

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIENCIAS EXATAS- ICE_x
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
Programa de Pós-graduação em Física

Mónica Esperanza Bolívar Guarín

**Estudo das propriedades estruturais e magnéticas em
compostos multiferroicos do tipo $Yb_{1-x}Tb_xMnO_3$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1)**

Belo Horizonte – MG

Outubro de 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIENCIAS EXATAS- ICEx
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
Programa de Pós-graduação em Física

**Estudo das propriedades estruturais e magnéticas em
compostos multiferroicos do tipo $Yb_{1-x}Tb_xMnO_3$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1)**

Mónica Esperanza Bolívar Guarín

Trabalho de tese apresentado ao Programa da Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Minas Gerais como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Doutora em Física.

Orientador: Dr. Nivaldo Lúcio Speziali

Belo Horizonte – MG
Outubro de 2013

Agradecimentos

Antes de comenzar los agradecimientos quería decir que son muchas pruebas grandes las que nos pone la vida. A veces creemos que para llegar a cumplir nuestros deseos, anhelos o sueños, debemos estar sometidos a pasar por mucho dolor y sacrificio, llegando al final, al esperado cumplimiento del objetivo. Yo creo que la experiencia de estudiar y terminar la formación académica además de enseñar a madurar, te debe mostrar cómo valorar los sentimientos más simples. Pienso que el camino al sueño, debe estar cargado de pequeñas satisfacciones que justifiquen cada paso, sino fuera así, no tendría sentido luchar para cumplir.

Agradezco a las personas que con su apoyo y su ánimo constante hicieron que nunca dejara de luchar. Agradezco a quienes me apoyaron incansablemente, me escucharon reclamar en momentos difíciles y de debilidad. Agradezco el apoyo continuo, constante, inevitable e incomparable. Les agradezco a ellos que son mi familia y mi ejemplo, y porque creen más en mí que yo misma. Papi, Mami, Lili y Mona muchas gracias por toda una vida juntos.

Gostaria de agradecer ao Prof. Nivaldo Speziali por se decidir encarar este desafio; sei que para ele, de início, assumir esta orientação não era um compromisso *a priori*. Também soube desde o momento que cheguei ao Brasil, e antes, a grande de pessoa que ele é, e o grande sentido humano que tem. Por isso insisti, e não desisti de trabalhar com ele e até hoje de querer continuar fazendo-o. Agradeço tudo o que ele fez, tanto academicamente quanto pessoalmente. É difícil sentir um país estrangeiro como a própria casa, mas, ele me fez sentir assim. *Infinitas gracias.*

Agradeço a todas as pessoas que conheci nestes quatro anos e mais um pouco, aos colegas do **LabCri**, ao Alexandre pela ajuda com tudo que tem a ver com o Rigaku e a difração, aos meninos do **LabCri** que deram uma força todos os dias.

Ao Prof. Roberto Moreira pelo acesso ao seu laboratório de preparação de amostras. Ao Prof. André Ferlauto por permitir a utilização do forno, ao pessoal do laboratório de nanomateriais, ao Serginho e ao Samuel pelos minutos de café compartilhados. A todo o pessoal administrativo do Departamento de Física pela gentileza. À Shirley da biblioteca pela amabilidade e pelos dias nos que precisei falar.

Ao professor Miguel Novak, da UFRJ, agradeço muito pela paciência e as discussões no fascinante tema do magnetismo e, particularmente dos multiferroicos. À professora Maria Vaz da UFF pela força quando a falta de coragem chegava.

Agradeço também os amigos (Aleja, o Wan, Marcela, a Vivi, o Alex, a Débora.....) que fiz, que ficaram lá em lugares do passado e do presente, os que ainda estão perto, e os que não. As cervejas, os passeios, as comidas e as lembranças para sempre.

Agradeço à Pós-graduação da Física da UFMG, a todos os professores que foram parte da direção desde o 2009 até hoje. Ao programa PEC-PG da CAPES pela bolsa. Ao governo Brasileiro pelos convênios com meu país, Colômbia. Agradeço aos professores que ministraram as aulas que assisti e outros com quem compartilhei minha passagem pelo Departamento de Física de distintas maneiras. Agradeço também ao meu país, pequeno e grande.

Quería agradecer a Luis por la compañía, por los consejos y el cariño; por cargarme cuando me caí y por aparecer en mi vida.

Finalmente, todo se lo agradezco a Él.

Resumo

Os compostos multiferroicos do tipo perovskita $RMnO_3$ apresentam características estruturais, magnéticas e elétricas com fortes correlações que fazem com que estes tipos de materiais sejam foco de intensas pesquisas e abrem campo à aplicação destas novas propriedades na indústria tecnológica. Dois dos exemplos mais importantes do fenômeno multiferróico nas manganitas são os compostos $TbMnO_3$ e $YbMnO_3$. No caso do $TbMnO_3$, modificações no ordenamento estrutural causam alterações magnéticas que levam a uma polarização elétrica em temperaturas abaixo de ~ 27 K. Já para a manganita $YbMnO_3$, os ordenamentos magnético e elétrico acontecem independentemente um do outro, sendo que o ordenamento antiferromagnético aparece em $T \sim 90$ K enquanto que a ferroeletricidade é observada em temperaturas altas, acima de 1000 K. Na presente tese procurou-se investigar as correlações entre os comportamentos magnéticos e as estruturas cristalinas, a fim de se entender o papel da estrutura nos acoplamentos apresentados neste tipo de materiais.

Foram produzidas manganitas policristalinas do tipo $Yb_{1-x}Tb_xMnO_3$ com $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75; e 1$ por meio do processo de reação de estado sólido. Os compostos foram estudados utilizando difração de raios X com fonte Cu-K α em temperatura ambiente. As estruturas cristalinas foram analisadas usando-se refinamento de Rietveld. O $TbMnO_3$ cristalizou na fase ortorrômbica com grupo de espaço $Pnma$, enquanto que a manganita $YbMnO_3$ apresentou fase hexagonal $P6_3cm$; tais resultados já eram esperados de acordo com a literatura. No composto $Yb_{0,75}Tb_{0,25}MnO_3$ foi observada uma fase única hexagonal, com mesmo grupo de espaço do $YbMnO_3$. Já nos compostos com substituições $x = 0,50$ e $0,75$ se constatou coexistência das fases dos manganatos puros. O refinamento Rietveld permitiu modelar a ocupação dos sítios dos íons terras raras (Yb^{3+} e Tb^{3+}) na fase hexagonal. A obtenção do conjunto de distâncias e ângulos de ligação permitiu quantificar as deformações e inclinações dos poliedros de coordenação, MnO_6 e MnO_5 .

Medidas de magnetização em função da temperatura, $M(T)$, nos modos ZFC e FC e, de magnetização em função de campo magnético externo $M(H)$ – ciclos de histerese – foram feitas usando um magnetômetro SQUID. Para medidas de $M(T)$ as temperaturas variaram de 4 K até temperatura ambiente. Nas concentrações $x = 0$ e 1 encontraram-se comportamentos similares aos reportados na literatura. No $TbMnO_3$ foi observada uma transição antiferromagnética dos íons Tb^{3+} , além de manifestações de metamagnetismo e

ferromagnetismo fraco. Para o $YbMnO_3$ se veem sinais de frustração magnética associada à rede triangular dos íons Mn^{3+} e de ferromagnetismo fraco, ocasionado pela interação Dzyaloshinskii-Moriya que reorienta os spins (*spin-canting*) na rede triangular. Na concentração $x = 0,25$ se observou comportamento muito próximo ao visto em $YbMnO_3$. Diferentes efeitos se notaram nas concentrações $x = 0,50$ e $0,75$, onde algumas características sugeriram um comportamento similar ao de vidro de spin. Particularmente, nestes últimos compostos foi vista uma competição das manifestações magnéticas.

Para todos os compostos foram realizadas medidas de difração com fonte síncrotron, tanto em temperatura ambiente quanto em baixas temperaturas. Entretanto, alguns problemas na coleta não permitiram obter dados boa qualidade para serem refinados, exceto para o composto puro com $x=0$. Nesse caso, variações nos parâmetros de rede e nas posições atômicas em função da temperatura permitiram propor algumas relações qualitativas entre distorções estruturais e magnetismo. Para poder tirar conclusões quantitativas em todos os compostos, são necessários estudos estruturais mais detalhados em baixas temperaturas, ou seja, melhores medidas devem ser realizadas.

Abstract

Multiferroic perovskites of the $RMnO_3$ type present a strong coupling between structural, magnetic and electrical properties. As a consequence, this type of materials has been focus of intensive research works stimulated by the possible technological applications. $TbMnO_3$ and $YbMnO_3$ are two of the most important examples of these multiferroic manganites. $TbMnO_3$ presents electric polarization bellow 27 K that is induced by magnetic reordering that is in turn coupled to structural changes. In contrast to $TbMnO_3$ magnetic and electrical ordering occur independently in $YbMnO_3$ and, in this compound antiferromagnetic ordering appears at around 90 K while ferroelectricity is observed only at high temperatures, up to 1000 K. The main goal in this work is to investigate the correlations between magnetic ordering and crystallographic structure in order a better understanding of the role of structure in the observed magnetic properties.

Polycrystalline manganites of $Yb_{1-x}Tb_xMnO_3$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75,$ and 1) were synthesized by using the solid state reaction process. The room temperature structure of these compounds was studied by X-ray diffraction employing a $Cu-K\alpha$ source. The Rietveld refinement method was employed in the structural analysis process. The obtained results indicated a crystallization in an orthorhombic phase with space group $Pnma$ for $TbMnO_3$, whereas, for the $YbMnO_3$ manganite presented a hexagonal phase $P6_3cm$; both are in agreement with previously published works. A single hexagonal structure phase $P6_3cm$, was observed for $Yb_{0.75}Tb_{0.25}MnO_3$. In the case of the $x = 0.50$ and 0.75 compounds the coexistence of both hexagonal and orthorhombic phases was evidenced. Rietveld refinement made it possible to model the rare-earth sites occupancy (Tb^{3+} and Yb^{3+}) in the hexagonal phase. The determination of bond distances and angles enabled to quantify the distortions and tilting of the MnO_6 and MnO_5 coordination polyhedra.

The DC magnetization measurements in ZFC and FC modes, as well hysteresis loops were performed using SQUID magnetometer from 4 K up to room temperature. The results obtained for concentrations $x = 0$ and 1 are in good agreement with previously reported literature works. $TbMnO_3$ presented an antiferromagnetic phase transition, associated with the Tb^{3+} ions, as well as metamagnetism and weak ferromagnetism effects. For $YbMnO_3$ it was seen indications of magnetic frustration associated with triangular lattice of Mn^{3+} ions as well as weak ferromagnetism, caused the Dyzaloshinski-Moriya interaction that produces spin

canting on the triangular lattice. The $x = 0.25$ compound behaves like $YbMnO_3$. Differently, in concentrations $x = 0.50$ and 0.75 some characteristics that suggest a possible spin glass behavior were noted. Particularly, in these last two compounds it was seen a competition between magnetic orderings.

In all compounds, low and room temperature X-ray diffraction measurements have been performed using synchrotron radiation. Nevertheless, some experimental issues and limitations in data collection did not allow to obtain good quality data to be refined, except for the manganite with $x=0$. In such case it was possible to propose some qualitative relations between structural distortions and magnetic properties based on the observed lattice and atomic position variations. In order to obtain quantitative conclusions more detailed, structural studies at low temperature are necessary and, consequently, better experiments must be performed.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. CONCEITOS FUNDAMENTAIS E PROPRIEDADES DE COMPOSTOS $RMnO_3$	5
2.1 Perovskitas e suas propriedades	5
2.1.1 Estrutura ideal de uma Perovskita	5
2.1.2 Distorções nas Perovskitas	7
2.1.3 Manganitas e suas propriedades	9
2.1.4 Estrutura eletrônica	10
2.1.5 Efeito Jahn-Teller	11
2.1.6 Manganitas $RMnO_3$	12
2.2 Magnetismo	14
2.2.1 Conceitos fundamentais	15
2.2.2 Teoria clássica do paramagnetismo	18
2.2.3 Abordagem quântica	19
2.2.4 Ordenamentos magnéticos	22
2.3 Multiferroicos	25
2.3.1 Ferromagnetismo vs ferroeletricidade	26
2.3.2 Efeito magnetoelétrico	28
2.3.3 Classificação dos multiferroicos	30
2.3.3.1 Multiferroicos tipo I	31
2.3.3.2 Multiferroicos tipo II	32
2.3.4 Aplicações tecnológicas	33
2.3.5 Referências bibliográficas	34
3. PRODUÇÃO DE AMOSTRAS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS DE CARACTERIZAÇÃO	36
3.1 Produção de amostras	36
3.2 Condições experimentais da difração	38
3.3 Magnetização de amostra em “bulk”	39
3.3.1 Magnetômetro SQUID	39
3.3.2 Especificações das medidas de magnetização	41
3.4 Análise com o método de Rietveld	41
3.5 Descrição dos parâmetros do refinamento	43
3.6 Processo do método de Rietveld e parâmetros de qualidade	46
Apêndice 3 – Difração de materiais policristalinos e lei de Bragg	49
3.7 Referências bibliográficas	52

4. RESULTADOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X	53
4.1 Medidas com difração do <i>LabCri</i>	53
4.1.1 Análise da estabilidade dos compostos $TbMnO_3$ e $YbMnO_3$	53
4.1.2 Análise da estabilidade de $Yb_{1-x}Tb_xMnO_3$ ($x = 0,25; 0,50$ e $0,75$)	55
4.1.3 Análise estrutural do $YbMnO_3$	57
4.1.4 Análise estrutural do $TbMnO_3$	63
4.1.5 Análise estrutural do $Yb_{1-x}Tb_xMnO_3$ ($x = 0,25; 0,50$ e $0,75$)	67
4.1.5.1 Formulação para os parâmetros de ocupação	69
4.2 Resultados de difração de raios X com fonte síncrotron	75
4.2.1 Análise estrutural do $YbMnO_3$	75
4.2.2 Análise da estrutura do $TbMnO_3$	81
4.2.3 Análise da estrutura dos compostos $Yb_{1-x}Tb_xMnO_3$ ($x = 0,25; 0,50$ e $0,75$)	85
4.2.4 Distâncias e ângulos de ligação em baixas temperaturas	89
Apêndice 4 – Modelo de ligação de valência BVM (Bond Valence Method)	91
4.3 Referências bibliográficas	93
5. RESULTADOS DE MAGNETIZAÇÃO	94
5.1 Análise da magnetização no $TbMnO_3$	94
5.1.1 Análise da magnetização em função da temperatura	95
5.1.2 Análise da magnetização em função do campo aplicado	100
5.2 Análise da magnetização no $YbMnO_3$	102
5.2.1 Análise da magnetização em função da temperatura	102
5.2.2 Análise da magnetização em função do campo aplicado	108
5.3 Resultados da magnetização nos compostos $Yb_{1-x}Tb_xMnO_3$ ($x = 0,25; 0,50$ e $0,75$)	109
5.3.1 Análise da magnetização do $Yb_{0,75}Tb_{0,25}MnO_3$	110
5.3.2 Análise da magnetização do $Yb_{0,50}Tb_{0,50}MnO_3$	114
5.3.3 Análise da magnetização do $Yb_{0,25}Tb_{0,75}MnO_3$	118
5.4 Comentários finais	120
5.5 Referências bibliográficas	122
6. CONCLUSÕES	124

1. Introdução

Os óxidos de metais de transição e lantanídeos são materiais atraentes do ponto de vista funcional devido a exibirem um amplo conjunto de propriedades. Supercondutividade, ferroeletricidade e ferromagnetismo são apenas umas das propriedades mais importantes que caracterizam os óxidos tipo $RMnO_3$ da família das perovskitas. Os acoplamentos entre propriedades elétricas, magnéticas, estruturais entre outras, pode dar origem a novas aplicações. Talvez um dos exemplos mais conhecidos seja o acoplamento entre condutividade e ordem magnética. Este impulsionou o desenvolvimento da física fundamental, criando-se novas áreas, como a spintrônica.

A partir da descoberta dos fenômenos de ferroeletricidade e supercondutividade, considerou-se que o magnetismo tinha uma relação estreita com eles. Reconhecidos estudos mostraram que esta relação existe; aliás, há alguns sistemas magnéticos que podem criar supercondutividade ou ferroeletricidade, e também existem materiais ferroelétricos que podem induzir algum tipo de ordem magnética (Mathur, *et al.*, 1998; Fox, *et al.*, 1977).

No século XIX, com as equações de Maxwell, se demonstrou que existia uma relação entre eletricidade e magnetismo. Contudo, estas duas propriedades por muitos anos na física do estado sólido foram consideradas de maneira isolada; cargas elétricas dos íons e elétrons foram univocamente responsáveis pelas propriedades elétricas e os spins dos átomos foram univocamente responsáveis pelas propriedades magnéticas. Em 1894, Pierre Curie introduziu a possibilidade de um acoplamento intrínseco entre propriedades magnéticas e elétricas baseando-se em argumentos de simetria. Posteriormente Debye estabeleceu de maneira conceitual o acoplamento magnetoelétrico. Já em 1959, Landau e Lifshitz, afirmaram que o acoplamento linear entre ordens elétricas e magnéticas pode existir para determinadas classes de simetria. Mais tarde, Dzyaloshinskii previu este tipo de acoplamento, baseado em teorias fenomenológicas. E logo depois esta predição foi observada por Astrov em 1960 (Fiebig, 2005; Khomskii, 2009, Spaldin, *et al.*, 2010). Esta história marcou o nascimento do chamado efeito magnetoelétrico. Mas, os efeitos de correlação entre as propriedades elétricas e magnéticas dependem significativamente da estrutura dos compostos e, recentemente, esta matéria é objeto de um grande número de pesquisas.

O acoplamento entre propriedades ferroelétricas e ferromagnéticas recebeu um interesse particular depois de se identificarem materiais com coexistência dos ordenamentos

ferromagnético e ferroelétrico, mesmo na ausência de campos externos. O termo multiferroico foi proposto por Schmid para definir esta classe de materiais (Schimid, 1994). É importante salientar que a definição inicial incluiu o ordenamento ferroelástico, que designa a presença de deformação espontânea na ausência de tensão mecânica. Contudo, a tendência atual é de excluir a ferroelasticidade e admitir outros tipos de ordenamentos magnéticos (antiferromagnético, ferrimagnético, entre outros) dentro do conceito de multiferróico.

Os estudos destes materiais estiveram estagnados até começos de 2000 quando surgiram novas pesquisas nessa área que, desde então, têm estado em constante crescimento (Hill, 2000). Os avanços nas técnicas de crescimento e caracterização em escalas atômicas e nanométricas permitiram produzir materiais magnéticos modernos que revelam uma atraente gama de fenômenos e facilitam o controle de fases e interações magnetoelétricas.

A ciência e tecnologia de materiais estão sofrendo um renascimento, impulsionado pela necessidade de compreender os novos fenômenos e pela demanda da indústria por materiais qualificados e mais eficientes. O motor inicial das perspectivas tecnológicas foi a manipulação e controle do ferromagnetismo via campo elétrico. Este efeito abriu as portas a novos tipos de dispositivos que utilizam os graus de liberdade magnéticos e elétricos para realizar as operações básicas, e causou um grande impacto em áreas como armazenamento industrial de informação (Gajek, *et al.*, 2007; Kreisel & Kenselman, 2009). Sensores e transdutores são aplicações diretas e bastante conhecidas. Já no campo da spintrônica os graus de liberdade magnéticos e elétricos acoplam-se fortemente de maneira que os efeitos do spin permitem controlar as propriedades de transporte dos sólidos (Zutic, *et al.*, 2004).

O desafio para a ciência dos materiais é identificar mecanismos que forneçam acoplamentos mais fortes e, polarização e magnetização com valores altos em temperatura ambiente e em baixo campo elétrico, ou magnético. Outras pesquisas recentes se concentram em compósitos – materiais constituídos de dois ou mais compostos – em pó ou filmes, em que cada componente tem uma fase ferroelétrica, ou magnética ou não magnética. Já foi observado que este tipo de compósitos aumenta a resposta do acoplamento magnetoelétrico o qual pode aparecer em temperaturas próximas à temperatura ambiente. Tem-se no $PbTiO_3-CoFe_2O_4$ um exemplo importante deste tipo de fenômeno (Murakami, *et al.*, 2005). Pesquisas feitas em compostos do tipo $R_{1-x}Y_xMnO_3$ ($R=Eu, Gd$) têm contribuído para esclarecer os acoplamentos elétricos e magnéticos; alguns estudos mostram alterações na magnitude da

polarização elétrica para algumas composições, além da indução de efeitos magnéticos e elétricos no composto não magnético $YMnO_3$ (Moreira, *et al.*, 2010).

Os materiais e estruturas a serem estudados no presente trabalho foram escolhidos porque as suas propriedades permitem criar ligações entre as propriedades cristalográficas e as propriedades físicas, principalmente as magnéticas. Tomaram-se dois materiais do grupo das manganitas de terra rara $RMnO_3$, cada um corresponde a um dos tipos de multiferroicos. Substituições do cátion terra rara foram realizadas de modo a produzir compostos intermediários $Yb_{1-x}Tb_xMnO_3$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1). Os dois materiais puros são interessantes porque a estrutura cristalina e as interações magnéticas têm diferenças muito grandes. Além disso, nos compostos com substituições do íon Tb^{3+} foram observados efeitos magnéticos variados que têm relações importantes com a estrutura cristalina e suas mudanças.

A disposição geral da tese consiste de três partes. Um primeiro capítulo estabelece os fundamentos físicos e conceitos fundamentais das propriedades estruturais, elétricas, e magnéticas características nos compostos a tratar. No capítulo a seguir se apresenta uma descrição detalhada dos métodos de produção e das caracterizações, as condições experimentais de medidas, bem como a descrição do programa utilizado na análise estrutural das amostras. Finalmente, os capítulos 4 e 5 estão dedicados a expor os principais resultados das caracterizações, discussões e correlações entre as técnicas aplicadas.

Referencias bibliográficas

Fiebig, M. (2005) *J. Phys. D* **38**, R133-R152.

Fox D.L. & Scott J.F. (1977). *J. Phys. C*. **10**, L329-L331.

Gajek M., Bibes, M., Fusil, S., Bouzehouane, K., Founçuberta, J., Barthélémy, A. & Fert, A. (2007). *Nature Mater.* **6**, 296-302.

Hill, N. A. (2000) *J. Phys. Chem. B* **104**, 6694-6709.

Khomskii, D. (2009) *Physics* **2**, 20.

Kreisel, J. & Kenzelmann, M. (2009). *EPN*, **40**, 17-20.

Mathur N. D., Grosche, F.M., Julian, S.R., Walker, I.R., Freye, D.M., Haselwimmer, R.K.W. & Lonzarich, G.G. (1998). *Nature*, **394**, 39-43.

- Murakami, M., Chang, K.-S., Aronova, M.A., Lin, C.-L., Ming, H.Y., Hattrick Simpers, J., Wutting, M., Takeuchi, I., Gao, C., Hu, B., Loflanf, S.E., Knauss, L.A. & Bendersky, L.A. (2005). *App. Phys. Lett.* **87**, 1129011-1129013.
- Moreira, J. A., Almeida, A., Ferreira, W.S., Araújo, J.E., Chaves, M.R., Kreisel, J., Vilela, S.M.F. & Tavares, P.B. (2010) *Phys. Rev. B* **81**, 0544471-05444712.
- Schmid, H. (1994) *Ferroelectrics*, **162**, 317-338.
- Spaldin, N.A., Cheong, S-W. & Ramesh, R. (2010). *Phys. Today*, **63**, 38-43.
- Zutic, I., Fabian, J. & Sarma S.D. (2004). *Rev. Mod. Phys.* **76**, 323-410.

2. Conceitos fundamentais e propriedades de compostos $RMnO_3$

2.1 Perovskitas e suas propriedades

A família das perovskitas é, provavelmente, uma das famílias de óxidos melhor estudadas. Os trabalhos pioneiros em estrutura cristalina foram realizados por Goldschmidt em 1920 e se constituíram como guias na produção de novos materiais. As primeiras pesquisas feitas em compostos desta família revelaram interessantes propriedades. Por exemplo, os estudos experimentais e teóricos realizados no $BaTiO_3$ estabeleceram os fundamentos da ferroeletricidade (Megaw, 1945). Outro fenômeno da mesma relevância foi a descoberta da supercondutividade de alta temperatura crítica, reportada em 1986 por Alex Müller e Georg Bednorz do laboratório de pesquisas da IBM. Eles trabalharam com diferentes óxidos metálicos do tipo perovskita, em particular estudaram um composto de lantânio, bário, cobre e oxigênio, e descobriram sinais de supercondutividade em temperaturas em torno de 35 K, sendo o maior valor em que se observou o fenômeno até aquela época (Bednorz & Müller, 1986). Posteriormente foi feita a substituição do íon lantânio pelo cátion ítrio e, como resultado, se observou um aumento na temperatura crítica que alcançou 92 K. Esta série de eventos realimentou o interesse nas pesquisas em perovskitas e estimulou pesquisas tecnológicas.

2.1.1 Estrutura ideal de uma perovskita

A família das perovskitas abrange um conjunto grande de compostos com fórmula geral do tipo AMX_3 onde os elementos A e M são elementos tipicamente metálicos, e X é não metálico sendo que elementos como O , Br ou F podem ocupar este sítio. As perovskitas possuem a estrutura cristalina da perovskita mineral $CaTiO_3$, a saber, estrutura, cúbica com grupo de espaço $Pm\bar{3}m$. O elemento metálico A possui o maior tamanho dentro da estrutura e está cercado por doze átomos X em um ambiente dodecaedricamente coordenado. O elemento M é octaedricamente coordenado por seis elementos X que, por sua vez, são coordenados por dois átomos de M e quatro de A . As posições de Wickoff para a referida simetria são dadas na tabela 2.1.

Tabela 2.1 Posições atômicas do grupo de espaço $Pm\bar{3}m$.

Sítio atômico	Símbolo Wickoff	Coordenadas
A	$1a$	$(0,0,0)$
M	$1b$	$(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$
X	$3c$	$(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$ $(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$ $(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$

Pode-se considerar que há duas maneiras de visualizar a estrutura de uma perovskita ideal (figuras 2.1a e 2.1b). A descrição mais típica considera a estrutura cúbica como um arranjo tridimensional de octaedros MX_6 que compartilham seus vértices como mostrado na figura 2.1(a). Nesta disposição, o elemento A se encontra no centro de um cubo constituído por oito unidades octaédricas de vértices compartilhados. Outra opção é visualizar a estrutura como um arranjo compartilhado dos elementos A e X em um empacotamento cúbico-compacto, em que se colocam os elementos M nos interstícios octaédricos como se observa na figura 2.1(b).

A quantidade de compostos que pertencem à família das perovskitas é grande por causa da variedade de elementos que ocupam os sítios A e M . O número desses elementos pode aumentar quando se consideram substituições em um ou nos dois sítios. Em consequência, algumas outras propriedades elétricas, magnéticas, óticas e catalíticas passaram a ser alvo de pesquisas bem como as transições estruturais associadas. As aplicações tecnológicas vão de capacitores, sensores micro-ondas, passando por imãs e sensores supercondutores até memórias magnéticas, válvulas de spin e spintrônica (Bhalla, *et al.*, 2000).

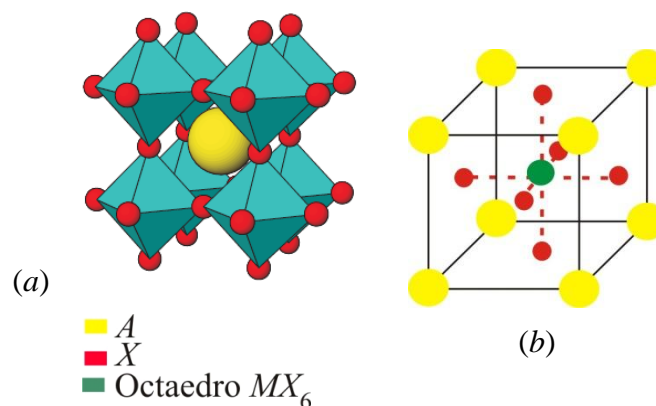


Figura 2.1 Estrutura cúbica ideal: (a) arranjo tridimensional de octaedros MX_6 ligados pelos oxigênios, (b) arranjo cúbico compacto AX_3 .

2.1.2 Distorções nas Perovskitas

Embora a estrutura ideal de perovskita seja cúbica, a maioria dos compostos deste tipo sofrem algumas modificações estruturais. De fato, existem mais perovskitas distorcidas do que cúbicas; inclusive o próprio CaTiO_3 (perovskita mineral) tem uma maior tendência a cristalizar no sistema ortorrômbico. Os sistemas: cúbico, tetragonal, ortorrômbico, monoclinico e triclinico são exemplos de cristalização nas perovskitas (Woodward, 1997).

As deformações da rede ideal nas perovskitas foram inicialmente calculadas por meio de fatores geométricos. Estes cálculos utilizaram a discordância entre os tamanhos dos elementos A e M , para se estimar a estabilidade na estrutura da perovskita (AMO_3). Considerando que os átomos se unem como esferas rígidas tocando-se uma à outra, Goldschmidt propôs um fator de estabilidade t_G , conhecido também como fator de tolerância (Goldschmidt, 1926) e foi definido em função dos raios iônicos, como

$$t_G = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_M + R_X)}, \quad (2.1)$$

onde R_A , R_M e R_X são os raios iônicos dos elementos A , M e X , respectivamente. Geometricamente para uma perovskita ideal o fator de tolerância proporciona uma medida da eficiência do elemento A para se ajustar ao espaço 12-vezes coordenado dentro da rede de octaedros. De outra forma ele indica o quanto os elementos A e M podem se deslocar de modo que a estrutura cúbica ideal seja preservada. Em geral o valor, $t = 1$, corresponde ao valor ideal, como nos casos de SrTiO_3 ou KFeF_3 . Alguns relatos estabeleceram relações entre o valor de t e uma possível estrutura de cristalização; por exemplo, Müller (2006) determinou que quando $0,89 < t < 1$ se apresenta a estrutura cúbica, enquanto quando $0,8 < t < 0,89$ aparecem distorções da cúbica ideal. Não obstante, Yakel (1955) reportou outra classificação segundo a qual na faixa de t entre 0,8 e 0,9 a estrutura é ortorrômbica, para $0,9 < t < 0,97$ a cristalização se dá como cúbica, e para $0,97 < t < 1,02$ é tetragonal.

È importante salientar que quando na expressão 2.1 o valor de t é maior do que um, o elemento A é maior do que o M ; para estes casos foi observado e concluído que a cristalização mais estável aconteceria em uma estrutura hexagonal (Glazer, 1972). Em vista de que a classificação das estruturas de acordo com o fator de tolerância não é tão uniformizada e, como o cálculo do valor de t depende dos valores dos raios iônicos que, por sua vez, dependem da coordenação do íon, o fator de tolerância é apenas uma estimativa aproximada.

Outra maneira de classificar as distorções está relacionada aos mecanismos que as produzem. Os mecanismos mais comuns nas perovskitas são: deslocamento catiônico, distorção octaédrica e inclinação dos octaedros (Glazer, 1975). Os dois primeiros mecanismos são produzidos pelas instabilidades do íon metálico dentro do octaedro. O mecanismo do deslocamento catiônico está diretamente ligado com a ferroeletricidade; materiais como o $BaTiO_3$ apresentam mudanças na posição do cátion sem modificar os parâmetros de rede, pelo que o tratamento do fenômeno resulta ser um pouco mais simples. Em contraste, a distorção octaédrica é observada em perovskitas que sofrem distorção de Jahn-Teller (ver seção 2.1.5): dependendo da ionização e do tipo do elemento M são produzidos alongamentos ou encurtamentos nas ligações do octaedro.

Alguns parâmetros geométricos relacionados diretamente com a distorção causada pelo efeito Jahn-Teller podem ser descritos a partir de expressões que dependem das distâncias de ligação entre os elementos X , e o metal central, M . O “parâmetro de distorção Δ ” é utilizado com muita frequência, para quantificar o grau de distorção relativa de um poliedro de coordenação MX_N com distância média $\langle d \rangle$ e é definido como:

$$\Delta = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \left\{ \frac{d_n - \langle d \rangle}{\langle d \rangle} \right\}^2, \quad (2.2)$$

onde d_n é a distância entre o n -ésimo X e o metal M do poliedro. Esta expressão é comumente utilizada para calcular distorções em octaedros MX_6 . Não obstante, ela pode ser estendida para outros poliedros, por exemplo, do tipo MX_5 (Rodríguez-Carvajal *et al.*, 1998).

O último mecanismo de causa de distorção a se considerar é a inclinação dos octaedros. Esse é um dos mecanismos de deformação mais comuns e complexos, tendo uma forte influência sobre os parâmetros de rede. O mecanismo acontece quando os octaedros rígidos se inclinam preservando a conectividade nos vértices compartilhados da rede tridimensional. Quando um octaedro em uma estrutura perovskita se inclinar (ou girar) de uma forma específica, os octaedros vizinhos se inclinarão conjuntamente e a estrutura mudará, diminuindo a simetria da estrutura inicial, figuras 2.2(a) e 2.2(b).

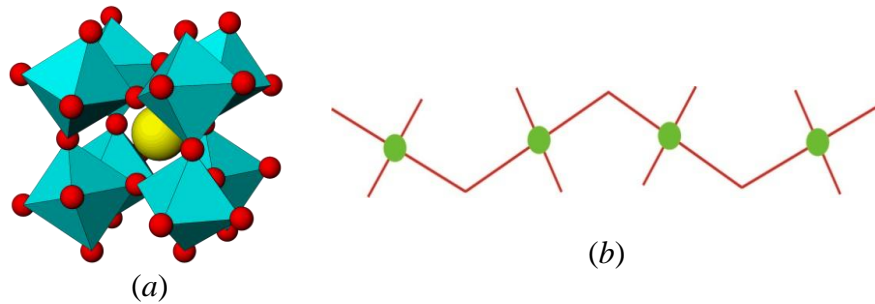


Figura 2.2 (a) Inclinação dos octaedros MX_6 na estrutura cúbica ideal, (b) Inclinação do octaedro em relação a um eixo normal ao plano do papel.

Glazer (1972) desenvolveu uma notação padrão para analisar as inclinações dos octaedros e fez uma descrição de todas as possíveis combinações das inclinações octaédricas. A inclinação é descrita em relação a três eixos cartesianos que coincidem com os três eixos da célula unitária cúbica ideal, e utiliza dois parâmetros para descrever as rotações; um deles é relativo à magnitude e o outro à fase. Na atualidade, o trabalho de Glazer continua sendo referência para as análises das distorções de estruturas, junto com alguns outros fatores quantificadores de distorção (Lufaso & Woodward, 2004).

2.1.3 Manganitas e suas propriedades

Jonker e van Santen em 1950 apresentaram o primeiro artigo que reportou resultados de pesquisa em manganitas (Jonker & van Santen, 1950). Fizeram substituições em amostras policristalinas de $La_xB_{1-x}MnO_3$, onde B é um dos elementos Ca , Sr ou Ba . O termo “manganita” foi utilizado pela primeira vez neste artigo para fazer referência a materiais que possuem manganês trivalente, bem como àqueles que possuem manganês com valência quatro. Os autores observaram que as manganitas se cristalizaram em estruturas do tipo perovskita. Além disto, e como resultado principal, foram vistos comportamentos ferromagnéticos nestes compostos; a transição ferromagnética foi vista para uma amostra com substituição diferente de zero ($x \neq 0$), ao mesmo tempo, se observou um aumento considerável na condutividade elétrica. A mudança de um estado isolante para um estado metálico e ferromagnético é uma das características mais significativas destes materiais.

Os trabalhos experimentais sobre manganitas aceleraram-se na década dos 90, logo depois da observação do efeito de magnetorresistência colossal (CMR) nestes materiais. Estudos realizados em filmes finos de $La-Ca-Mn-O$ reportaram grandes quedas na resistividade (Jin, *et al.*, 1994), para este composto em condições específicas de composição e produção. Observou-se um efeito magnetorresistivo significativo em ~ 77 K e sob um campo magnético

aplicado de 5 T como se observa na figura 2.3. O fenômeno já tinha sido observado, e o fato da resistividade elétrica mudar significativamente com o campo aplicado foi recentemente aproveitado para uma grande variedade de aplicações tecnológicas (Prinz, 1998).

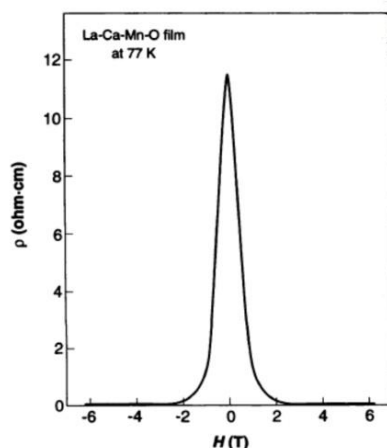


Figura 2.3 Resistividade vs campo magnético no filme *La-Ca-Mn-O* em 77 K (Jin, *et al.*, 1994).

É relevante destacar que a descoberta da MRC em manganitas foi precedida da descoberta da supercondutividade de alta temperatura crítica nos óxidos de cobre (Cupratos). Apesar das diferenças entre tais fenômenos existem algumas semelhanças importantes nos resultados observados, por exemplo: *i*) os dois efeitos se apresentaram em óxidos com substituições, *ii*) a transição de isolante para metálico foi observada nos dois sistemas e *iii*) os compostos de partida são antiferromagnetos (*LaCuO₄* e *LaMnO₃*). É claro que há diferenças profundas entre estes compostos, mas esta descoberta e posteriores estudos em cupratos de alta temperatura crítica foram fatores muito benéficos para progredir na compreensão das manganitas. É também importante notar que a descoberta do efeito CMR se tornou possível com o uso de filmes finos de alta qualidade, cuja produção foi baseada em um método desenvolvido para supercondutores de alta temperatura (von Helmholt, *et al.*, 1993).

2.1.4 Estrutura eletrônica

As manganitas *AMnO₃* possuem uma estrutura do tipo perovskita cúbica onde os íons manganês estão localizados nas esquinas do cubo, enquanto o elemento A fica no centro da célula unitária como foi ilustrado na figura 2.1. Dentro da rede o íon manganês Mn^{3+} , com distribuição eletrônica $[Ar]3d^4$, fica localizado no meio de um campo octaédrico gerado pelos seis oxigênios ligantes (*MnO₆*). Os orbitais degenerados do elemento *Mn* se desdobram devido ao campo cristalino em: dois orbitais degenerados e_g (d_z^2 , $d_x^2-d_y^2$) de energia maior e

três orbitais degenerados t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}) de menor energia. O íon manganês Mn^{3+} possui quatro elétrons nos orbitais d , sendo que cada um dos orbitais t_{2g} recebe um elétron, enquanto e_g acomoda o elétron restante. De acordo à regra de Hund, os elétrons t_{2g} , ficam fixos nessa região, sendo estes chamados de elétrons de caroço ou elétrons localizados ($S = 3/2$), entretanto, o elétron remanescente é livre para se movimentar no cristal e se conhece como elétron itinerante. Este elétron cumpre um importante papel nas propriedades de condução, bem como é determinante na definição da ordem magnética do composto.

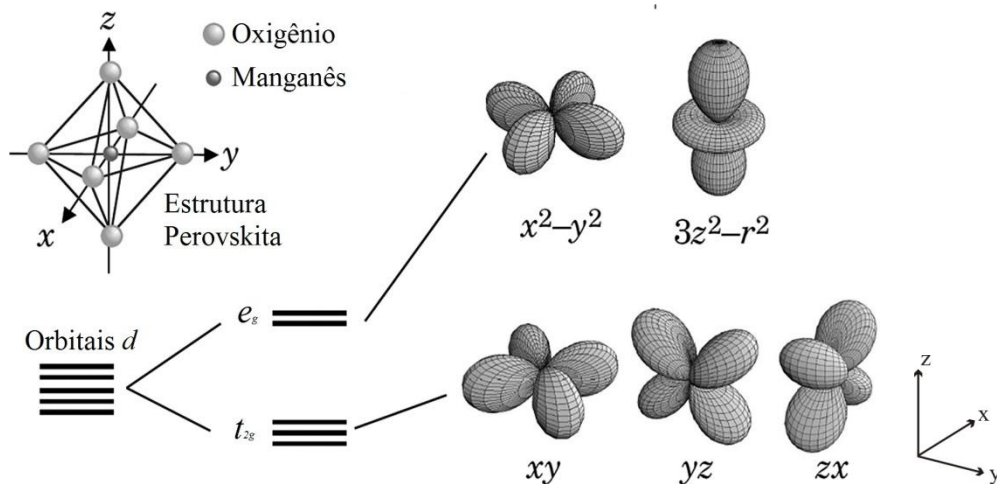


Figura 2.4 Desdobramento dos orbitais d em um campo octaédrico (Hwang, *et al.*, 2012).

2.1.5 Efeito Jahn-Teller

Alem das degenerescências parciais dos orbitais d (e_g e t_{2g}), criadas pelo desdobramento do campo cristalino, outras degenerescências podem ser quebradas pelos movimentos dos íons na rede. É assim que os íons O^{2-} que circundam o Mn^{3+} podem ajustar levemente suas posições criando uma assimetria entre as diferentes direções e, portanto, remove-se a degenerescência. Esta quebra da degenerescência devido à interação rede-orbital é conhecida como efeito de Jahn-Teller. O teorema de Jahn-Teller estabelece que uma molécula não linear, com estrutura eletrônica em que os orbitais se encontram degenerados, será instável, existindo outra opção estrutural que abaixa a simetria, logo remove a degenerescência e consequentemente abaixa a energia da molécula (Jahn & Teller, 1937).

Existem muitos graus de liberdade (modos de vibração) nos movimentos dos íons oxigênio e manganês dentro do octaedro. Destes modos vibracionais somente dois são relevantes, os chamados Q_2 e Q_3 , para quebrar o dubleto e_g , isto é produzir uma distorção Jahn-Teller. A distorção Q_3 é tetragonal e se produz ora pelos alongamentos simultâneos das

ligações na direção z , ora pelos encurtamentos simultâneos nas mesmas ligações. Nas manganitas, uma distorção frequentemente observada é a distorção planar Q_2 ; nesta distorção uma das diagonais, formada por um par de íons opostos de oxigênio, se desloca para fora enquanto o outro par se desloca para dentro (Kanamori, 1960).

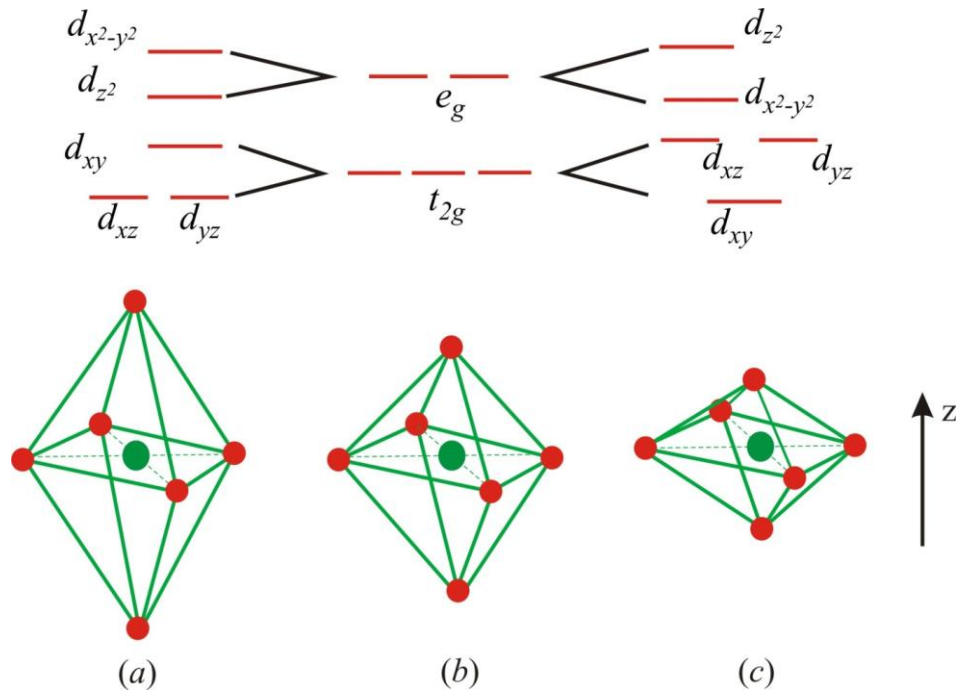


Figura 2.5 Distorção Jahn-Teller Q_3 nos orbitais d . (a) Distorção produzida por alongamento das ligações $Mn-O$ no eixo z , (b) campo cristalino octaédrico e, (c) distorção por encurtamento no eixo z .

2.1.6 Manganitas $RMnO_3$

Os compostos do tipo $RMnO_3$ onde R é uma terra rara (lantanídeos incluindo-se os íons ítrio e escândio) são manganitas com estruturas cristalinas distorcidas. Estruturalmente, estas manganitas se dividem de acordo ao raio iônico podendo apresentar estruturas ortorrômbica ou hexagonal. Para raios iônicos grandes, como: La , Ce , Pr , Nd , Sm , Eu , Gd , Tb e Dy , a cristalização ocorre em uma estrutura ortorrômbica (Yakel, 1955) Estes compostos têm sido amplamente estudados pois apresentam propriedades como ferroeletricidade, magnetorresistência colossal, entre outras. Da mesma forma que na estrutura perovskita ideal, ver figura 2.1(b), o cátion manganês está octaédricamente coordenado pelos ligantes oxigênio, sendo que estes poliedros formam uma rede tridimensional. O grupo de espaço ortorrômbico comum nestes compostos é o $Pnma$. Na tabela 2.2 se exibem as posições de Wickoff para este grupo.

Tabela 2.2 Posições atômicas do grupo de espaço $Pnma$.

Sítio atômico	Símbolo Wickoff	Coordenadas
R	$4c$	$(x, 1/4, z)$
Mn	$4b$	$(0, 1/2, 0)$
$O1$	$4c$	$(x, 1/4, z)$
$O2$	$8d$	(x, y, z)

Compostos contendo os lantanídeos de raio iônico menor, Ho , Er , Tm , Yb e Lu cristalizam na estrutura hexagonal com grupo de espaço $P6_3cm$ (Yakel, 1963). Para esta fase, os íons Mn^{3+} estão coordenados por cinco átomos de oxigênio formando uma bipirâmide trigonal. A estrutura pode ser vista como uma composição de bipirâmides trigonais (MnO_5) ligadas aos oxigênios equatoriais dos vértices, que por sua vez formam uma estrutura triangular no plano basal. Os oxigênios dos ápices fecham os planos de empacotamento que estão separados por planos de íons R^{3+} . O arranjo é mostrado nas figuras 2.6(a) e 2.6(b) e as posições de Wickoff do grupo de espaço $P6_3cm$ estão descritas na tabela 2.3.

Tabela 2.3 Posições atômicas do grupo de espaço $P6_3cm$.

Sítio atômico	Símbolo Wickoff	Coordenadas
$R1$	$2a$	$(0, 0, z)$
$R2$	$4b$	$(1/3, 2/3, z)$
Mn	$6c$	$(x, 0, z)$
$O1$	$6c$	$(x, 0, z)$
$O2$	$6c$	$(x, 0, z)$
$O3$	$2a$	$(0, 0, z)$
$O4$	$4b$	$(1/3, 2/3, z)$

Perovskitas como $BiMnO_3$ (Spaldin, *et al.*, 1999) e $BiFeO_3$ (Wang, *et al.*, 2003) são amplamente estudadas devido a resultados que revelaram a existência simultânea de ordenamentos magnéticos e elétricos, fenômeno conhecido como **multiferroicidade**; algumas manganitas tanto hexagonais quanto ortorrômbicas apresentam esta propriedade. A fase hexagonal nos $RMnO_3$, particularmente o $YMnO_3$, despertou grande interesse pelas aplicações como dispositivo de memória não volátil e portas ferroelétricas, incentivando a síntese de outras manganitas do mesmo tipo. Posteriormente o composto $TbMnO_3$ mostrou um

fenômeno de acoplamento entre ordenamentos magnéticos e elétricos tão forte que a ferroeletricidade teve que ser reconsiderada, devido a que ela teria origem nos ordenamentos magnéticos (Kimura, *et al.*, 2003). Atualmente manganitas do tipo $RMnO_3$, constituem um foco de intensos estudos e pesquisas devido aos fortes acoplamentos magnético-elétricos e as potenciais aplicações, bem como o desenvolvimento de teorias que justificam a coexistência dos fenômenos.

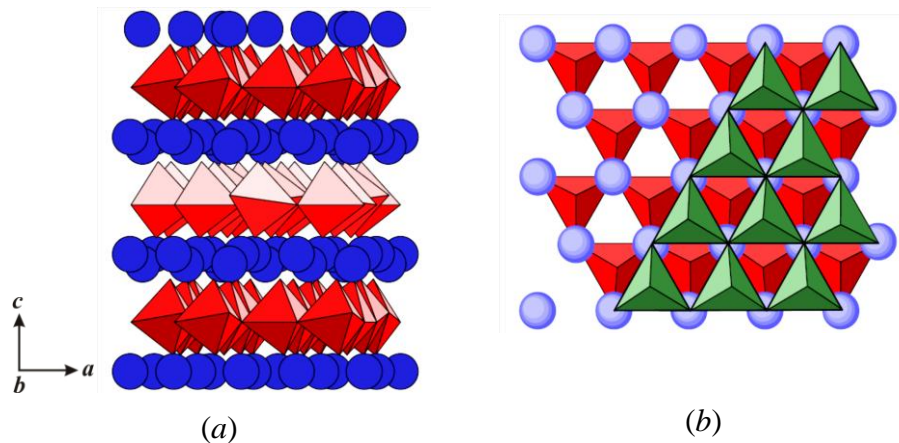


Figura 2.6 Estrutura cristalina do $RMnO_3$. As bipirâmides trigonais estão representadas pelos pentaedros MnO_5 e os círculos azuis representam os íons R^{3+} . (a) Vista ao longo do eixo c , em que se vê a natureza bidimensional da estrutura, camadas intercaladas de íons R^{3+} e poliedros. (b) Vista de plano basal.

2.2 Magnetismo

A magnetita (Fe_3O_4) foi o primeiro material magnético conhecido e utilizado pelo homem. Nos compostos de ferro como este se observou uma interessante atração por outros materiais que se tornou uma das propriedades mais estudadas e, por muito tempo foi fonte de grandes aplicações. Os primeiros estudos desenvolvidos para entender os efeitos magnéticos foram realizados pelo inglês William Gilbert e publicados no seu livro “*De Magnete*”, em 1600. As evidências experimentais com ímãs formaram uma ideia sobre o campo magnético da terra e esclareceram as superstições que rodearam ao magnetismo até essa época.

Uma série de eventos veio para mudar a visão do magnetismo: a lei de Faraday, que usou pela primeira vez o termo de campo magnético, as equações de Maxwell, que formularam matematicamente observações e fundamentaram a eletrodinâmica, e aportes de outros grandes cientistas conduziram a demonstrar a forte relação entre magnetismo e eletricidade, até chegar nas teorias modernas da mecânica quântica que mudaram a visão clássica do fenômeno magnético. A seguir serão apresentados de uma forma compacta alguns dos conceitos

introdutórios do magnetismo, as teorias que se utilizarão no trabalho, e serão descritos singelamente os tipos de ordenamentos magnéticos mais comuns.

2.2.1 *Conceitos fundamentais*

De acordo com Ampère, um ímã é equivalente a uma corrente elétrica circulante. Portanto, o momento magnético pode ser representado mediante uma espira infinitesimal de corrente. Se a área do anel é A e a corrente que circula este for I , então, o momento magnético \mathbf{m} é definido como:

$$\mathbf{m} = I \mathbf{A} \quad (2.3)$$

A direção do momento magnético é normal ao plano da espira de corrente, podendo ser paralelo ou antiparalelo ao momento angular, associado à carga que se move na espira¹.

Os átomos em um material podem ter momento magnético intrínseco, portanto a magnetização, \mathbf{M} , que é uma propriedade do material e depende do momento magnético individual dos seus átomos ou moléculas, e da interação entre eles, é definida, então, como o momento magnético total por unidade de volume,

$$\mathbf{M} = \frac{\sum_i \mathbf{m}_i}{V}. \quad (2.4)$$

Nesta expressão V é o volume, e \mathbf{M} é medido em emu/cm³.

Quando um campo magnético \mathbf{H} é aplicado a um material, a resposta é chamada de indução magnética \mathbf{B} e a relação entre estas duas grandezas depende do material. Em um meio linear, isotrópico e homogêneo, \mathbf{B} é simplesmente uma função linear de \mathbf{H} . Além disto, em um material magnético a relação deve levar em conta a magnetização do sistema, pelo que a expressão para este caso é (sistema *cgs*)

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M}, \quad (2.5)$$

em que \mathbf{B} é medido em Gauss (G), e \mathbf{H} em Oersted (Oe).

O vetor \mathbf{M} relaciona-se estritamente com as propriedades magnéticas do material e supõe-se que ele expresse a resposta linear do meio relativo à aplicação do campo \mathbf{H} . O espaço livre é

¹ É possível considerar o momento magnético como o equivalente das cargas elétricas, sendo formado por dois monopólos de carga magnética oposta, de intensidade p , separados uma distância l ; em concordância com o modelo da espira esta distância tem a mesma direção do vetor $|\mathbf{dA}|$ (Cullity & Graham, 2009). Apesar de ainda não ser verificada a existência dos monopólos magnéticos, o conceito é muito útil.

um caso particular da relação (2.5); nele não há matéria, não existe magnetização, então, a expressão se torna uma relação mais direta, ou seja, $\mathbf{B} = \mathbf{H}$.

Em um meio linear, homogêneo e isotrópico, define-se $\mathbf{M} = \chi\mathbf{H}$ em que χ é uma grandeza sem dimensão, tanto no *SI* quanto no *cgs*, e denomina-se susceptibilidade magnética; ela dá conta da resposta de um material ao campo magnético aplicado. Substituindo esta expressão na equação (2.5), obtém-se

$$\mathbf{B} = (1 + 4\pi\chi)\mathbf{H} = \mu\mathbf{H}, \quad (2.6)$$

onde μ é denominada permeabilidade magnética do meio. É importante observar que a permeabilidade e susceptibilidade estão relacionadas por $\mu = (1 + 4\pi\chi)$.

Os quocientes entre magnetização ou indução magnética e campo aplicado são quantidades que caracterizam os materiais magnéticos. A seguir se definem de maneira simples

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \text{ emu/cm}^3 \text{ Oe} \quad (2.7)$$

$$\mu = \frac{B}{H} \text{ Gauss/Oe} \quad (2.8)$$

Qualquer material pode ser classificado conforme o valor da susceptibilidade e da permeabilidade, como se resume na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 Classificação magnética de materiais segundo as grandezas χ e μ .

<i>Material</i>	<i>Susceptibilidade</i>	<i>Permeabilidade</i>	<i>Característica</i>
Vácuo	0	1	Sem matéria.
Diamagnético	Pequena e negativa	pouco menor que 1	Magnetização opõe-se ao campo
Paramagnético	Pequena e positiva	pouco maior que 1	
Antiferromagnético	Pequena e positiva	pouco maior que 1	Magnetização nula pelo alinhamento antiparalelo
Ferromagnético e ferrimagnético	Grande e positiva	Grande e positiva	As duas grandezas são funções de \mathbf{H}

Quando o material não é linear, nem isotrópico ou homogêneo, as relações entre magnetização, ou indução, com campo magnético deixam de ser lineares para se tornar mais complexas. Por exemplo, a susceptibilidade em materiais ferromagnéticos não é mais uma grandeza escalar, é uma propriedade representada por um tensor. Em vista disto é necessário

utilizar expressões diferenciais que generalizam os comportamentos entre magnetização e campo. A susceptibilidade reflete as simetrias cristalinas do material; por exemplo, em cristais cúbicos, o tensor susceptibilidade magnética é reduzido a um escalar.

A resposta não linear da magnetização a um campo magnético aplicado é uma característica típica dos materiais ferro ou ferrimagnéticos. Qualquer material ferromagnético ou ferrimagnético é composto de pequenas regiões chamadas de domínios magnéticos, nas quais todos os momentos magnéticos se alinham na mesma direção gerando um momento magnético total para cada domínio, mas fazendo-se a soma sobre todos os domínios o momento total fica próximo de zero e se diz que a amostra se encontra desmagnetizada. O processo de magnetização envolve mudanças na estrutura dos domínios e na direção da magnetização de cada um. Na figura 2.7 se ilustra o ciclo de histerese, que representa o comportamento da \mathbf{M} (ou \mathbf{B}) em função do campo aplicado \mathbf{H} . O efeito da histerese aparece quando a indução, ou a magnetização, responde de maneira retardada ao campo aplicado, e é explicado aproximadamente por meio dos movimentos das paredes dos domínios, por presença de impurezas e/ou defeitos.

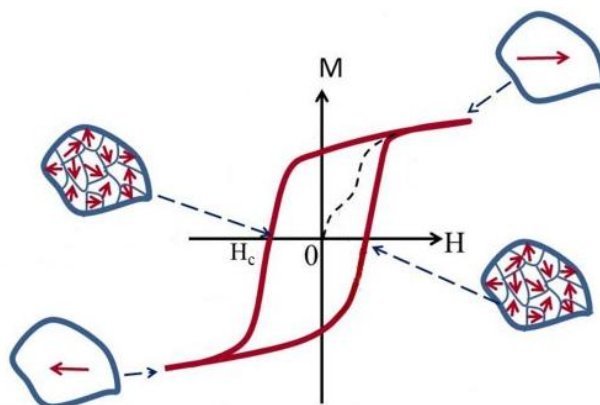


Figura 2.7 Ciclo de histerese típico de ferromagnetos e, domínios magnéticos durante ciclo.

No ciclo de histerese, o material parte de um estado não magnetizado até chegar a um estado de saturação, em que $M = M_s =$ magnetização de saturação. Quando na saturação, o campo magnético é revertido, e ao passar pelo campo (\mathbf{H}) zero o sistema chega a um estado de magnetização residual ou remanente (\mathbf{M}_r). Continuando o processo de reversão, aquele campo negativo necessário para conseguir um estado de polarização zero se conhece como campo coercitivo, \mathbf{H}_c . O campo oposto é mantido até chegar uma saturação com orientação oposta ao estado de saturação inicial. Para fechar o ciclo de histerese se aplica uma segunda reversão no campo, aumentando-o até atingir a saturação inicial. A remanência e o campo

coercitivo são grandezas importantes que caracterizam os materiais magnéticos e aparecem evidentes no ciclo de histerese.

2.2.2 Teoria clássica do paramagnetismo

Em 1895, Pierre Curie mediu e reportou as primeiras medidas de susceptibilidade feitas em um grande número de compostos para faixas amplas de temperatura (Cullity, 2009). Ele propôs que a susceptibilidade seria independente da temperatura para materiais diamagnéticos, e variava inversamente com a temperatura em paramagnéticos, conforme a expressão

$$\chi = \frac{C}{T}. \quad (2.9)$$

Esta função é conhecida como a *lei de Curie*, onde C é a *constante de Curie*. Posteriormente, Langevin desenvolveu uma teoria simples, cujos fundamentos propõem que as partículas individuais que contribuem para o momento magnético (átomos ou moléculas) não interagem umas com outras; no entanto, respondem apenas ao campo magnético aplicado e à temperatura. Sem entrar em detalhes do procedimento, a magnetização é dada pela expressão,

$$M = Nm \left[\coth \left(\frac{mH}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{mH} \right] = Nm L(\alpha), \quad (2.10)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, m é o momento magnético, H representa a magnitude do campo aplicado, $\alpha = mH/k_B T$, e $L(\alpha) = \coth(\alpha) - 1/\alpha$ é chamada *função de Langevin*. Expandida em série de Taylor a função fica

$$L(\alpha) = \frac{\alpha}{3} + \frac{\alpha^3}{45} + \dots \quad (2.11)$$

Para campos magnéticos fortes, ou $mH \gg k_B T$, a magnetização tende a Nm . E para temperaturas altas, ou baixos campos ($mH \ll k_B T$), a magnetização tende a $Nm^2 H / 3k_B T$, por consequência, a susceptibilidade pode ser reescrita da forma

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{Nm^2}{3k_B T} = \frac{C}{T}, \quad (2.12)$$

expressão que corresponde à lei de Curie, onde $C = Nm^2 / 3k_B$ é um valor constante.

Muitos paramagnéticos não obedecem totalmente à lei de Curie, devido a que nela as interações entre os momentos magnéticos são desprezíveis. Consequência disto, uma forma

mais geral da susceptibilidade em função da temperatura foi encontrada na lei de Curie-Weiss; que permite corrigir algumas das falências vistas, e é dada pela expressão

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}, \quad (2.13)$$

Os materiais que seguem esta lei têm um ordenamento espontâneo ferromagnético ou antiferromagnético abaixo de uma temperatura crítica: temperatura de Curie T_C (Spaldin, 2011).

Na teoria fenomenológica de Weiss se postula a existência de uma interação entre os momentos localizados, chamada de campo molecular. A intensidade deste campo é diretamente proporcional à magnetização $\mathbf{H}_m = \gamma \mathbf{M}$, donde γ é chamado de constante de campo molecular. Portanto, o campo total que age sobre o material é $\mathbf{H}_t = \mathbf{H} + \mathbf{H}_m$ e a susceptibilidade toma a forma de Curie-Weiss.

Quando $T = \theta$ há uma divergência na susceptibilidade que corresponde com uma transição a uma fase magnética ordenada. Um valor positivo de θ sugere que o campo molecular age na mesma direção do campo aplicado, e tende a alinhar os momentos paralelos um com outros e com o campo magnético, como acontece em um material ferromagnético. Se pelo contrário o valor de θ for negativo, o campo molecular fica em oposição ao campo externo e faz diminuir a susceptibilidade, logo a tendência é de alinhar os momentos antiparalelamente, caso visto em um material antiferromagnético.

A teoria de Langevin e lei de Curie-Weiss produzem descrições clássicas suficientemente aproximadas para a maioria de materiais paramagnéticos, pelo que utilizar este formalismo é usual e, dá uma ideia geral do tipo de ordenamento magnético do material.

2.2.3 Abordagem quântica

As principais definições do magnetismo clássico são modificadas pela mecânica quântica. Em consequência o formalismo da *lei de Curie* sofre modificações, principalmente se são consideradas as orientações do momento dipolar magnético como discretas, efeito da quantização espacial. A magnetização total fica escrita da seguinte forma

$$M = NgJ\mu_B \left[\frac{2J+1}{2j} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{\alpha}{2J}\right) \right], \quad (2.14)$$

$$M = NgJ\mu_B B_J(\alpha). \quad (2.15)$$

onde $B_J(\alpha)$ é a função de Brillouin que, no limite $J \rightarrow \infty$, toma a forma da função de Langevin. Expandindo em série de Taylor, e tomando apenas o primeiro termo da série, a expressão da susceptibilidade é dada por

$$\chi = \frac{Ng^2 J(J+1)\mu_B^2}{3k_B T} = \frac{C}{T}. \quad (2.16)$$

A forma é mantida como no caso clássico, embora a constante de Curie seja diferente,

$$C = \frac{Ng^2 J(J+1)\mu_B^2}{3k_B} = \frac{Nm_{eff}^2}{3k_B}, \quad (2.17)$$

para este caso $m_{eff} = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B$ e, é conhecido como o número efetivo de magnétons de Bohr. Esta quantidade pode ser obtida experimentalmente a partir do gráfico de χ em função da temperatura.

O magnetismo tem uma relação próxima com o momento angular das partículas elementares, de maneira que a teoria quântica do magnetismo está intimamente relacionada à quantização do momento angular. Os elétrons são a fonte principal do momento magnético nos sólidos; assim sendo, o momento angular total deve-se ao spin e ao momento angular orbital dos elétrons de camadas eletrônicas parcialmente preenchidas.

O momento eletrônico angular está associado ao movimento orbital de um elétron ao redor do núcleo e é conhecido como o momento angular orbital. Então, para este caso, a magnitude da contribuição orbital ao momento magnético é dada pela expressão

$$|m_L| = \frac{e\hbar}{2m} \sqrt{l(l+1)}, \quad (2.18)$$

e sua componente-z é

$$\mu_{Lz} = \frac{e\hbar}{2m} m_l. \quad (2.19)$$

Nas expressões (2.18) e (2.19) l e m_l são os números quânticos orbital e magnético do estado orbital eletrônico². A constante $\mu_B = e\hbar/2m$, onde e é a carga do elétron, \hbar a constante de Planck e m a massa do elétron, é denominada de magneton de Bohr e nas equações se observa que os momentos magnéticos estão quantizados em unidade de μ_B . O momento magnético associado ao momento magnético orbital para um elétron é

$$\mathbf{m}_L = -\mu_B m_l, \quad (2.20)$$

De modo análogo ao momento orbital, o momento angular de spin também contribui ao momento de dipolo magnético do elétron,

$$\mathbf{m}_S = -g_S \mu_B m_S, \quad (2.21)$$

onde $g_S \approx 2,002$ é o fator giromagnético. A componente-z da contribuição do spin ao momento magnético eletrônico é dada por

$$|m_S| = g_S \mu_B m_S, \quad (2.22)$$

o número quântico m_S descreve a componente do spin ao longo de uma direção particular. Para um elétron m_S toma apenas dois valores $\pm 1/2$.

No esquema de Russell-Saunders³ valem as regras de Hund, estas regras derivam da configuração de mínima energia para os elétrons em uma camada eletrônica parcialmente preenchida. Assim, no estado fundamental os spins dos elétrons individuais adicionam-se vetorialmente de modo a maximizar o spin total. Da mesma forma a soma dos momentos angulares orbitais individuais deve maximizar o momento angular orbital total. Portanto, para determinar o momento magnético angular total de um átomo com muitos elétrons é necessário somar o momento orbital angular de todos os elétrons para obter o momento orbital total, e somar os momentos angular de spin para obter o momento total de spin. Então, o momento angular (\mathbf{J}) total vem da soma vetorial das componentes de momento total de spin (\mathbf{S}) e total orbital (\mathbf{L}), a magnitude do momento atômico angular total $|\mathbf{J}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar$ e a projeção sobre

² l é a magnitude do momento angular do movimento orbital e pode tomar valores inteiros 1, 2, 3, ..., $n-1$. Para um valor dado o momento angular é $\sqrt{l(l+1)}\hbar$. A projeção do momento angular ao longo de qualquer orientação e é escolhida ao longo do campo aplicado. Em dependência do valor de l , o número m_l toma valores entre $l, l-1, \dots, 0, \dots, -l+1, -l$, e a componente do momento angular orbital ao longo da direção do campo é m_l .

³ Para átomos leves, o acoplamento spin-órbita é fraco, resulta mais forte o acoplamento entre momentos angulares orbitais individuais e spins individuais. Portanto, a forma de calcular o momento angular total é somar e o momento total de spin e orbital.

a direção do campo magnético $m_j \hbar$. Consequentemente, o momento magnético total é dado por

$$\mathbf{m} = -g\mu_B m_J, \quad (2.23)$$

donde o valor de g_J é chamado o fator de Landé, e é dado por

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (2.24)$$

Para spin puro, i.e, $J = S$, o fator de Landé recai na razão giromagnética, $g_J = g_S$.

2.2.4 Ordenamentos magnéticos

O princípio de exclusão de Pauli estabelece que dois elétrons de um mesmo átomo não podem ter os mesmos números quânticos, ou seja, que a probabilidade de encontrar dois elétrons com igual orientação de spin no mesmo estado é zero, mas, spins opostos podem ser achados no mesmo estado. De maneira que a separação média entre elétrons será maior para spins paralelos do que para antiparalelos e, a energia de repulsão intereletrônica é menor para spins paralelos que para antiparalelos. Este efeito é conhecido como interação de troca direta.

Os ordenamentos magnéticos em um material ocorrem devido às interações entre os momentos magnéticos. As interações entre spins vizinhos \mathbf{S}_i e \mathbf{S}_j podem ser descritas pelo modelo de Heisenberg, utilizando o hamiltoniano

$$\mathcal{H} = -\sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (2.25)$$

o termo J_{ij} é a integral de troca direta e descreve a natureza da interação entre \mathbf{S}_i e \mathbf{S}_j . Se todos os J_{ij} forem positivos, os spins vizinhos favorecem um alinhamento paralelo e a interação será **ferromagnética** (FM). Nos materiais ferromagnéticos, os momentos magnéticos atômicos se alinham paralelamente de modo a produzir uma magnetização espontânea e macroscópica. O ordenamento ferromagnético é estabelecido abaixo de uma temperatura crítica T_C , também denominada temperatura de Curie. Se pelo contrário, os J_{ij} forem negativos se favorecerá um alinhamento antiparalelo entre os spins próximos e as interações serão **antiferromagnéticas** (AFM). O ordenamento antiferromagnético simples corresponde ao alinhamento antiparalelo de spins idênticos situados em sítios magneticamente vizinhos de uma rede cristalina. O arranjo mostrado na figura 2.8 simboliza a ordem antiferromagnética colinear.

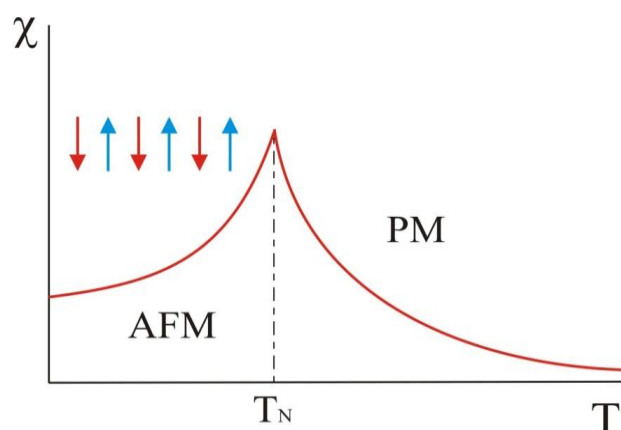


Figura 2.8 Forma geral da susceptibilidade contra temperatura para um antiferromagneto.

Um antiferromagneto colinear pode ser descrito como se formar duas redes ferromagnéticas idênticas e interpenetrantes, cujos spins apontam em sentidos opostos. A magnetização espontânea é globalmente nula. A susceptibilidade tende para zero em $T = 0$, conforme mostra a figura 2.8, e aumenta regularmente com a temperatura até T_N , que é denominada de temperatura de Néel. Em $T = T_N$ a susceptibilidade apresenta um pico que indica a ocorrência da transição de fase magnética. Acima de T_N , a susceptibilidade é descrita pela lei de Curie-Weiss (Equação 2.13).

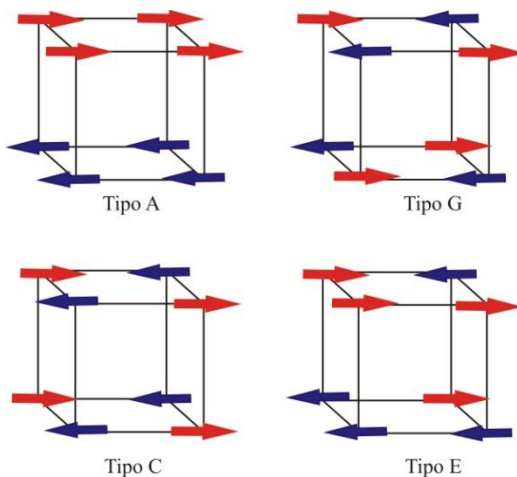


Figura 2.9 Ordenamentos antiferromagnéticos em $Ca_{1-x}La_xMnO_3$.

Em certos sistemas isolantes é observado o estabelecimento de uma ordem magnética, geralmente do tipo antiferromagnética. Nas estruturas cristalinas de tais compostos, os momentos magnéticos estão centrados nos cátions metálicos, que por sua vez estão separados espacialmente por ânions não-magnéticos como F ou O , entre outros. Nestes casos a interação responsável pelo ordenamento não pode ser descrita pelo mecanismo de troca direta. Pelo

contrário, na interação de supertroca, ou troca indireta, os ânions não-magnéticos intermediam o acoplamento entre os spins dos íons metálicos (Anderson, 1959; Kanamori, 1960).

Experimentos de difração de nêutrons em manganitas de cálcio substituídas com lantânio $Ca_{1-x}La_xMnO_3$ (Wolan, *et al.*, 1955), evidenciaram a existência de diversas formas de ordenamentos antiferromagnéticos abaixo da temperatura de transição T_N , gerados a partir dos diferentes arranjos de redes magnéticas, as quais produzem magnetização líquida nula na ausência de campo aplicado. Alguns exemplos são mostrados na figura 2.9 em que se tem uma sub-rede com spins apontando para a direita e outra com spins apontando para a esquerda. Se as sub-redes não se opuserem equilibradamente, tal que exista uma magnetização líquida não nula, o sistema seria *ferrimagnético*.

Outra situação interessante aparece quando a estrutura magnética é uma onda senoidal de spin, na qual os spins apontam em uma direção, mas o tamanho do momento local varia periodicamente no espaço, sem inversão total, ou seja, a orientação varia de uma maneira suave e periódica ao longo do cristal. Pode-se definir uma onda de modulação, cujo comprimento poderá ser comensurável ou incomensurável em relação à rede cristalina. As estruturas magnéticas moduladas incomensuráveis tipo helicoidal e senoidal (Figura 2.10a e b), apresentam variação ao longo da direção de propagação com envoltentes harmônicas. A figura 2.10(b) ilustra uma onda de spin em que as setas representam a sua orientação e seu tamanho em cada sítio.

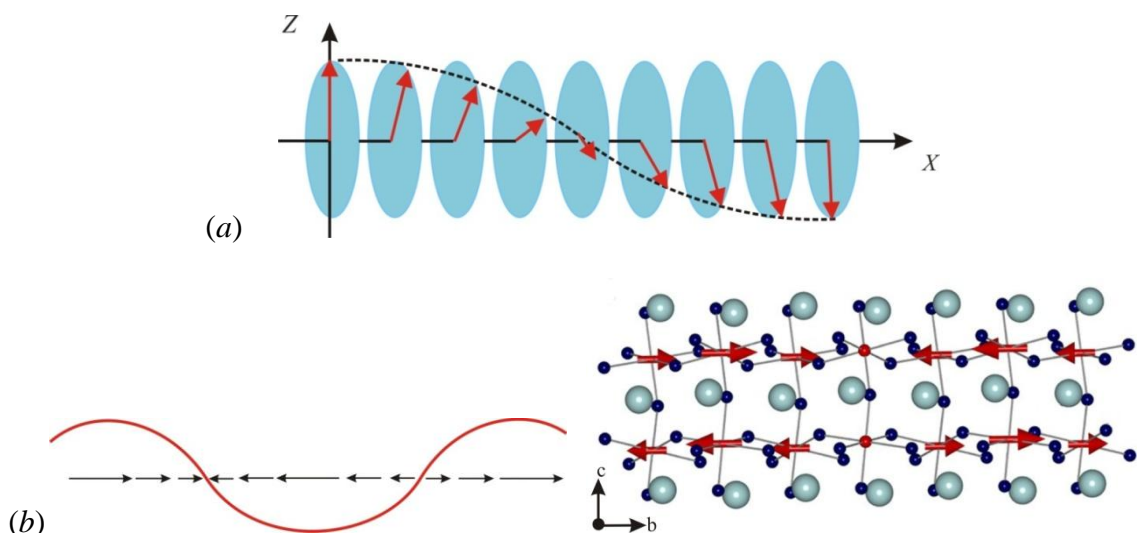


Figura 2.10 Ordenamento antiferromagnético (a) helicoidal e (b) representação senoidal no plano bc de uma onda de spin na manganita $TbMnO_3$.

2.3 Multiferroicos

O termo ferroico foi sugerido pela primeira vez por Aizu (Schimid, 1994) para descrever todos os tipos de cristais geminados nos quais um domínio, ou mais, da geminação pode mudar para outro estado equivalente pela aplicação de uma “força motriz” adequada. Esta “força” pode ser um campo magnético, um campo elétrico ou uma tensão mecânica.

Em princípio o termo multiferroico agrupa simultaneamente as três propriedades ferroicas primárias, a saber, a ferroelasticidade, a ferroeletricidade e o ferromagnetismo. Estes materiais poderiam ter uma magnetização espontânea que pode ser reorientada pela aplicação de um campo magnético, ou ter uma polarização elétrica espontânea que se altera com atuação de um campo elétrico ou ainda apresentar uma deformação espontânea que pode variar com uma tensão mecânica aplicada. Por simplicidade se chama de multiferróico a um material que apresente duas das três propriedades descritas anteriormente.

Dependendo da interação entre parâmetros da ordem elétrica, magnética e de deformação, podem-se observar os seguintes acoplamentos:

- * *magnetoelétrico* → indução de uma magnetização por meio de aplicação de um campo elétrico ou indução de uma polarização elétrica pela aplicação de um campo magnético no material;
- * *piezoelétrico* → relação entre deformação mecânica e campo elétrico aplicado, seguindo um comportamento linear;
- * *piezomagnético* → relação entre deformação mecânica e campo magnético aplicado, seguindo uma dependência linear;
- * *eletrostrição* → deformação mecânica associada ao campo elétrico aplicado, com dependência quadrática.
- * *magnetostricção* → deformação mecânica associada a uma função quadrática do campo magnético aplicado.

Os materiais multiferroicos que são ferroelétricos e ferromagnéticos são os mais interessantes devido à possibilidade de controlar diretamente cargas aplicando campos magnéticos ou de controlar spins aplicando campos elétricos, ou indiretamente via tensões mecânicas. Estes multiferroicos magnetoelétricos, além de apresentarem curvas típicas de histerese, polarização em função do campo elétrico ou de magnetização contra campo

magnético, também têm curvas que relacionam a dependência da magnetização com campo elétrico ou da polarização com campo magnético, como ilustrado nas figuras 2.11.

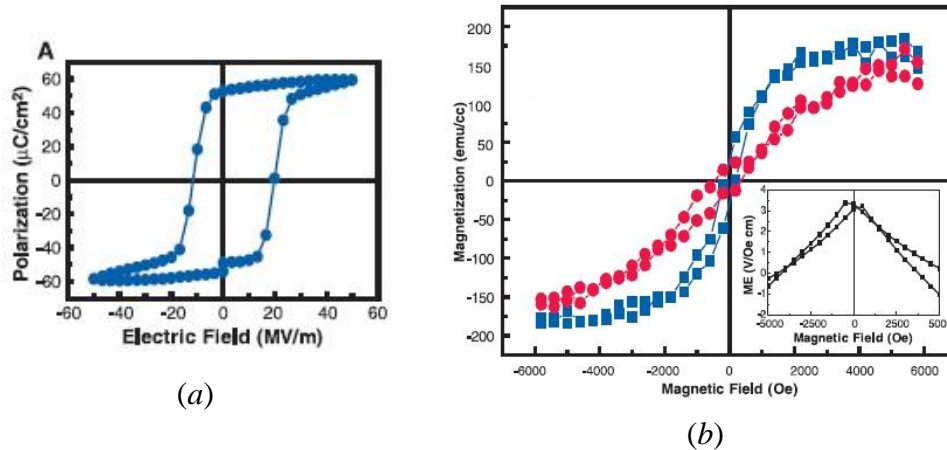


Figura 2.11 Curvas de histerese (a) elétrica e (b) magnética, em filmes finos de $BiFeO_3$. A curva azul corresponde a um filme de 200 nm e a curva vermelha a um filme de 100 nm. Na figura interna da parte (b) vê-se uma medida do efeito magnetoelétrico, ou seja, o coeficiente magneto-elétrico dE/dH em função do campo magnético aplicado H (Wang, *et al.*, 2003).

Nos óxidos de metais de transição raramente se apresentam as condições exigidas para que ferroeletricidade e ferromagnetismo coexistam em um único material, porque estas duas propriedades se acredita são mutuamente excludentes (Hill, 2000). Este fato têm gerado muitas controvérsias, e também, consequência disso, o conceito de multiferróico passou a ser simplificado. Atualmente admite-se que qualquer material que possua simultaneamente um estado polar e um ordenamento magnético de longo alcance, seja considerado como multiferróico.

2.3.1 Ferromagnetismo vs ferroeletricidade

Por definição, para um material ser multiferroico-magnetoelétrico, este deve ser simultaneamente ferromagnético e ferroelétrico. As propriedades intrínsecas que caracterizam os multiferroicos ficam restritas àquelas que são observadas em ferromagnéticos e ferroelétricos. Isto põe algumas limitações à existência do acoplamento magneto-elétrico bem como à produção de potenciais materiais. A seguir serão discutidos alguns dos pontos mais debatidos ao respeito.

- *Simetria* – Um requerimento primário para a existência de ferroeletricidade é uma distorção da estrutura cristalina, que remova o centro de inversão e permita a polarização elétrica. Dos 32 grupos de ponto cristalográficos, 21 são não-

centrosimétricos, portanto, admitem piezoeletricidade. Dentre eles, 10 são polares, e admitem uma polarização elétrica espontânea. Em contrapartida, existem 31 grupos de ponto magnéticos que admitem polarização magnética espontânea. Intersectando esses dois conjuntos resultam apenas a dez grupos de ponto: 1, 2, m , 3, $3m$, 4, $4mm$, $mm2$, 6, e $6mm$, ou seja, que os materiais que cristalizam nestes grupos poderiam ter ou polarização elétrica ou magnetização, ou as duas propriedades simultaneamente. Mas, acontece que a cristalização em qualquer um destes dez grupos não garante a obtenção das propriedades magnéticas e elétricas simultâneas.

- *Propriedades elétricas* – Por definição, um material ferroelétrico deve ser isolante, caso contrário um campo elétrico aplicado induziria uma corrente elétrica, o que produz um efeito dominante em relação à polarização. Já os materiais ferromagnéticos não precisam ter alguma propriedade elétrica específica, mas eles frequentemente são metais. Em ímãs feitos de *Fe*, *Co*, *Ni* e suas ligas, o ferromagnetismo tem sua origem na alta densidade de estados no nível de Fermi, que também resulta na eletropositividade ou caráter metálico. Tomando estas considerações, a contraposição das características elétricas e magnéticas também provoca escassez de materiais ferroelétricos e ferromagnéticos, já que não é possível a presença simultânea dos dois ordenamentos. Se incluir outros tipos de ordenamentos magnéticos, por exemplo, ferrimagnéticos, ímãs macios ou também materiais com ordenamentos antiferromagnéticos tipo “*canted*” (momento magnético líquido na direção da inclinação), a presença simultânea de ordens magnética e elétrica poderia se dar em um maior número de casos. Portanto, isto abriria uma possibilidade a incrementar a quantidade de materiais que possuem interação simultânea de efeitos elétricos e magnéticos.
- *Química: “Condição d^0 ”* – Na maioria dos óxidos ferroelétricos de tipo perovskita AMO_3 o elemento *M* possui uma carga formal de configuração eletrônica d^0 – não há elétrons na camada *d*. Nesses casos, é evidente que não haverá ordenamentos do tipo ferromagnético, ferrimagnético e nem antiferromagnético. Não obstante, tão logo essa camada *d* seja ocupada, há uma redução na tendência de que a estrutura gere uma distorção que produza ferroeletricidade e interação de troca acaba sendo mais relevante, pelo que materiais nesta situação ganham características magnéticas.

- *Distorções estruturais* – Particularmente, a ferroeletricidade em perovskitas é causada pela perda de centro de simetria na estrutura. No entanto, para cátions com ocupação do orbital d , a tendência a sofrer uma distorção Jahn-Teller é bem forte e é o efeito estrutural dominante. Esta distorção poderia ter um efeito na produção da ferroeletricidade, ainda mais fraco do que o deslocamento do átomo central M . Alguns exemplos relevantes deste efeito são conhecidos em manganitas do tipo $LaMnO_3$, onde o cátion Mn^{3+} tem uma configuração d^4 , ou no titanato de ítrio, $YTiO_3$, o qual possui um íon Ti^{3+} com configuração d^1 . Estes dois materiais sofrem distorção Jahn-Teller que alonga o eixo do octaedro paralelo ao eixo cristalográfico c (Mizokawa, 1999). Nenhum destes dois materiais é ferroelétrico.

A relevância da carga formal no elemento M é evidente, por exemplo, no $BaTiO_3$ no qual a ocupação dos elétrons $3d$ está mais próxima do d^1 do que o d^0 porque os oxigênio ligantes cedem densidade de carga. Um cátion d^1 deveria sofrer uma distorção de Jahn-Teller, mas não é observada e, assim, esta situação concorda com a estabelecida para carga formal d^0 .

Ainda não está claro se o fator dominante que produz redução da ferroeletricidade é a presença de densidade eletrônica na camada d ou a influência da polarização magnética de spin. No entanto, cálculos de primeiros princípios usando Teoria do Funcional Densidade (DFT) sugerem que a ocupação do orbital d , mais do que o magnetismo dos elétrons d , torna nula a tendência de sofrer uma distorção ferroelétrica (van Aken, *et al.*, 2004).

A condição d^0 nos materiais ferroelétricos estabelece que o deslocamento do elemento M em perovskitas é inibido se a carga formal não corresponde a uma configuração d^0 . Porém, esta regra pode se quebrar dando origem a ordenamentos magnéticos e elétricos simultâneos, se detalhes da química e da estrutura criam um potencial assimétrico de poço duplo apesar da ocupação d do cátion magnético (Hill, 2000; Khomskii, 2006).

2.3.2 *Efeito magnetoelétrico*

Em materiais multiferroicos, as interações dos parâmetros de ordem elétrica e magnética acoplam-se para produzir o efeito magnetoelétrico. A resposta magnetoelétrica de um material vem da produção de uma polarização elétrica \mathbf{P} em resposta à aplicação de um campo magnético \mathbf{H} , e/ou a geração de uma magnetização \mathbf{M} devido à aplicação de um campo elétrico \mathbf{E} .

Considerando o acoplamento direto, é possível descrevê-lo por meio da teoria de Landau escrevendo a energia livre F do sistema em termos do campo magnético aplicado ($H_i = i$ -ésima componente) e do campo elétrico aplicado ($E_i = i$ -ésima componente). A expansão da energia livre pode, então, ser expressa como:

$$F(E, H) = F_0 - P_i^S E_i - M_i^S H_i - \frac{1}{2} \varepsilon_o \varepsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_o \mu_{ij} M_i M_j - \alpha_{ij} E_i H_j - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k - \dots \quad (2.26)$$

O efeito magnetoelétrico pode ser facilmente estabelecido em termos de $P_j(H_j)$ ou de $M_j(E_j)$. Considerando-se \mathbf{H} e \mathbf{E} como as variáveis independentes, a energia livre pode ser escrita como $dF = P dE + M dH$. Diferenciando-se F em relação a E_i , obtém-se

$$P_i(E, H) = -\frac{\partial F}{\partial E_i} = P_i^S + \varepsilon_o \varepsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j - \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j H_k - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j - \dots \quad (2.27)$$

E diferenciando nas mesmas condições em relação a H_i temos:

$$M_i(E, H) = -\frac{\partial F}{\partial H_i} = M_i^S + \mu_o \mu_{ij} H_j + \alpha_{ij} E_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} E_j E_k - \dots \quad (2.28)$$

As grandezas P^S e M^S representam a polarização e a magnetização espontâneas respectivamente, ε é a permissividade elétrica, μ a permeabilidade magnética, e α é um tensor de segundo grau chamado tensor de susceptibilidade magnetoelétrica; este descreve o efeito magnetoelétrico linear, ou seja, o acoplamento que ocorre na indução da polarização por via de um campo magnético, ou na indução da magnetização pelo campo elétrico. Os termos β e γ , que representam tensores de terceiro grau, são coeficientes de acoplamento magnetoelétrico de ordem superior (Fiebig, 2005).

As primeiras observações do efeito magnetoelétrico causaram um importante interesse devido ao potencial tecnológico da correlação entre as propriedades magnéticas e elétricas. Depois de décadas de intensos trabalhos experimentais e teóricos dedicados à eletrodinâmica dos meios magnetoelétricos, revelaram-se limitações nas aplicações; pensar em fazer chaves (acionadores) era praticamente inútil, pois as magnitudes da polarização e magnetização induzidas eram consideravelmente pequenas.

Em 1968 alguns autores propuseram que o coeficiente magnetoelétrico α_{ij} de um material fosse restrito a sua susceptibilidade elétrica χ_{ii}^e e susceptibilidade magnética χ_{jj}^m (Brown, *et al.*, 1968), da forma:

$$\alpha_{ij} < \chi_{ii}^e \chi_{jj}^m \quad (2.29)$$

De acordo com esta equação, o efeito magnetoelétrico só poderia ser grande em materiais de resposta ferroelétrica e/ou ferromagnética alta. Assim, as principais fragilidades do efeito estavam relacionadas com o restrito número de compostos que mostrava o efeito, com a dificuldade para desenvolver aplicações úteis e com a natureza perturbativa dos mecanismos microscópicos que originavam o comportamento magnetoelétrico. Em vista disso, em meados dos anos 70 ocorreu a paralisação das atividades de pesquisa no campo.

Recentemente houve um ressurgimento dos estudos em multiferroicos, graças à descoberta de uma série de materiais que intensificam o acoplamento magnetoelétrico. Dentro desta gama de compostos estão $BiFeO_3$ (Wang, *et al.*, 2003), manganitas de lantanídeo do tipo $RMnO_3$ (Hill, 2000), RMn_2O_5 (Hur, *et al.*, 2004) e o $Ni_3V_2O_8$ (Lawes, *et al.*, 2005). Muitos destes materiais caracterizam-se pela presença de:

- i. Frustração magnética forte devida à concorrência das interações de troca;
- ii. Transições magnéticas com ordenamentos de spin não colineares
- iii. Quebra da simetria de inversão e conjuntamente induzem ferroeletricidade.

Este renascimento foi notavelmente propiciado pela evolução das técnicas de produção de monocristais e filmes finos de qualidade alta. É importante citar que a aplicação dos avanços nos métodos computacionais (*Ab initio*, pseudo-potencial, entre outros) tem contribuído para o desenho de novos materiais, bem como participado na consolidação dos fundamentos teóricos dos mecanismos que sustentam o efeito.

2.3.3 Classificação dos multiferroicos

A origem microscópica do magnetismo é idêntica na maioria de materiais, mas a situação se torna diferente nos ferroelétricos devido às distintas fontes do fenômeno. Os multiferroicos de acordo com o acoplamento entre as ordens magnética e elétrica e as fontes de ferroeletricidade, podem ser classificados em dois tipos (Khomskii, 2009), denominados *tipo I* e *tipo II*.

2.3.3.1 Multiferroicos tipo I

Os multiferroicos deste tipo são materiais que se definem como aqueles nos quais os fenômenos elétricos e magnéticos ocorrem de maneira independente, as origens de cada um são distintas e não apresentam relação que gere um acoplamento forte entre elas.

A temperatura de Curie, na transição ferroelétrica, geralmente é maior que a temperatura ambiente e por sua vez é maior que a temperatura da transição magnética. A polarização tem valores grandes, entre 10 e 100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Exemplos deste tipo de materiais são BiFeO_3 e YMnO_3 , e valores das grandezas correspondentes a eles podem ser vistos na tabela 2.5.

Tabela 2.5 Multiferroicos tipo I. Temperaturas de transição magnética T_N , transição elétrica T_{FE} e polarização P .

Óxido	$T_N(\text{K})$	$T_{FE}(\text{K})$	$P(\mu\text{C}/\text{cm}^2)$
BiFeO_3	643	~1100	90
YMnO_3	76	~914	6

Em relação ao mecanismo de ferroeletricidade, os materiais deste tipo podem ser classificados em quatro grupos, descritos a seguir.

- ▲ *Perovskitas*. A ferroeletricidade aparece devido a distorções na estrutura, principalmente aquelas produzidas por movimentos que diminuem o tamanho da célula unitária. Nesta subclasse os ferroelétricos mais conhecidos pertencem à família das manganitas hexagonais. Existem muitas razões que sustentam o fato de que os fenômenos elétricos e magnéticos sejam excludentes; explicar a presença simultânea destas propriedades deste sistema é ainda objeto de estudo.

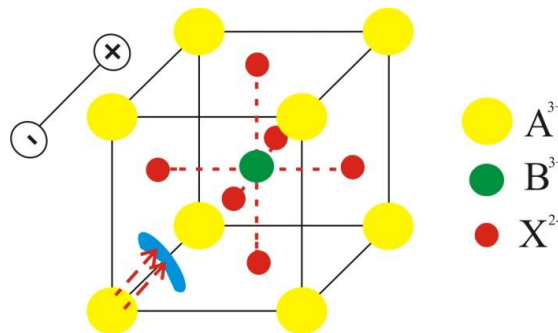


Figura 2.12 Ferroeletricidade produzida por pares livres do íon A^{3+} .

- ▲ *Pares solitários* (“*lone pairs*”). Existe um íon no composto que tem elétrons externos que não participam das ligações químicas e possuem uma polarizabilidade alta. BiFeO_3 é um dos compostos mais representativos nesta subclasse (figura 2.12).
- ▲ *Ordenamento de carga*. Pode ser observado especialmente em compostos de metais de transição com diferentes valências ou em materiais que possuem ordenamentos de carga não simétricos, o desequilíbrio no ordenamento da carga produz ferroeletricidade.
- ▲ *Geometria*. O melhor exemplo é o YMnO_3 . A ferroeletricidade é causada pela inclinação ou rotação das bipirâmides de MnO_5 .

2.3.3.2 *Multiferroicos tipo II*

Os compostos que pertencem a esta classificação são aqueles que possuem um forte acoplamento entre ordenamentos elétricos e magnéticos. Nestes materiais, a ferroeletricidade aparece quando se tem um estado magneticamente ordenado, ou seja, ela é causada por um tipo específico de ordem magnética. Habitualmente, tais compostos têm polarização não nula em temperaturas baixas. A magnitude da polarização é uma desvantagem destes acoplamentos, pois é menor que a reportada para compostos do tipo I, sendo que os valores podem ser da ordem de $10^{-2} \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Este acoplamento é observado em compostos do tipo TbMnO_3 e TbMn_2O_5 . No TbMnO_3 a estrutura magnética é de tipo onda de spin senoidal abaixo da primeira temperatura crítica $T_{N1} = 41 \text{ K}$, todos os spins apontam em uma direção, mas a magnitude deles varia periodicamente ao longo da rede. Em temperaturas menores que $T_{N2} = 28 \text{ K}$ a estrutura magnética muda, os momentos magnéticos do manganês ganham uma ordem helicoidal e aparece polarização elétrica (Kimura, 2003). Um comportamento similar é observado no TbMn_2O_5 (Hur, *et al.*, 2004).

Achar um material que tenha polarização com a ordem de grandeza dos multiferroicos de tipo I e o acoplamento eletromagnético forte apresentado nos do tipo II é de grande interesse para os pesquisadores que trabalham neste campo bem como para as possíveis aplicações do fenômeno.

2.3.4 Aplicações tecnológicas

A polarização espontânea elétrica conduziu ao uso dos ferroelétricos na indústria dos sensores e no desenho de memórias RAM ferroelétricas (FeRAM), onde o armazenamento de informação acontece sob o uso da polarização remanescente. Por outro lado os ferromagnéticos têm sido utilizados por muito tempo para armazenamento de dados ou como sensores de campo magnético. Além dessas aplicações, a pesquisa em multicamadas magnéticas levou a uma nova eletrônica “spintrônica”, que emprega não só a carga do elétron, mas também o seu spin.

O acoplamento entre magnetismo e ferroeletricidade abriu o caminho para o controle da polarização por um campo magnético ou da magnetização via campo elétrico. Este acoplamento provê perspectivas interessantes para o desenvolvimento de memórias ferroelétricas de leitura magnética não volátil, ou memórias RAM magnéticas com processo de escrita elétrica (MERAM).

Outra maneira de explorar o caráter multifuncional desses materiais é desenhar junções magnéticas de efeito túnel, que utilizam filmes ferromagnéticos como uma barreira de efeito túnel. Filmes finos de $BiFeO_3$ têm sido usados como barreiras nas junções magnéticas, em procura de controle elétrico da magnetização. Materiais como este contribuíram na solução dos problemas de escrita nas memórias MRAM. Além disso, o $BiMnO_3$ também é utilizado como barreira de túnel devido a que possui um estado ferromagnético, tornando-se interessante aplicá-lo em dispositivos de quatro estados de memória, aumentando assim a densidade de armazenamento (Béa, *et al.*, 2008).

As cabeças de leitura são outra proposta, para dispositivos de armazenamento magnético (Zhang, *et al.*, 2008). Atualmente, as cabeças de leitura fazem uso do efeito da magnetorresistência. Nelas, a resistência experimentada pelo dispositivo depende da orientação magnética dos domínios na mídia de gravação. Medir essa resistência exige uma corrente de prova fornecida à cabeça de leitura; no entanto, um dispositivo multiferroicos pode gerar uma tensão de saída na ausência de uma corrente externa – reduzindo assim o consumo de energia do dispositivo –, corrente que é particularmente valiosa em termos de energia e dá uma vantagem no emprego de tais dispositivos.

2.4 Referências Bibliográficas

- Anderson, P. W. (1950). *Phys. Rev.* **79**, 350–356.
- Béa H., Gajek, M., Bibes, M. & Barthélémy, A. (2008). *J. Phys. Con. Mat.* **20**, 1-11.
- Bednorz, J. G. & Müller, K. A. (1986). *Z. Phys. B: Condens. Matter.* **64**, 189-195.
- Bhalla, A.S., Guo, R. & Roy, R. (2000). *Mat. Res. Innovat.* **4**, 3-26.
- Brown, W.F., Hornreich, R.M.Jr. & Shtrikman, S. (1968). *Phys. Rev.* **168**, 574-577.
- Coey, J.M.D. (2009). *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge University Press, New York
- Cullity, B.D., Graham, C.D. (2009). *Introduction to magnetic materials*. IEEE Press & Willey & Sons, New Jersey.
- Fiebig, M. (2005). *J. Phys. D* **38**, R133-R152.
- Glazer, A. (1975). *Acta Cryst.* **31**, 756-762.
- Glazer, A. (1975). *Acta Cryst.* **28**, 3384-3392.
- Goldschmidt, V. M. (1926). *Naturwissenschaften*, **14**, 477–485.
- Hill, N.A. & Rabe, K.M. (1999). *Phys. Rev. B.* **59**, 8759-8769.
- Hill, N. A. (2000). *J. Phys. Chem. B* **104**, 6694-6709.
- Hur, N., Park, S., Sharma, P.A., Ahn, J. S., Guha, S. & Cheong, S-W. (2004). *Nature*, **429**, 392-395.
- Hwang, H.Y., Iwasa, Y., Kawasaki, M., Keimer, B., Nagaosa, N. & Tokura, Y. (2012). *Nature Mater.* **11**, 103-113.
- Jahn, H.A. & Teller, E. (1937). *Proc. R. Soc. Lond.* **161**, 220-235.
- Jin, S., Tiefel, T., McCormack, M., Fastnacht, R., Ramesh, R. & Chen, L. (1994). *Science*, **264**, 413-415.
- Jonker, G. & van Santen, J. (1950). *Physica* **16**, 337-349.
- Kanamori, J. (1960). *J. App. Phys.* **31**, S14–S23
- Khomskii, D.I. (2006). *J. Mag. Mag. Mat.* **306**, 1-8.
- Khomskii, D. (2009). *Physics* **2**, 20.

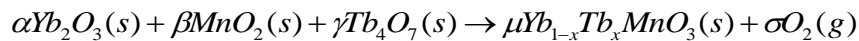
- Kimura, T., Goto, T., Shintani, H., Ishizaka, K., Arima, T. & Tokura, Y. (2003). *Nature*, **426**, 55-58.
- Lawes, G., Harris, A.B., Kimura, T., Rogado, N., Cava, R. J., Aharony, A., Entin-Wohlman, O., Yildirim, T., Kenzelmann, M., Broholm, C. & Ramirez, A.P. (2005). *Phys. Rev. Lett.* **95**, 087205-087208.
- Lufaso, M.W. & Woodward P.M. (2004). *Acta Cryst. B.* **60**, 10-20.
- Megaw, H. (1945). *Nature*, **155**, 484-485.
- Mizokawa, T., Khomskii, D.I & Sawatzky, G.A. (1999). *Phys. Rev. B* **60**, 7309-7313.
- Müller, U. (2006). *Structural Inorganic Chemistry*. 2d Edition. Willey & Sons.
- Prinz, G. (1998). *Science*, **282**, 1660–1663.
- Rodríguez-Carvajal, J., Hennion, M., Moussa, F. & Moudden, A.H. (1998). *Phys. Rev. B.* **57**, R3189-R3192.
- Schmid, H. (1994) *Ferroelectrics* **162**, 317-338.
- Spaldin, N. (2011). *Magnetic materials: Fundamentals and applications*. 2d Edition. Cambridge University Press, New York.
- van Aken, B.B., Palstra T.T.M., Filippetti, A & Spaldin, N.A. (2004). *Nature Mater.* **3**, 164-170.
- von Helmolt, R., Wecker, J., Holzapfel, B., Schultz, L. & Samwer, K.(1993). *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331-2333.
- Wang, J., Neaton, J.B., Zheng, H., Nagarajan, V., Ogale, S.B., Liu, B., Viehland, D., Vaithyanathan, V., Schlom, D.G., Waghmare, U.V., Spaldin, N.A., Rabe, K.M., Wuttig, M., Ramesh, R. (2003). *Science*, **299**, 1719-1722.
- Wolan, E. O., Koehler, W. C. (1955). *Phys. Rev. Lett.* **100**, 545-563.
- Woodward, P.M. (1997). *Acta Cryst.* **B53**, 32-43.
- Yakel, H. L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 394–398.
- Yakel, H. L., Koehler, W.C., Bertaut, E.F. & Forrat, E.F. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 957–962.
- Zhang, Y., Li, Z., Deng, C., Ma, J., Lin, Y. & Nan, C-W. (2008). *App. Phys. Lett.* **92**, 152510-152512.

3. Produção de amostras e técnicas experimentais de caracterização

3.1 Produção de amostras

Para atingir os objetivos do trabalho de tese foram produzidas amostras de multiferroicos tipo manganita $Yb_{1-x}Tb_xMnO_3$. Amostras com $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1 foram produzidas por reação de estado sólido a partir de uma mistura de óxidos reagentes em pó. Este método é bastante utilizado e eficiente na preparação de sólidos cerâmicos.

Para produzir as amostras, realizou-se reação em sólido utilizando os óxidos reagentes Yb_2O_3 , Tb_4O_7 e MnO_2 com purezas mínimas de 99,99%. A equação utilizada para balancear a reação foi:



em que α , β , γ , μ , e σ são coeficientes dependentes da composição desejada. A tabela 3.1 mostra os valores destes coeficientes para as diferentes concentrações.

Tabela 3.1 Valores dos coeficientes na reação de produção dos compostos $Yb_{1-x}Tb_xMnO_3$.

x	α	β	γ	μ	σ
1	2	4	0	4	1
0,75	2	16	3	16	11/2
0,50	2	8	1	8	5/2
0,25	6	16	1	16	9/2
0	0	4	2	4	3/2

Após pesados, os reagentes passam pela moagem e mistura exaustiva, seguida da prensagem em disco. Posteriormente, esse disco passa por processos de calcinação e sinterização. O processo de moagem, prensagem e aquecimento foi repetido de 2 a 4 vezes e em temperaturas de aquecimento controlado entre 1100°C e 1500°C, dependendo da composição desejada e de se ter completada a reação.

O processo de moagem dos materiais foi realizado manualmente em graal de ágata por aproximadamente duas horas, processo que foi repetido entre tratamentos térmicos consecutivos, quando necessário. A prensagem foi feita em prensa hidráulica com pressões entre 5000 e 8000 *psi*, ou 34,5 e 55,2 MPa, formando discos de aproximadamente 2,0 mm de

espessura e 10 mm diâmetro. Os processos térmicos foram realizados em um forno tubular MTI Corporation Ref. GSL-1600-60X, no Laboratório de Nanomateriais da UFMG. Os processos seguiram uma sequência de temperatura *versus* tempo conforme se mostra na figura 3.1. No gráfico dessa figura, T_a é a temperatura ambiente e T_f a temperatura “de reação”, a qual teve valores diferentes para os diferentes compostos. Os tempos de subida e descida foram sempre os mesmos e iguais a 8 h. A tabela 3.2 mostra os valores de temperaturas e tempos totais correspondentes a cada concentração; $T1$, $T2$, $T3$ e $T4$ são as etapas que constituem o processo térmico.

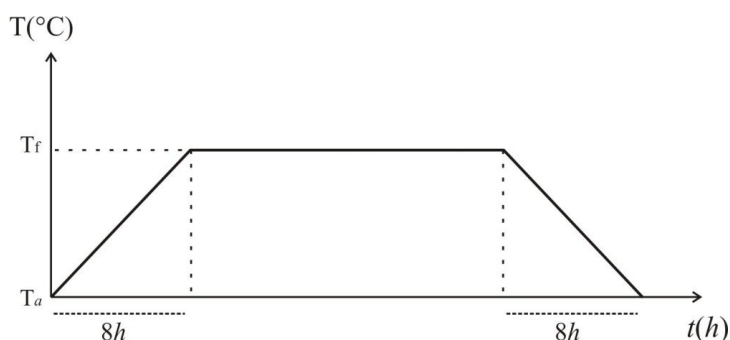


Figura 3.1 Esquema dos processos térmicos.

O controle da qualidade dos compostos produzidos foi realizado mediante medidas de difração raios X, o que permitiu um monitoramento constante até se chegar à obtenção exclusiva da fase desejada. Ou seja, a busca de garantia da reação completa foi controlada por difração de raios X com o composto obtido em cada processo. Os difratogramas obtidos com cada amostra foram analisados fazendo-se um refinamento de Rietveld, tomando com referência as estruturas encontradas na literatura para os compostos puros $YbMnO_3$ e $TbMnO_3$.

Tabela 3.2 Etapas dos tratamentos térmicos para a produção de $Yb_{1-x}Tb_xMnO_3$.

x	Tratamento (T_f / tempo)			
	$T1$	$T2$	$T3$	$T4$
1,00	1200°C / 12h	1300°C / 24h	1500°C / 18h	
0,75	1200°C / 12h	1300°C / 24h	1350°C / 24h	1500°C / 18h
0,50	1200°C / 12h	1300°C / 24h	1350°C / 24h	1500°C / 18h
0,25	1100°C / 12h	1300°C / 24h	1350°C / 24h	
0	1100°C / 12h	1300°C / 24h		

3.2 Condições experimentais da difração

Desde a descoberta da difração dos raios X até algumas décadas atrás, a coleta de dados de monocristal foi a única utilizada para a análise de estrutura cristalina, enquanto a difração de policristal foi uma técnica aplicada à identificação e à análise quantitativa de fases. Com o aparecimento da ideia da análise total do perfil de difração, e o método desenvolvido por Rietveld no final dos 60s, mudou-se a forma de utilizar a difração de amostras policristalinas e, hoje este método é considerado uma ferramenta muito eficiente na análise de estruturas (Rietveld, 1967 & 1969).

A evolução das técnicas de difração em pó nas décadas dos 70s e 80s foi causada principalmente: (a) pelo aumento da quantidade de informação extraída dos difratogramas de pó, consequência do desenvolvimento dos métodos de análise do perfil inteiro, (b) pela coleta de dados de difração de alta resolução usando fontes como radiação síncrotron e nêutrons, e (c) pela melhoria na capacidade de processamento de dados.

Uma parte significativa – e a mais importante – das medidas, utilizadas no presente trabalho, foi realizada no Laboratório de Cristalografia da UFMG – *LabCri*, utilizando o difratômetro Rigaku *Geigerflex 2037* equipado com um monocromador de grafite e usando radiação do $Cu-K\alpha$ (1,54056 e 1,5443 Å) em geometria Bragg-Brentano $\theta: 2\theta$. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente e em condições de pressão atmosférica. Durante as etapas de produção das amostras, o controle da concretização da síntese de cada um dos compostos foi feito verificando-se o produto resultante em cada etapa do processo, fazendo-se análise de difratogramas. Posteriormente, foram feitas coletas mais completas e com exposições mais adequadas para estudos estruturais detalhados. Nessa etapa, o intervalo angular de varredura foi de 4° a $140^\circ(2\theta)$, com passo $0,02^\circ$ e tempo de aquisição de 10 s/passos.

Com o objetivo de se realizarem os estudos estruturais dos compostos em baixas temperaturas, foram realizadas medidas de difração utilizando radiação síncrotron no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), na linha *X-ray Powder Diffraction* (D10B-XPB) que utiliza um difratômetro circular Huber 4+2. Os experimentos foram realizados com comprimento de onda 1,54958 Å, geometria de reflexão $\theta: 2\theta$, e em amostras planas. As medidas foram feitas em temperatura ambiente, e também, em baixas temperaturas. Para isto foi usado um ambiente térmico fechado, criostato com circuito de *He*, e vácuo. As coletas de

dados foram feitas em um detector Mythen –Microstrip sYstem for Time-rEsolved experimeNts, formado por microfitas de Si empobrecido tipo wafer, segmentadas em forma de canais. A faixa angular de coleta foi de 10° até 120° (2θ), com passo equivalente de $0,005^\circ$ e tempos de aquisição equivalentes de 10, 20 ou 40 segundos por passo.

3.3 Magnetização de amostras em “*bulk*”

Linhas de indução magnética **B** são contínuas e formam trajetórias fechadas. A região ocupada por estas linhas fechadas é chamada de “circuito magnético”. Às vezes, o fluxo segue um caminho bem definido, às vezes não. Quando o fluxo se encontra inteiramente dentro de um material, exceto por um possível vazamento, o circuito é dito ser fechado. Se o fluxo passar parcialmente através de um material “não-magnético”, geralmente ar, o circuito é dito ser aberto (Cullity, 2009).

Os métodos usados para medir ciclos de histerese e magnetização em função do campo aplicado classificam-se segundo o circuito, aberto ou fechado, dependendo se a amostra faz parte ou não de um circuito magnético inteiro. Os métodos de circuito aberto empregados em medidas de magnetização em função do campo aplicado são classificados em dois grupos de acordo com propriedade magnética medida –força magnética ou indução magnética (Coe, 2010).

A caracterização magnética realizada para as amostras apresentadas neste trabalho de tese se baseou no método de indução magnética em circuito aberto, empregando-se um magnetômetro SQUID, como discutido em profundidade na subseção a seguir.

3.3.1 Magnetômetro SQUID

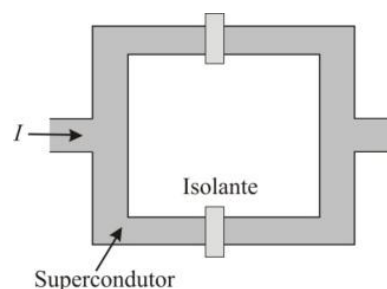
De um modo geral, um magnetômetro é formado por um conjunto de equipamentos usados para medir o momento magnético da amostra para um determinado valor de campo magnético aplicado. O magnetômetro de amostra vibrante, MAV, é um dos aparelhos de uso comum, e seu funcionamento é baseado na lei de indução de Faraday que estabelece que um fluxo magnético variável induz uma força eletromotriz em um condutor. No MAV uma amostra é magnetizada por um campo uniforme e está submetida a vibrações mecânicas com amplitude constante relativa às bobinas detectoras estacionárias. Neste processo a amostra se move de tal maneira que altera o fluxo magnético através das bobinas de detecção. Consequência disto, uma voltagem alternada produzida é diretamente proporcional à

magnetização da amostra é detectada e amplificada. Há uma diferença fundamental entre o MAV e o magnetômetro de extração: neste último a amostra é magnetizada por um campo magnético homogêneo e tem uma translação única dentro das bobinas de detecção, sem movimento vibracional.

A sigla SQUID é o acrônimo em inglês para *Superconductor Quantum Interference Device* e sua tradução é dispositivo supercondutor de interferência quântica. Basicamente ele é um transdutor que transforma fluxo magnético em tensão. Na atualidade, os magnetômetros que utilizam o SQUID como dispositivo detector são os sistemas mais sensíveis para medida das pequenas variações do fluxo magnético. O princípio de funcionamento de um magnetômetro SQUID é parecido com o magnetômetro de extração, com exceção das bobinas de detecção que são substituídas pelo detector SQUID.

O dispositivo detector é composto de um anel metálico supercondutor interrompido por uma ou duas ligações isolantes, ou metálicas não supercondutoras, muito delgadas onde a corrente supercondutora pode tunelar (figura 3.2). No caso de apenas uma junção, este é chamado de SQUID *RF*, e no caso de ter duas junções é conhecido como SQUID *DC*. Nos dispositivos SQUID *DC* as medidas são feitas aplicando-se uma corrente contínua às extremidades do supercondutor e observando-se a variação na tensão. O princípio de funcionamento de um SQUID é fundamentado no efeito Josephson e na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado; ele utiliza as propriedades da supercondutividade para transformar variações pequenas de fluxo magnético em uma tensão.

Figura 3.2 Esquema do dispositivo de interferência quântica SQUID mostrando duas junções Josephson: supercondutor-isolante-supercondutor.



No estado supercondutor o circuito apresenta uma resistência nula mesmo quando houver uma corrente no circuito, sendo a voltagem nula nos terminais. Mas para um valor de corrente superior à corrente crítica, a junção passa para o estado normal, sendo detectada uma tensão diferente de zero.

No SQUID a corrente crítica é função do fluxo magnético que atravessa o anel. Medindo-se a variação da corrente crítica se pode encontrar a variação de fluxo que atravessa o

dispositivo. Por causa disto estes dispositivos são vistos como conversores da variação do fluxo magnético em função da corrente crítica, de sensibilidade alta, 10^{-11} Am^2 (ou 10^{-8} emu)⁴. Esta sensibilidade, a boa reprodutibilidade e precisão, assim como tempos curtos de resposta (da ordem de milissegundo) constituem este sistema como o mais sensível entre os magnetômetros.

As principais desvantagens do uso deste magnetômetro são o alto custo de operação, pois é necessária a utilização de Hélio líquido, e alta sensibilidade que implica em um imprescindível isolamento de ruídos magnéticos no local onde as medidas são realizadas.

3.3.2 Especificações das medidas de magnetização

As medidas de magnetização foram realizadas no magnetômetro SQUID Cryogenic S600X do laboratório de baixas temperaturas LBT da UFRJ. A magnetização DC contra temperatura foi medida na faixa de temperatura entre 4 e 290 K. As medidas foram feitas nos dois modos Zero-Field Cooled (ZFC) e Field Cooled (FC). No procedimento ZFC o sistema se esfria partindo de um estado paramagnético de alta temperatura até baixas temperaturas na ausência de qualquer campo magnético. Somente então, o campo de medida é aplicado e a susceptibilidade é determinada enquanto a temperatura é aumentada paulatinamente. Já no procedimento FC a amostra é esfriada em presença de um campo aplicado. Os ciclos de histerese $M(H)$ foram realizados em duas temperaturas 1,8 e 4,8 K aplicando campos entre +5 T e -5 T.

3.4 Análises com o método de Rietveld

Informações estruturais a partir de dados de difração com amostras monocristalinas são obtidas usando-se modelos que levam ao cálculo das intensidades difratadas por diferentes planos ($h k l$), ou reflexões $I_{cal}(h k l)$, as quais são comparadas às intensidades observadas experimentalmente, ou reflexões $I_{obs}(h k l)$. Um processo como este não é possível em amostras policristalinas devido a limitações intrínsecas que os difratogramas obtidos trazem. Tais limitações são devidas, além de outros fatores, principalmente à dificuldade de

⁴ A fim de comparar a sensibilidade com alguns momentos magnéticos (Am^2), apresentam-se alguns materiais magnéticos medidos em temperatura ambiente, massa 0,1g e campo aplicado 1000 Oe. A água é diamagnética (H_2O) e tem um momento de $\sim -7,2 \times 10^{-4} \text{ Am}^2$. Por outro lado, o momento para o Cu (Paramagnético) $\sim 8,8 \times 10^{-5} \text{ Am}^2$. Para 0,1g de Magnetita (Ferrimagnética) em 575°C o momento magnético é $\sim 9 \times 10^{-5} \text{ Am}^2$. Finalmente, o ferromagneto Co em 1131°C tem um momento magnético de $1,61 \times 10^{-2} \text{ Am}^2$. A resolução do SQUID é mais do que suficiente para medir materiais magnéticos como estes (Coey, 2010).

identificação clara das intensidades independentes $I(h\ k\ l)$, pois em geral há uma grande superposição de linhas. Em um difratograma de policristais, mede-se a contagem de fótons difratados em função da posição angular da amostra em relação ao feixe incidente.

Em resposta à necessidade de desenvolver processos melhores para obter informação estrutural de amostras em pó, no fim da década de 1960, Rietveld propôs um método para analisar os padrões mediante um procedimento de ajuste de curvas (Rietveld, 1967; Rietveld 1969). Cálculos numéricos empregando métodos dos mínimos quadrados minimizam a diferença entre os perfis observado e calculado, em vez das reflexões individuais. No início, este procedimento foi realizado com dados de experimentos feitos com nêutrons de comprimento de onda constante devido à forma simples dos modelos matemáticos para os picos de difração. Neste caso, se supôs que os padrões têm a forma de gaussianas e a intensidade calculada em cada ponto sobre o perfil é obtida a partir da soma das contribuições dos picos gaussianos que se sobrepõem em cada ponto. Algum tempo depois, o método de Rietveld foi aplicado em dados de difração de raios X, mas o problema se tornou um pouco mais complexo por causa da forma dos picos nos padrões de difração. Inicialmente, as funções alternativas de Lorentz e pseudo-Voigt foram empregadas para contornar estas dificuldades (Thomas, 1977).

No método de Rietveld, os cálculos de mínimos quadrados são realizados até conseguir o melhor ajuste entre o padrão de difração observado e o padrão calculado levando-se em conta simultaneamente modelos da estrutura cristalina, efeitos óticos da difração, fatores instrumentais e outras características da amostra pretendidas ou modeladas.

A quantidade minimizada no refinamento por mínimos quadrados é

$$S_y = \sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2 \quad (3.1)$$

sendo que, y_{oi} é a contagem observada no i -ésimo passo angular, y_{ci} a contagem calculada para o i -ésimo passo angular e S_y é o resultado da soma que é feita sobre todos os pontos, usando-se uma ponderação $w_i = 1/y_{oi}$.

Um padrão de difração de um material policristalino pode ser considerado como uma coleção de perfis individuais das reflexões, cada um dos quais tendo uma altura, uma largura e uma posição. A curva correspondente a cada reflexão decai gradativamente com a distância à posição do pico e tem uma área integrada proporcional à intensidade de Bragg, I_K , onde K

representa os índices de Miller ($h k l$). I_K é proporcional ao quadrado do valor absoluto do fator de estrutura $|F_K|^2$.

Cabe ressaltar que o método de Rietveld é um método de refinamento e não um método de solução de estruturas. Portanto, precisa-se fundamentalmente de um modelo estrutural de partida que será modificado para se ajustar às observações. O processo de ajuste leva em conta um conjunto grande de fatores não estruturais que irão também contribuir para os perfis das linhas e que devem ser considerados no refinamento. Dentre esses fatores pode-se ressaltar a dependência dos instrumentos utilizados, da microestrutura dos materiais, da óptica instrumental e de outras propriedades da amostra. Na seção a seguir são apresentados e discutidos os parâmetros importantes usados no refinamento.

3.5 Descrição dos parâmetros do refinamento

Mais de uma reflexão de Bragg podem contribuir para a contagem y_{oi} observada em uma posição angular θ_i em qualquer ponto arbitrário i do padrão. As contagens y_{ci} são calculadas a partir do modelo estrutural de partida mais as correções relativas aos fatores listados na sessão anterior e incluindo-se o ruído de fundo y_{bi} , conforme a expressão

$$y_{ci} = \phi_{rsi} s J_K L p_K |F_K|^2 G_{Ki} a_{Ki} P_K + y_{bi}, \quad (3.2)$$

na qual

K representa os índices de Miller ($h k l$) da reflexão de Bragg;

ϕ_{rsi} é a correção da rugosidade superficial no ponto i ;

s é um fator de escala;

J_K é a multiplicidade da reflexão ($h k l$);

$L p_K$ são os fatores de Lorentz e de polarização;

F_K é o fator de estrutura;

G_{Ki} é o valor da função de perfil no i -ésimo passo;

a_{Ki} é o valor de uma função que leva em conta a assimetria da linha no i -ésimo passo;

P_K é a função de correção da orientação preferencial;

y_{bi} contagem devida ao ruído de fundo (*background*) do i -ésimo passo.

Nesta expressão da contagem no ponto i (equação 3.2) se considera a existência de apenas um pico de difração. Contudo, é necessário levar em conta a superposição de picos, somando-

se sobre todas as contribuições das reflexões de Bragg vizinhas (*i.e.*, dentro de uma faixa específica), e a expressão para a contagem deve ser reescrita como

$$y_{ci} = \phi_{rsi} s \sum_K J_K L p_K |F_K|^2 G_{K_i} a_{K_i} P_K + y_{bi}. \quad (3.3)$$

Se a amostra apresenta mais de uma fase, a equação (3.3) deve ainda ser modificada pois a contagem do ponto *i* terá contribuição dos picos de difração associados a cada fase presente. Portanto a equação toma a forma

$$y_{ci} = \phi_{rsi} \sum_{\beta} s_{\beta} \sum_{K_{\beta}} J_{K_{\beta}} L p_{K_{\beta}} |F_{K_{\beta}}|^2 G_{K_{\beta_i}} a_{K_{\beta_i}} P_{K_{\beta}} + y_{bi}. \quad (3.4)$$

sendo que a soma é feita nas β fases presentes.

Em geral, se supõe uma distribuição aleatória das partículas para todas as fases presentes e, então, a rugosidade superficial deve ser tratada como uma característica da amostra e não de cada fase isolada e, portanto, o termo de correção da rugosidade fica fora do somatório.

Um detalhamento dos vários termos que compõem as eq. 3.2 a 3.4 foge do escopo do presente trabalho e pode ser encontrado em inúmeras publicações (Young, 1995; Pecharsky, 2005). Uma das grandezas mais relevantes para as análises estruturais é o fator de estrutura, *F*, que será discutido, a seguir, com mais detalhe.

O fator de estrutura $F_{hkl} = F(\mathbf{h})$ é o fator que contém as informações sobre os átomos no cristal e é expresso por

$$F_{hkl} = F(\mathbf{h}) = \sum_{j=1}^n g_j t_j(u) f_j(u) \exp\{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j\}, \quad (3.5)$$

sendo que

$$\mathbf{h} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* = (hkl);$$

n é o número total de átomos na rede na célula unitária;

g_j é o fator de ocupação (ou população) do *j*-ésimo átomo na posição \mathbf{r}_j (*g_j*=1 para um sítio totalmente ocupada);

t_j é um fator que leva em conta o deslocamento estatístico do *j*-ésimo átomo;

f_j representa o fator de espalhamento atômico, ou fator de forma, que descreve o poder de espalhamento da radiação de cada tipo específico de átomo;

$$u = \sin \theta_{hkl} / \lambda.$$

Os átomos estão em contínuo movimento ao redor das posições de equilíbrio. O parâmetro de deslocamento atômico, (*Atomic Displacement Parameter* – ADP), também chamado

incorretamente de fator de temperatura, quantifica estas vibrações assim como eventuais variações na posição atômica devido a interações com a vizinhança. Em uma primeira aproximação, pode-se considerar que esta essa variação tem uma distribuição esférica, isotrópica; nesse caso, o fator t_j usado na eq. (3.5) é expresso como

$$t_j = \exp\left\{-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right\}. \quad (3.6)$$

onde o termo B_j é o parâmetro de deslocamento atômico, ADP, que tem a forma $B_j = 8\pi^2 \langle \bar{u}_j^2 \rangle$, sendo \bar{u}_j^2 o deslocamento isotrópico quadrático médio do j -ésimo átomo, em torno da posição de equilíbrio. θ é o ângulo de Bragg para uma reflexão específica ($h k l$) e λ o comprimento de onda utilizado no experimento. Uma descrição mais completa para o ADP no caso anisotrópico não será tratada aqui, pois no presente trabalho os refinamentos foram feitos considerando sempre deslocamentos isotrópicos.

O fator de espalhamento atômico f_j é o poder de espalhamento da radiação de cada átomo. Como os raios X são espalhados pelos elétrons do átomo, o poder de espalhamento depende da densidade eletrônica. De fato, ele é a transformada de Fourier da densidade eletrônica do átomo que, sendo considerada esférica, tem a forma:

$$f_j(\mathbf{h}) = \int \rho_j(\mathbf{r}_j) \exp[2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j] \cdot d\mathbf{r}. \quad (3.7)$$

Para fins práticos de cálculo, o fator f_j é comumente expresso pelo polinômio

$$f_j(\sin \theta / \lambda) = c_{0j} + \sum_{i=1}^4 a_{ij} \exp\{-b_{ij} \sin \theta / \lambda\}, \quad (3.8)$$

cujos coeficientes (c_0, a_1-a_4, b_1-b_4) são tabelados (IUCr, 1995). É importante lembrar que o poder de espalhamento é função do comprimento de onda da radiação (Perchasky, 2005).

Um termo bastante importante nas equações (3.2) a (3.4) é a função que modela a forma dos picos de difração, ou seja, a função G_K . O perfil de um pico é o resultado da convolução de funções que levam em conta três contribuições: 1) devida ao equipamento; 2) devida à dispersão do comprimento de onda da radiação utilizada; 3) devida à amostra em si. Assim, a contagem em um ponto do perfil do pico de difração contém contribuições devidas a fatores que provêm do arranjo instrumental (p. ex., geometria, conjunto de fendas, porta-amostras, aberrações óticas, entre outras), das assimetrias na forma dos picos do padrão, de

características físicas da amostra (p. ex., tamanho dos cristalitos e micro tensões) que causam alargamento e do ruído de fundo.

Algumas das funções mais utilizadas para ajuste do perfil na difração de raios X são as funções Gaussiana, Lorentziana, Voigt, pseudo-Voigt e variações destas. Já para a radiação de fundo alguns dos programas de refinamentos propõem algumas funções, mas as mais gerais vêm de dois métodos (i) interpolação de pontos selecionados entre picos e (ii) refinamento dos coeficientes de um polinômio.

No presente trabalho foram feitos alguns testes para avaliar em amostras policristalinas difratadas com comprimento de onda constante algumas funções utilizadas para refinar a radiação de fundo e a função de perfil. As mais eficientes para este caso resultaram ser, para a radiação de fundo polinômios de Chebyshev e para o perfil do pico a função proposta por Finger, Cox & Jephcoat (1994).

3.6 Processo do método de Rietveld e parâmetros de qualidade

De forma geral um sistema de n equações lineares com m parâmetros desconhecidos pode ser representado matricialmente da forma $\mathbf{Ax} = \mathbf{y}$. As soluções são exatas ou não dependendo da relação entre m e n , (maior, menor ou igual). Mas é possível achar um vetor \mathbf{x} que seja a melhor solução possível para todas as n equações empregando-se o método dos mínimos quadrados. Esse método é uma ferramenta poderosa que calcula os valores dos parâmetros ajustáveis x_i para um modelo $M(x_i)$ se adequando a um conjunto de quantidades observáveis y_{ci} , tais que $\mathbf{M}(\mathbf{x}) = \mathbf{y}_c$. No método de Rietveld as observações são os dados coletados, ou seja, a contagem dos fótons ou nêutrons em cada posição angular. O modelo é dado pela equação (3.4), e possui uma importante quantidade de parâmetros observáveis envolvidos, logo o processo utilizado para aplicar o método de mínimos quadrados é mais complexo. Para cada um dos pontos do difratograma a contagem é calculada e, então, é comparada com a contagem observada. A seguir, variam-se alguns parâmetros de forma que a soma do quadrado da diferença entre as contagens observada e calculada, atinja um valor mínimo. A quantidade a ser minimizada, equação (3.1), pode ser escrita como

$$S_y = \sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2 = \sum_i w_i (\varepsilon_i)^2 \quad (3.9)$$

onde a soma estende-se a todos os pontos do difratograma.

O procedimento dos mínimos quadrados precisa que as equações sejam lineares e os pontos sejam linearmente independentes. A linearização da expressão da intensidade deve ser desenvolvida pela expansão em série de Taylor em torno de um conjunto de parâmetros e só se considera o termo de primeira ordem. Com a função minimização linearizada, obtém-se o mínimo do modelo \mathbf{M} , ou seja, deriva-se a função em relação a cada parâmetro e se iguala a zero.

Uma equação será criada para cada parâmetro refinado e então se montará um sistema de m equações e m parâmetros. Resolvendo o sistema, novos valores serão gerados para o conjunto dos parâmetros. Esse novo conjunto será utilizado como conjunto inicial para um novo ciclo de refinamento. Assim, de ciclo em ciclo, o refinamento chegará ao seu final quando os parâmetros não variam mais e a função de minimização atinge um valor mínimo.

A convergência dever ser acompanhada por meio de alguns índices que são calculados ao final de cada ciclo de refinamento e fornecem a tomada de decisão sobre dar sequência no processo. Esses índices são: o R ponderado (R_{wp}), fator de qualidade (χ^2) e R_{Bragg} .

- O R_{wp} é definido como:

$$R_{wp} = 100 \cdot \left(\frac{\sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum_i w_i y_{oi}^2} \right)^{1/2}, \quad (3.10)$$

o numerador desta expressão é exatamente a função de minimização, equação (3.9). Esse índice se analisa para verificar se o refinamento está convergindo. Se R_{wp} está diminuindo então o refinamento está bem sucedido, no final do refinamento ele não deve estar variando, o que diz que o mínimo está atingido. Se ao contrário, ele aumenta algum ou alguns dos parâmetros estão divergindo.

- O fator de qualidade ou “goodness of fit”

$$\chi^2 = R_{wp}/R_{exp}, \quad (3.11)$$

onde R_{exp} é o valor estatisticamente esperado para o R_{wp} , deve ser próximo de um ao final do refinamento. O R_{exp} é dado por

$$R_{exp} = 100 \cdot \left[(N - P) / \sum w_i (y_i) \right]^{1/2}, \quad (3.12)$$

sendo N o número de pontos utilizados no refinamento e P é o número de parâmetros refinados.

- O R_{Bragg} ou R_p é usado para avaliar a qualidade do modelo estrutural refinado e é descrito como uma função das intensidades integradas dos picos

$$R_{Bragg} = 100 \cdot \left[\frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum I_o} \right] \quad (3.13)$$

Durante o processo de refinamento χ^2 começa com valores grandes e diminui quando o modelo produz boa concordância com os dados. O valor ótimo de χ^2 é um. Um valor menor que um pode indicar duas coisas: *a*) que os desvios padrão (s.u.)⁵ dos dados estão superestimados, ou, *b*) são necessários muitos parâmetros para ajustar o ruído de fundo. Em contrapartida, se o resultado do refinamento dá um valor de $\chi^2 \gg 1$, deve-se a algum dos seguintes casos: *i*) o modelo é razoável, mas os valores de *s.u* estão superestimados, *ii*) o modelo está incompleto devido a alguns erros sistemáticos que não foram considerados dentro do modelo e *iii*) o modelo está errado. Há algumas provas que podem ser feitas para determinar a veracidade do modelo e o que indicam os índices resultantes (Toby, 2006). A definição dos valores dos fatores de qualidade “bons” ainda é um tema controverso, porém, tanto os valores tomados como ótimos como o juízo científico contribuem para definir o modelo certo e o final do processo de refinamento (Young, 2005).

⁵ Para realizar uma análise de Rietveld é necessário conhecer a incerteza estimada do valor observado da intensidade, y_{oi} . Antigamente, esta grandeza era chamada desvio padrão *e.s.d* (estimated standard deviation), mas convenções cristalográficas utilizam agora o termo incerteza padrão *s.u* (standard uncertainty).

Apêndice 3 – Difração de materiais policristalinos e lei de Bragg

Quando um feixe de raios X ilumina um cristal pode-se produzir um padrão de pontos. As posições dos pontos estão determinadas pelo tamanho e simetria da célula unitária. As intensidades dos pontos são estabelecidas pelos arranjos de átomos no cristal; depois de medidas as intensidades de todas as reflexões (pontos), podem-se achar as posições dos átomos na célula unitária de uma forma direta. Não obstante, algumas vezes a amostra é mais complexa e a análise estrutural resulta um desafio. A maioria dos sólidos não são monocristalinos, sendo compostos por um grande número de pequenos cristais, ou seja, são sólidos policristalinos. O padrão de difração neste caso adiciona um efeito ao padrão cristalino de pontos devido às orientações aleatórias das partículas.

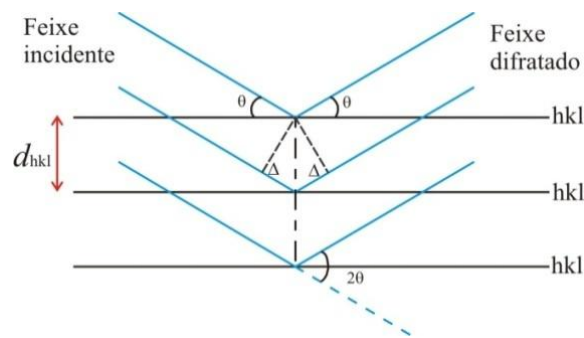


Figura 3.3 Representação geométrica da lei de Bragg em um conjunto de planos cristalográficos paralelos.

A teoria de difração desenvolvida pelos Bragg, pai e filho, considera que a difração gerada por uma amostra cristalina pode ser vista e explicada a partir da noção de reflexão do feixe incidente por uma série de planos cristalográficos paralelos. Todos estes planos possuem índices de Miller ($h k l$) idênticos bem como igual espaçamento ou distância interplanar d_{hkl} . A diferença na trajetória entre dois feixes incidentes e difratados, de dois planos vizinhos é determinada pelo segmento $\Delta = d_{hkl} \sin \theta$ (figura 3.3) e a diferença total é duas vezes esse valor. A interferência construtiva dos dois feixes se dará se $2\Delta = n\lambda$, sendo n um inteiro. Conseqüentemente, a condição de difração para o conjunto de planos paralelos com espaçamento entre eles, d_{hkl} , é

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3A.1)$$

Esta expressão é conhecida como a Lei de Bragg. A grandeza θ é o ângulo de incidência dos raios X no plano e λ é o comprimento de onda da radiação. O número inteiro n representa

a ordem da reflexão, considerando-se em geral unicamente a primeira ordem de reflexão ($n = 1$).

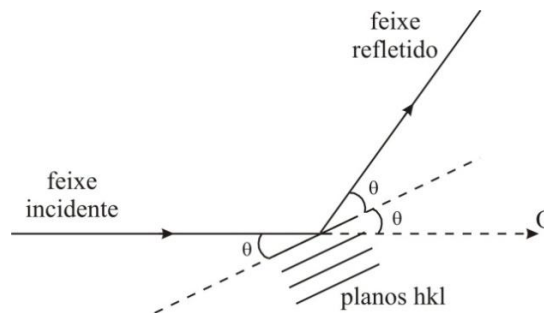


Figura 3.4 Esquema da condição de reflexão.

Quando uma amostra policristalina for irradiada por um feixe monocromático de raios X todos os planos interatômicos que estiverem orientados na condição de difração de Bragg vão difratar simultaneamente (figura 3.4). O feixe refletido forma um ângulo 2θ com o feixe incidente.

No caso de amostras policristalinas a intensidade observada é muito mais complexa que seu equivalente monocristalino, no qual a difração é esquematizada por um ponto na esfera de Ewald. Portanto, o conjunto de planos na condição gera um cone de radiação ao redor do eixo do feixe incidente, ou seja, os vetores que interceptam a esfera de Ewald formam um cone de difração. Na amostra existem muitos conjuntos de planos paralelos com diferentes espaçamentos d_{hkl} , sendo assim o padrão vai consistir de um conjunto de cones concêntricos (figura 3.5a e 3.5b).

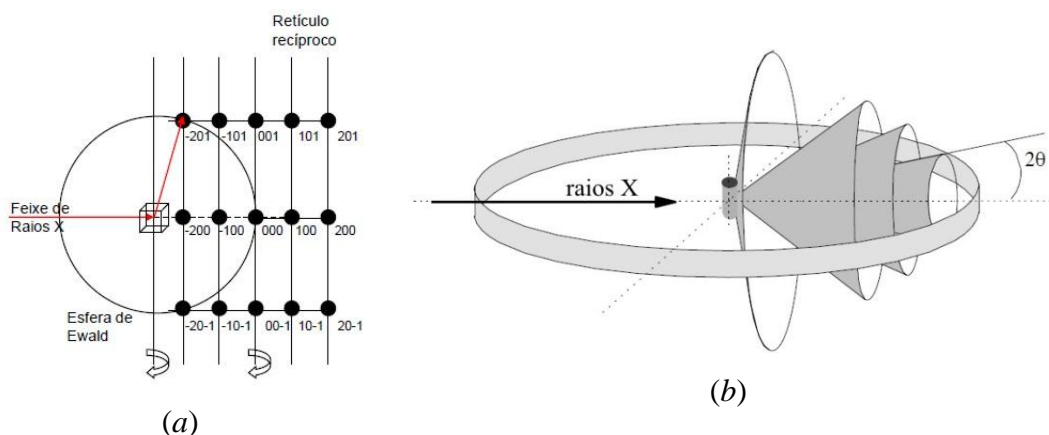


Figura 3.5 Representação da difração (a) no esquema da esfera de Ewald para monocristal e (b) cones obtidos no caso de policristal.

Se um filme for colocado perpendicular ao plano do feixe incidente, este registra um conjunto concêntrico de círculos chamados de anéis de Debye. Tipicamente as câmeras de

difração, como a câmara de Debye-Scherrer, registram os anéis. Estes dispositivos possuíam películas cilíndricas ao redor que interceptavam a esfera de Ewald e registravam esses cones (figura 3.5b). A resolução do registro análogo do padrão, associado à lentidão das montagens, levaram a técnica cair em desuso. O posterior desenvolvimento de sensores de detecção e, o emprego destes nos dispositivos de difração renovou o esquema de registro simplificando a análise do padrão de difração, passando de um registro de anéis a um registro unidimensional da radiação difratada em função do ângulo 2θ .

A instrumentação necessária para realizar difração de raios X em pó é constituída, essencialmente, de três componentes: fonte de radiação, detector e goniômetro. Durante a década dos anos 40 se desenvolveram muitas ideias em procura de melhorias na produção das montagens de focalização. Dentro das descobertas as geometrias parafocais que apresentaram o maior sucesso foram as de Bragg-Brentano e de Seemann-Bohlin (Brentano, 1949). Porém, os difratômetros comerciais em maioria executaram o sistema de Bragg-Brentano.

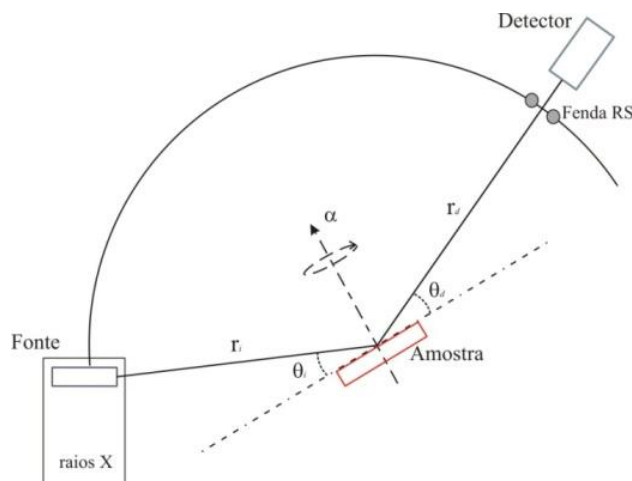


Figura 3.6 Geometria de Bragg-Brentano.

Na geometria Bragg-Brentano há dois tipos de movimentos, um deles ocorre quando a fonte fica fixa enquanto que amostra e detector variam com uma relação angular θ_i a $2\theta_d$ ($\theta: 2\theta$), no outro caso a amostra é fixa e a fonte e o detector variam como $\theta_i - \theta_d$ ($\theta: \theta$). Nos dois casos as distancias da fonte-amostra (r_i) e amostra-detector (r_d) são fixas e iguais entre si (Figura 3.6). O esquema $\theta: 2\theta$ tem sido o mais utilizado devido a sua facilidade mecânica. Em contrapartida o esquema $\theta: \theta$ é usado quando é necessário que a amostra esteja fixa, ou em casos onde acessórios especiais precisem ser colocados para modificar a temperatura ou condições ambientais.

3.7 Referências Bibliográficas

- Brentano, J.C.M. (1946). *J. App. Phys.* **17**, 420-434.
- Coey, J.M.D. (2010). *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge University Press, New York.
- Cullity, B.D. (2009). *Introduction to magnetic materials*. Wiley & Sons, New Jersey, USA.
- Finger, L.W., Cox, D.E. & Jephcoat A.P. (1994). *J. Appl. Cryst.*, **27**,892-900.
- Giacovazzo, C., (2009). *Fundamentals of crystallography*, IUCr Oxford science publications.
- Jenkins, R. & Snyder, R.L. (1996). *Introduction to X-ray powder diffractometry*. Wiley, New York.
- Lifshin, E. (1999). *X-ray characterization of materials*. Wiley-VCH, New York.
- Pecharsky, V.K. & Zavalij, P.Y. (2005) *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. Springer, New York.
- Rietveld, H.M. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 151-152.
- Rietveld, H.M. (1969). *J. Appl. Cryst.* **2**, 65-71.
- Takeuchi, A.T. (2010). *Técnicas de medidas magnéticas*. Coleção CBPF, Tópicos de Física 07. Ed. Livraria da física, São Paulo.
- Toby, B.H. (2006). *Powder Diffraction*, **21**, 67-70.
- Thomas, M.W. (1977). *J. App. Cryst.* **10**, 12-13.
- Young, R.A. (1993). *The Rietveld Method*. Oxford University Press, New York.
- IUCR. (1995). *International Tables of Crystallography, Vol. C: Mathematical, physical and Chemical tables*.

4 – Resultados de difração de raios X

4.1 Medidas com difratômetro do *LabCri*

Antes de apresentar os resultados cristalográficos de cada um dos compostos produzidos, é necessário esclarecer como se garantiu a concretização da reação para cada um dos compostos estudados no trabalho. O controle da efetivação da reação foi feito analisando os difratogramas de raios X obtidos para cada uma das amostras quando submetidas às diferentes etapas de sinterização. Chama-se de “etapa” aos processos térmicos com temperaturas e tempos pré-estabelecidos. Cada difratograma era analisado para se verificar se a reação havia sido concluída ou não. É importante destacar que a não completude da reação implicava em uma etapa adicional aplicada no composto. As condições de coleta dos dados foram mantidas nas mesmas condições das descritas no capítulo anterior, seção 3.4.

4.1.1 Análise da estabilidade dos compostos $TbMnO_3$ e $YbMnO_3$

Para produzir o composto $TbMnO_3$ foram necessárias três etapas; as temperaturas e tempos da cada uma delas foi apresentada na tabela 3.2 da seção 3.1. As figuras 4.1 e 4.2 apresentam os difratogramas obtidos para o $TbMnO_3$.

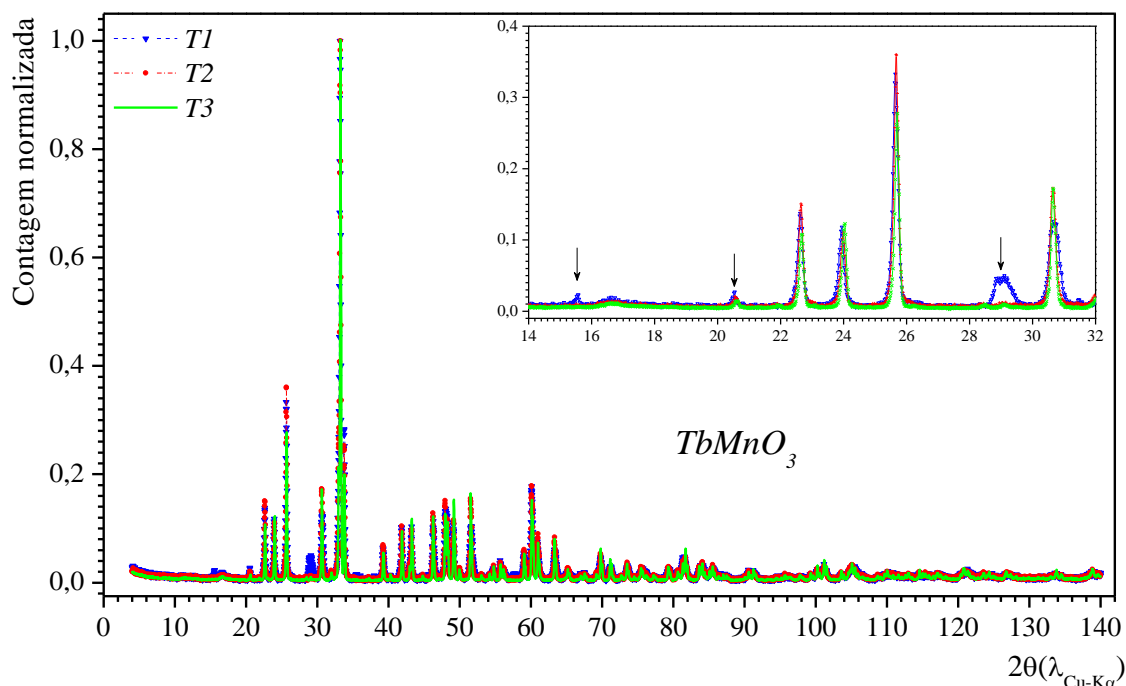


Figura 4.1. Padrão de difração $TbMnO_3$. (Aumento salientando impurezas).

Este material foi monitorado detalhadamente devido às valências mistas Tb^{3+} e Tb^{4+} presentes no reagente óxido de térbio IV, Tb_4O_7 , o que poderia levar à obtenção de outros compostos, ou seja, outras fases. Cabe salientar que a reação ideal seria aquela feita com o óxido reagente Tb_2O_3 , que não apresenta valência dupla. Porém, não se encontrou este óxido no mercado.

Na figura 4.1 se observam em maioria os picos característicos da estrutura ortorrômbica, típica do manganato de térbio, para cada uma das etapas $T1$, $T2$ e $T3$ do processo térmico aplicado. Especificamente, na etapa $T1$ alguns picos extras são observados (ver setas no aumento da figura 4.1) e correspondem a algum óxido resultante de reações incompletas, ou seja, impurezas da fase. Levando-se conta estes picos espúrios nos diferentes tratamentos (quadro interno da figura 4.1, e figura 4.2), fica evidente que o efeito de aumentar a temperatura e o tempo do processo reduz fortemente este conjunto de picos espúrios. Somente após de ser aplicada a etapa $T3$, obteve-se essencialmente a fase desejada.

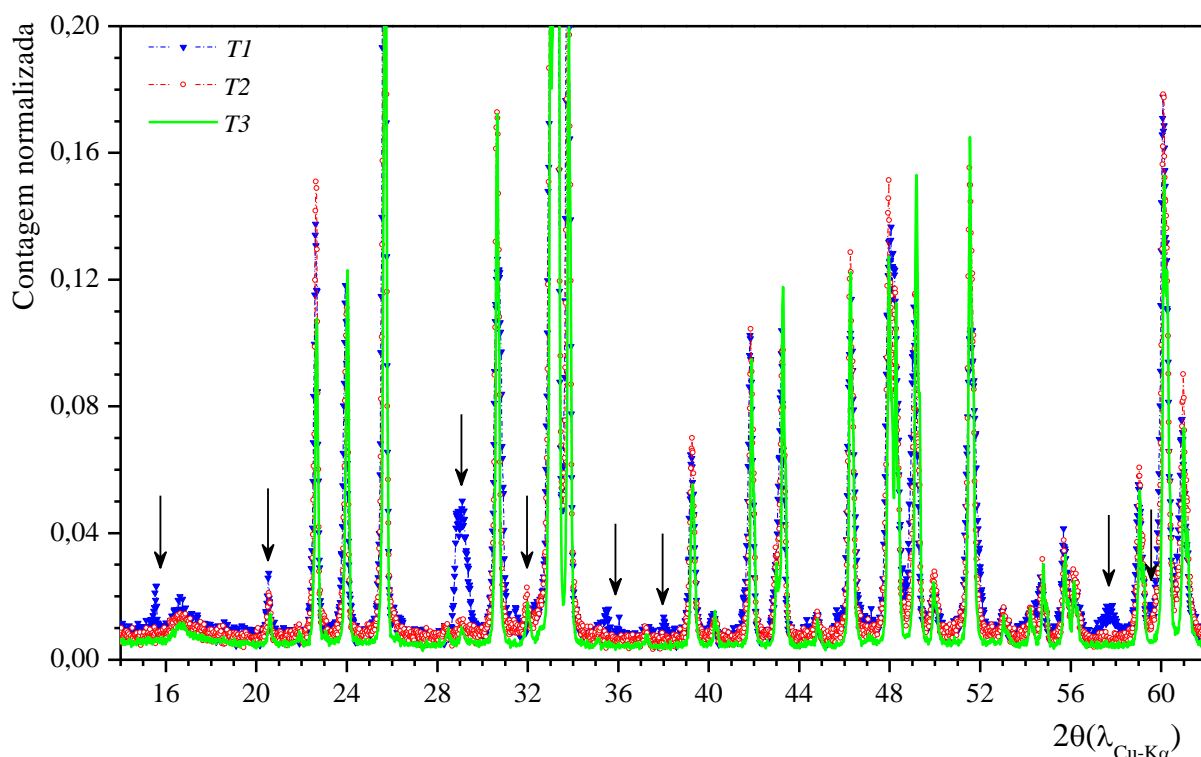
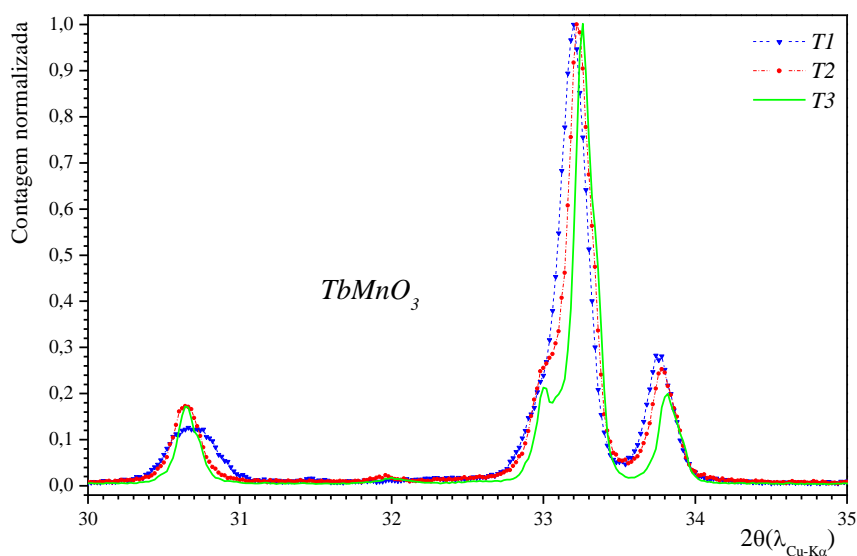


Figura 4.2 Intervalo no difratograma do $TbMnO_3$ nas etapas $T1$, $T2$, $T3$; evidenciando a presença de picos espúrios

A figura 4.3 mostra a ampliação de um intervalo do padrão de difração, evidenciando melhoria na resolução dos picos, relacionada com a consecução de um tamanho de cristalito ótimo. Este comportamento foi sistemático no padrão inteiro da etapa T3.

Figura 4.3 Evolução na qualidade da amostra nas três etapas. A etapa T3 (verde) leva a uma melhor definição dos picos da estrutura ortorrômbica.



A produção do composto $YbMnO_3$ foi mais simples, sendo que a reação foi completada com apenas duas etapas. O processo da síntese foi baseado em processos similares estabelecidos para compostos do tipo $RMnO_3$ com R = terra rara (Bolívar, 2007). O padrão obtido confirmou a fase hexagonal, a qual será novamente abordada na seção de refinamento estrutural.

4.1.2 Análise da estabilidade de $Yb_{1-x}Tb_xMnO_3$ ($x = 0,25; 0,50; 0,75$)

O mesmo procedimento de controle das reações foi realizado para todas as concentrações pretendidas. Nos gráficos das figuras 4.4(a) e 4.4(b) são apresentados os padrões de difração correspondentes às substituições $x = 0,25$ e $x = 0,75$ de Tb . Os picos espúrios mais proeminentes foram observados nos intervalos angulares 2θ de 28° a 43° para $x = 0,25$ e de 11° até 43° para a concentração 0,75.

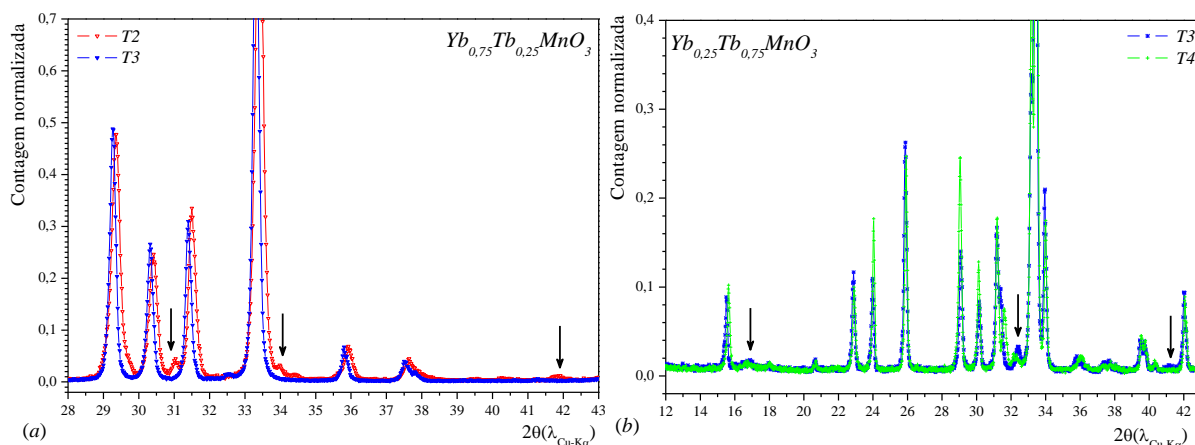


Figura 4.4 Padrões de difração para (a) $Yb_{0,75}Tb_{0,25}MnO_3$, (b) $Yb_{0,25}Tb_{0,75}MnO_3$.

No caso de $x = 0,25$, depois da etapa $T3$ se vê que picos espúrios desaparecem, como indicado pelas setas da figura 4.4(a). Como resultado deste conjunto de processos se produziu uma fase única, semelhante à fase hexagonal do $YbMnO_3$. Esta fase hexagonal será discutida com mais detalhe na seção de análise estrutural 4.2.

Para a substituição $x = 0,75$, foi necessária uma etapa adicional, $T4$. Este composto, mesmo depois de aplicar uma quarta etapa $T4$, não exhibe uma única fase; as análises de refinamento abordadas na próxima seção permitirão descrever melhor a disposição estrutural deste composto.

A figura 4.5 contém os difratogramas obtidos para a amostra de $x = 0,50$ ($Yb_{0,5}Tb_{0,5}MnO_3$) nas diferentes etapas do processo de produção. No interior da figura se vê uma ampliação de um intervalo do padrão, as setas destacam os picos de impurezas que vão desaparecendo no decorrer das etapas aplicadas. A etapa $T4$ garantiu que para estas condições se apresenta uma fase mais estável. Assim como na concentração $x = 0,75$, esta amostra não apresenta uma fase única.

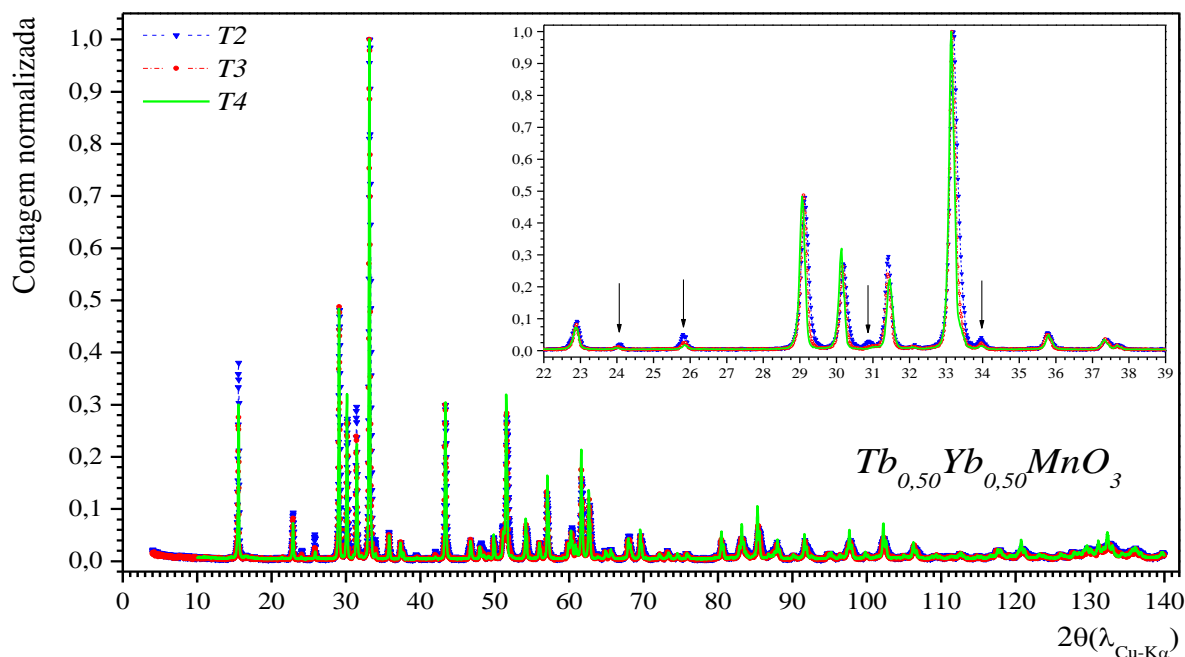


Figura 4.5 Padrão de difração $Yb_{0,50}Tb_{0,50}MnO_3$. (aumento salientando presença de impurezas).

Em resumo, é importante destacar que as amostras puras $YbMnO_3$ e $TbMnO_3$ necessitaram de um número diferente de etapas para se completar a reação, a saber dois e três respectivamente. Nos casos $x = 0,50$ e $x = 0,75$ onde se encontraram compostos com duas fases, foi necessário de quatro etapas para ter a reação completada. Finalmente, no caso de $x = 0,25$ os picos espúrios desaparecem depois de três etapas, e se vislumbrou uma fase única.

4.1.3 Análise estrutural do YbMnO_3

A coleta dos dados de difração foi feita em temperatura ambiente, com intervalo angular de 4° a 140° (2θ), passo $0,02^\circ$ e tempo de coleta 10 s por passo. Depois de se garantir que a reação havia sido concluída, foi tomado o difratograma e analisados os resultados.

O refinamento foi realizado utilizando o software GSAS desenvolvido por A.C. Larson e Von Dreele (2000) (General Structure Analysis System); este está formado por um conjunto de programas para o processamento e análise de dados de difração em pó coletados com raios X, ou nêutrons. No GSAS o refinamento estrutural foi executado utilizando os métodos de Rietveld (seção 3.4) e Le Bail (Le Bail, 2005)⁶.

Para dar início ao refinamento se precisa de: um modelo estrutural do composto –arquivo CIF, o arquivo instrumental e o arquivo experimental –dados coletados. O arquivo instrumental inclui informação de parâmetros geométricos e óticos do difratômetro, bem como algumas informações da função de perfil. A função utilizada para todas as amostras foi uma pseudo-Voigt modificada Finger, Cox e Jephcoat (1994). De forma geral, no processo de refinamento se liberaram sucessivamente: parâmetros de rede, deslocamento da amostra, parâmetros de perfil, ruído de fundo – descrito por polinômios de Chebyshev, posições atômicas e ADPs; quando necessário, incluem-se funções que descrevem a rugosidade e/ou a orientação preferencial.

Na figura 4.6 são apresentados os resultados gráficos do refinamento, o padrão experimental, o padrão calculado, a diferença e os picos de Bragg da estrutura hexagonal $P6_3cm$ na qual cristalizou a manganita de itérbio, TbMnO_3 .

⁶ A integração dos picos de difração é realizada para obter um conjunto de intensidades associadas a picos de Bragg. Neste processo é feita uma decomposição do difratograma em componentes de Bragg sem referência a um modelo estrutural. O método de Le Bail é um método de integração de picos que determina as intensidades integradas de forma iterativa. Na decomposição total do padrão os parâmetros de rede e a forma do pico são refinados durante cada ciclo, utilizando mínimos quadrados. O processo de integração produz um conjunto de intensidades relativas à difração dos diversos planos cristalográficos.

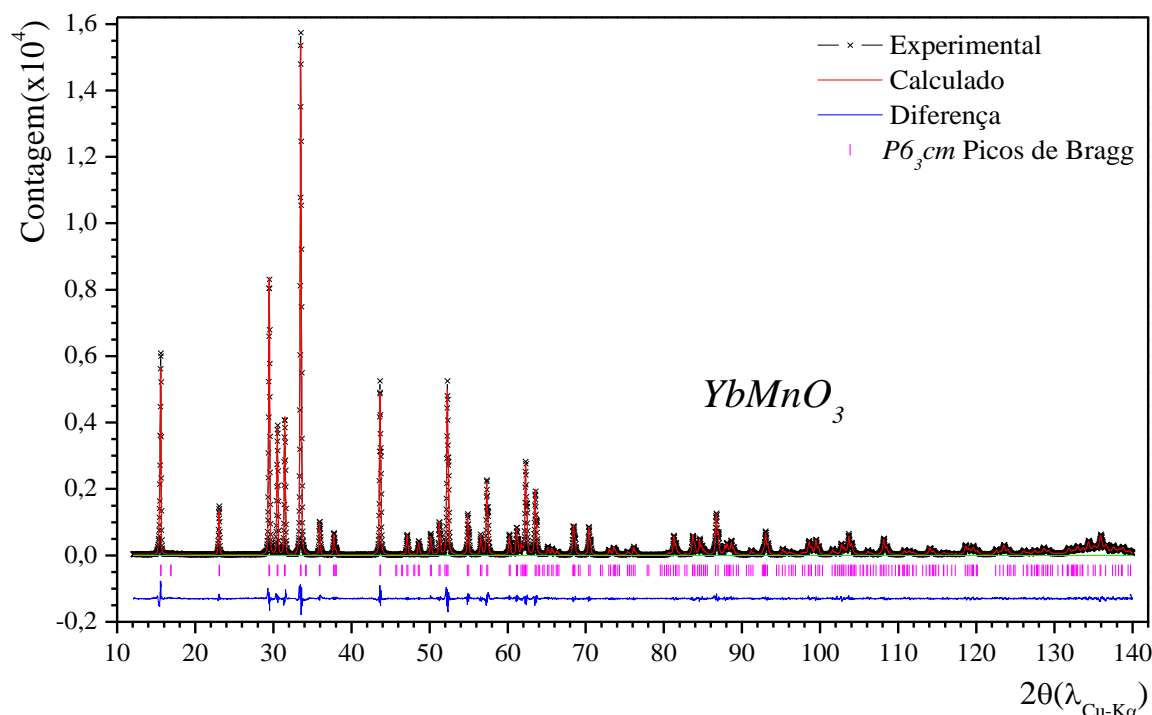


Figura 4.6 Padrões de difração do $YbMnO_3$: experimental (círculos pretos), calculado do refinamento (linha vermelha), diferença entre os padrões (linha azul) e picos de Bragg (linhas magentas).

A estrutura cristalina foi refinada utilizando os dados reportados por van Aken, (2001c) para um monocristal de $YbMnO_3$. Os resultados do refinamento confirmaram a presença de uma fase única de estrutura hexagonal e grupo de espaço $P6_3cm$, como era de se esperar (Yakel, *et al.*, 1963; van Aken, *et al.*, 2001c; Isobe, *et al.*, 1991). Os parâmetros de rede e os fatores de qualidades são apresentados na tabela 4.1.

Tabela 4.1 Parâmetros de rede e fatores de qualidade do refinamento para $YbMnO_3$ em comparação com os valores reportados por van Aken (2001c)

$YbMnO_3$ ($P6_3cm$) $Z = 6$	Presente trabalho	van Aken
$a(\text{Å})$	6,0590(7)	6,0584(6)
$b(\text{Å})$	6,0590(7)	6,0584(6)
$c(\text{Å})$	11,3677(15)	11,3561(7)
$V(\text{Å}^3)$	361,42(10)	360,97(6)
$V/Z(\text{Å}^3)$	60,24(3)	
R_p	0,0791	0,030
R_{wp}	0,1166	0,072
χ^2	2,679	1,08

Comparando-se os resultados com o trabalho de van Aken *et al.* (2001c) as diferenças dos parâmetros são menores que 1%. O parâmetro c reportado por Isobe *et al.* (1991) é maior que o valor encontrado no presente trabalho assim como o valor reportado por van Aken. Em

consequência, os parâmetros achados concordam bem com os relatos da literatura e são confiáveis devido às pequenas diferenças com outros compostos isoestruturais (van Aken, *et al.*, 2001a, b, c).

Nos compostos $RMnO_3$ com simetria hexagonal, os íons Mn^{3+} geralmente estão cercados por uma bipirâmide trigonal de cátions de oxigênio. As bipirâmides se ligam pelas esquinas que compartilham os íons oxigênio que se localizam em planos paralelos ao plano ab , e se nomeiam oxigênios equatoriais, O_{eq} . Entre estes poliedros há camadas de átomos lantanídeos R , como se esclareceu na seção 2.1.6. O conjunto das posições atômicas é dado na tabela 4.2 (van Aken, *et al.*, 2004). Os lantanídeos, $R1$ e $R2$, estão localizados exatamente entre dois dos oxigênios equatoriais, $O3$ e $O4$, respectivamente, de camadas consecutivas. Os oxigênios $O1$ e $O2$, localizados acima e abaixo do íon Mn^{3+} , são axiais e fecham os vértices da bipirâmide. O arranjo das bipirâmides trigonais é mostrado na figura 4.7 onde se vê cada O_{eq} compartilhado por três bipirâmides. Estes oxigênios compõem uma rede triangular como é salientado na figura.

Tabela 4.2. Coordenadas fracionárias de manganitas hexagonais ($RMnO_3$).

Átomo	x	y	z
$R1$	0	0	$1/4-\delta$
$R2$	$1/3$	$2/3$	$1/4+\delta$
Mn	$\sim 1/3$	0	~ 0
$O1$	$1/3+\delta$	0	$\sim 1/6$
$O2$	$1/3-\delta$	0	$\sim -1/6$
$O3$	0	0	$-\delta$
$O4$	$1/3$	$2/3$	δ

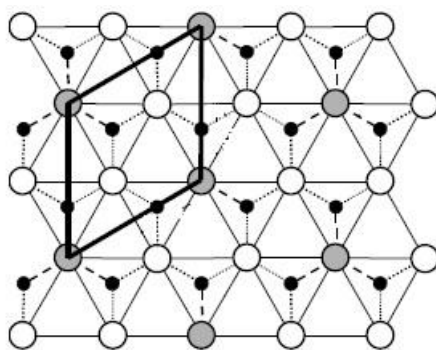


Figura 4.7 Seção transversal de $P6_3cm$: $O3$ (círculo cinza), $O4$ (círculo branco), e Mn (ponto preto). A célula unitária está representada pelas linhas mais espessas.

Na manganita $YMnO_3$ as análises cristalográfica em temperaturas acima da temperatura de transição ferroelétrica ($900\text{ K} < T_C < 1000\text{ K}$) revelaram uma estrutura centrossimétrica

$P6_3/mcm$. Entretanto, em temperaturas abaixo da transição se observou a estrutura não centrossimétrica $P6_3cm$ (Abrahams, 2001). Não obstante no $YbMnO_3$ não se encontraram transições de fase cristalina em temperaturas menores que 1350 K (Jeong, *et al*, 2007), e nesta faixas de temperaturas a estrutura vista foi a $P6_3cm$. Para esta fase cristalina todos os átomos possuem coordenadas z refináveis devido à perda de centrossimetria, contrário acontece na fase centrossimétrica $P6_3/mcm$. Na tabela 4.3 se veem os resultados de refinamento do $YbMnO_3$; as posições atômicas e os ADPs (parâmetro de deslocamento atômico), u , são apresentados. Comparando as tabelas 4.2 e 4.3 se observa que o valor δ é aproximadamente 0,02 vezes o parâmetro de rede. Os valores obtidos nos refinamentos concordam com os valores reportados nas citações anteriores.

Tabela 4.3. Coordenadas e ADPs isotrópicos (u) refinados para o $YbMnO_3$ na célula $P6_3cm$.

Átomo	$x/a(\text{Å})$	$y/b(\text{Å})$	$z/c(\text{Å})$	$u(\text{Å}^2)$
<i>Yb1</i>	0	0	0,2734(6)	0,0061(4)
<i>Yb2</i>	0,33333	-0,33333	0,2309(9)	0,0049(2)
<i>Mn</i>	0,3251(9)	0	-0,0015(8)	0,0039(4)
<i>O1</i>	0,319(2)	0	0,1577(14)	0,004(4)
<i>O2</i>	0,367(2)	0	-0,1694(13)	0,009(5)
<i>O3</i>	0	0	-0,0202(20)	0,004(7)
<i>O4</i>	0,33333	-0,33333	0,0190(12)	0,004(4)

A tabela 4.4 apresenta as distâncias entre o íon Mn^{3+} e os oxigênios mais próximos *O1*, *O2*, *O3* e *O4*. Alguns resultados da literatura foram utilizados a fim de comparar os valores do refinamento, daí é evidente que os nossos resultados são mais próximos dos valores reportados por Isobe *et al.*(1991).

Tabela 4.4. Distâncias de ligação (Å) determinadas para o $YbMnO_3$.

$RMnO_3$- referência	<i>Mn-O1</i>	<i>Mn-O2</i>	<i>Mn-O3</i>	<i>Mn-O4</i> (×2)	$\langle Mn-O \rangle$	$\Delta(10^{-4})$
<i>Yb</i> -presente trabalho	1,8101(2)	1,9252(3)	1,9811(2)	2,0584(2)	1,97(8)	22,4
<i>Yb</i> -van Aken <i>et al.</i> (2001c)	1,867	1,868	2,039	2,034	1,9684	17,8
<i>Lu</i> -Yakel, <i>et al.</i> (1963)	1,93	1,84	1,98	2,06	1,974	17,5
<i>Yb</i> -Isobe, <i>et al.</i> (1991)	1,866	1,924	1,992	2,040	1,972	11,9

As distâncias calculadas permitem encontrar o fator de tolerância a partir do modelo de ligação de valência (*Bond Valence Method, BVM*) e comparar com o fator de tolerância calculado utilizando o modelo geométrico de Goldschmidt, citado na seção 2.1.1. O modelo de ligação de valência é utilizado para estimar o estado de oxidação dos átomos a partir das distâncias de ligação e também permite aferir alguns parâmetros de distorção de uma estrutura cristalina; ele se baseia principalmente na segunda regra de Pauling⁷. No apêndice 4 se aprofunda mais na discussão deste modelo. É importante mencionar que o *BVM* não depende do tipo de composto, podendo ser usado em estudos de materiais iônicos, covalentes ou metálicos de forma razoável.

Os fatores de tolerância calculados pelo método geométrico de Goldschmidt e de *BVM* são 0,832 e 0,826 respectivamente. Estes dois valores diferem em apenas 0,75% entre si. Contudo, comparando com fatores calculados por outros autores, observam-se diferenças mais marcantes, como no caso de Zang *et al.* (2007), cujo fator de tolerância calculado pelo método *BVM* é 0,869. A diferença vem do tipo de expressão utilizada no cálculo, uma vez que no presente trabalho foi utilizada a equação (4A.5) do apêndice 4 que requer todos os valores s_{ij} para um determinado íon central, enquanto que Zang escolheu a expressão (4A.4) que emprega apenas um valor aproximado, V_i . (estado de oxidação do íon i).

Müller e Yakel, dentre outros autores, estabeleceram critérios de estabilidade estrutural de forma que determinadas faixas do fator de tolerâncias são associadas com uma estrutura cristalina particular. Como foi discutido anteriormente, seção 2.1.1, a divergência nos critérios faz do fator de tolerância apenas uma estimativa aproximada da distorção. Aproveitando o valor dos fatores de tolerância se aplicou outro critério para manganitas. Nele se estabelece que a fase mais estável é ortorrômbica quando $t > 0,855$ (e menor que 1, que é o valor da estrutura cúbica) enquanto que para $t < 0,855$ a preferência é pela fase hexagonal (Bos, *et al.*, 2001). Seguindo este critério o valor de $t = 0,826$ indica a estrutura hexagonal como estável e, portanto, se confirmaria o que foi obtido para o $YbMnO_3$. Em contraposição, o valor encontrado por Zang dá como estrutura estável a ortorrômbica. Portanto, o melhor é considerar este parâmetro apenas como indicador de distorção em relação à fase cúbica, e não

⁷ Em 1929 Linus Pauling introduziu a ideia de “intensidade de valência” (Bond strength) na segunda regra das cinco criadas para a determinação de estruturas complexas de cristais iônicos (Brown, 1992). A segunda regra estabelece que uma estrutura iônica será estável na medida em que a soma das intensidades das ligações de valência electrostáticas (s_{ij}) que atingem um íon seja igual à carga deste. A ligação de valência (s_{ij}) é definida como o quociente entre a carga do íon sobre o número de coordenação dele.

se prender a ele para determinar a simetria. Outras considerações de distorções levam em conta modificações internas na estrutura como, por exemplo, inclinações e deformações nos poliedros que a compõem.

Como já se abordou anteriormente, as distorções nas perovskitas são consequência de instabilidades eletrônicas dos íons metálicos. A distorção de J-T e o mecanismo de inclinação dos poliedros podem ser analisados levando-se em conta as irregularidades das distâncias de ligação e dos ângulos de ligação entre as cadeias de *Mn-O-Mn*. A equação (2.2) é utilizada para determinar o grau de distorção em um poliedro de coordenação, considerando o desvio das distâncias *Mn-O* relativo ao valor médio $\langle Mn-O \rangle$. Para o poliedro em consideração, ou seja, uma bipirâmide *MnO₅*, empregaram-se os valores das distâncias da tabela 4.4, obtendo-se um parâmetro de distorção, $\Delta = 22,4 \times 10^{-4}$. Ao se comparar esse resultado com valores encontrados usando as distâncias de ligação das duas referências que aparecem na tabela 4.4, é observado que o presente valor é maior, indicando que a distorção no presente caso é grande.

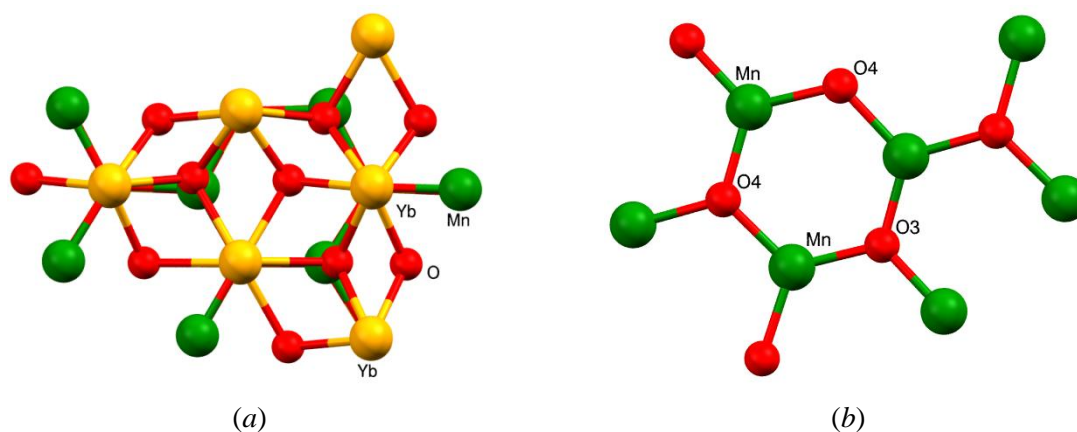


Figura 4.8 (a) Estrutura $P6_3cm$ vista basal. (b) MnO_3 no plano ab , os ângulos e as distâncias de ligação foram estimadas neste plano.

Para determinar a distorção do poliedro *MnO₅* deve-se analisar os ângulos e as distâncias no arranjo hexagonal. O arranjo hexagonal em planos perpendiculares ao eixo *c* acontece devido a ligações *Mn-O₃* e *Mn-O₄*. A diferença entre as duas ligações tem um valor de 0,08Å, mas este valor por si só não determina distorção. Os ângulos *Mn-O₃-Mn* e *Mn-O₄-Mn* nas cadeias triangulares *MnO₃* da rede hexagonal, figura 4.8(b), foram de 118,864°(2) e 118,728°(2), respectivamente. A diferença entre o ângulo ideal da cadeia *Mn-O-Mn* no arranjo hexagonal, 120°, e a média dos valores encontrados, $\langle \omega \rangle$, é 1,2°, e indica uma leve inclinação dos poliedros *MnO₅* dentro da estrutura hexagonal. Em resumo, duas distorções são

observadas na bipirâmide: *i*) a sua inclinação, que é muito pequena, e *ii*) a deformação devida às diferenças nas distâncias, que é maior e mais significativa.

4.1.4 Análise estrutural do $TbMnO_3$

A coleta dos dados de difração foi realizada nas mesmas condições descritas na seção anterior. Na figura 4.9 se apresenta um intervalo angular resultado do refinamento. Nesse intervalo aparece um conjunto de picos bem representativos da fase. Pode-se ver que o perfil do padrão calculado concorda bastante bem com os dados experimentais, e que os planos de Bragg representados pelas linhas magenta coincidem bem com o padrão observado.

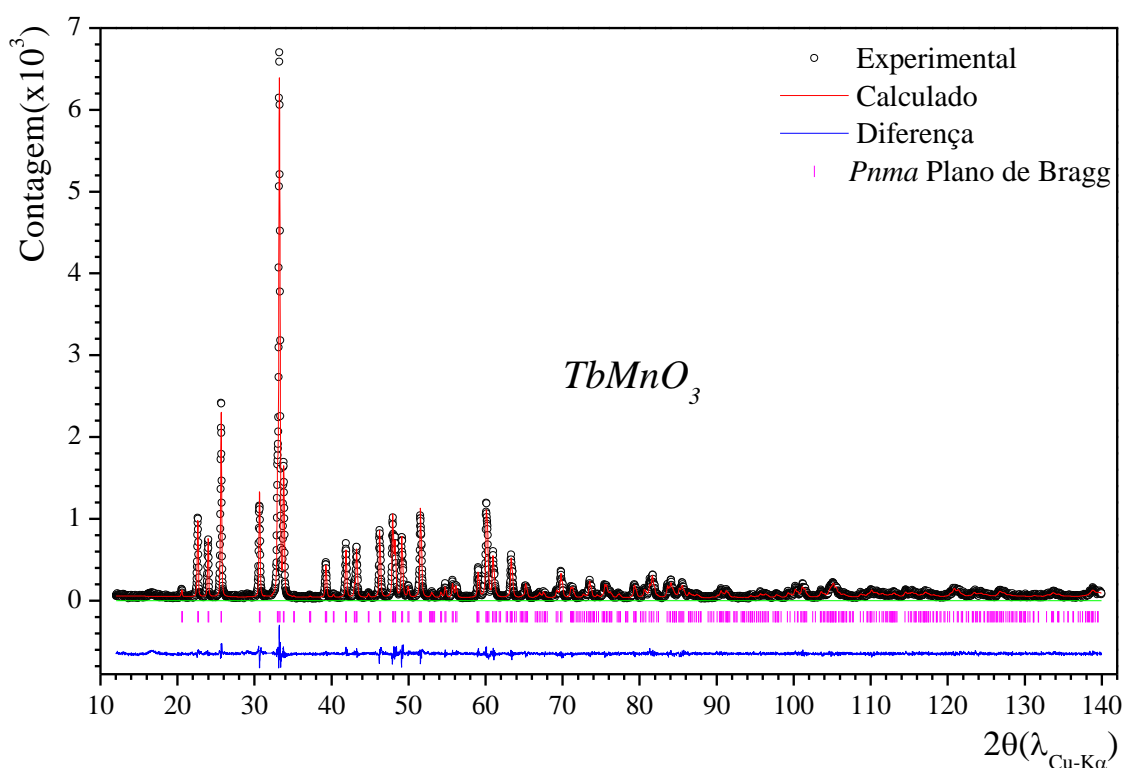


Figura 4.9 Resultados do $TbMnO_3$: padrão experimental (círculos pretos), padrão calculado (linha vermelha), diferença entre padrões (linha azul) e picos de Bragg (linhas magenta).

O refinamento foi feito usando o modelo estrutural inicial reportado por Blasco *et al.*, (2000). Os resultados do processo confirmaram que a cristalização do $TbMnO_3$ deu-se em uma fase única, ortorrômbica, com grupo de espaço $Pnma$; é importante frisar que esta estrutura é a distorção mais comum nas perovskitas cúbicas. Alguns relatos da literatura apresentam o grupo $Pbnm$ para este composto, contudo este grupo é equivalente a $Pnma$ (62). Os parâmetros de rede obtidos estão exibidos na tabela 4.5 onde também se veem alguns valores referidos por relatos da literatura (Blasco, *et al.*, 2000; Alonso *et al.*, 2000); é notado

que as diferenças são menores de 0,5%. Os principais parâmetros de qualidade obtidos são $R_p = 0,0891$; $R_{wp} = 0,1226$ e $\chi^2 = 1,720$.

Tabela 4.5 Parâmetros de rede obtidos do refinamento para $TbMnO_3$.

$TbMnO_3$ ($Pnma$) $Z = 4$	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$V(\text{Å}^3)$
Presente trabalho	5,8307 (2)	7,4146 (3)	5,3031 (2)	229,27 (2)
Blasco, <i>et al.</i> (2000)	5,8557(1)	7,4009(1)	5,3019(1)	229,76(1)
Alonso, <i>et al.</i> (2000)	5,8384(1)	7,4025(1)	5,29314(5)	228,760(6)

Se considerarmos que a estrutura ortorrômbica é uma distorção de uma estrutura cúbica, os parâmetros de rede devem cumprir com as relações seguintes:

$$a \sim \sqrt{2} a_p \quad b \sim 2a_p \quad c \sim \sqrt{2} a_p$$

onde a_p é o parâmetro de rede de uma célula ideal que, em geral é $\sim 4\text{Å}$. A partir dos parâmetros obtidos para esta fase o parâmetro que representaria a célula ideal seria $\sim 3,8\text{Å}$, que está perto do valor ideal. Calculando-se com os valores de b e c encontra-se um parâmetro a_p levemente menor. Este é um critério que também se referencia ao desvio da estrutura ortorrômbica relativa à estrutura cúbica e, para este caso fica claro que a estrutura tem alguma distorção.

As coordenadas atômicas e os ADPs isotrópicos (u) da estrutura ortorrômbica refinada são apresentados na tabela 4.6. Comparando com os resultados reportados por Blasco, *et al.* (2000) e Alonso, *et al.*(2000) os valores das coordenadas alcançam diferenças menores que 2,9%. Vale a pena mencionar que nas referências as amostras são policristais de $TbMnO_3$, ou seja, estão se realizando comparativos com amostras bastante próximas, diferente do caso do $YbMnO_3$. A preparação da amostra de Blasco, *et al.*, foi similar ao processo utilizado neste trabalho, bem como as condições de coleta das medidas. Por outro lado, o composto medido por Alonso, *et al.*, foi produzido utilizando um processo diferente e, além disso, as medidas foram realizadas com difração de nêutron. Em comparação das posições atômicas da tabela, os dois relatos são bastante próximos. Resumindo, considera-se que a amostra policristalina de $TbMnO_3$ produzida, além de confirmar uma única fase, cristalizou no sistema esperado e com parâmetros de rede e fatores de qualidade que indicam boa concordância com estruturas da reportadas.

Tabela 4.6 Resultados do refinamento de posições atômicas e ADPs isotrópicos, $TbMnO_3$ ($Pnma$).

Átomo	$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z(\text{Å})$	$u(\text{Å}^2)$
$R1$	0,0800(14)	0,25	0,9836(2)	0,0096(11)
Mn	0	0	0,5	0,0088(12)
$O1$	0,4638(14)	0,25	0,1577(14)	0,004(4)
$O2$	0,367(2)	0	-0,1694(13)	0,009(5)

Conhecidos os parâmetros de rede e as coordenadas atômicas, basta serem confirmadas e quantificadas as distorções que poderiam ser vistas no material. A tabela 4.7 contém as distâncias de ligação necessárias para calcular os fatores de tolerância, os quais são apresentados na tabela 4.8.

Tabela 4.7 Distâncias de ligação $Mn-O_i$ (Å), ângulos $Mn-O-Mn$ ($^\circ$) no octaedro MnO_6 , produto do refinamento do $TbMnO_3$, $\langle \omega \rangle$ é o ângulo de inclinação do poliedro e c_2 que define a ocupação dos orbitais ligantes e antiligantes.

	$TbMnO_3$ - $Pnma$	Alonso, <i>et al.</i> (2000)	Blasco, <i>et al.</i> (2000)
$Mn-O1$	1,945(2)	1,9401(7)	1,946(1)
$Mn-O2$	2,333(7)	2,221(2)	2,243(4)
$Mn-O2^i$	1,906(7)	1,905(2)	1,889(4)
$\langle Mn-O \rangle$	2,028(6)	2,022(1)	2,026
$\Delta(\times 10^{-4})$	51,7	48,9	58,7
$Mn-O1-Mn$	144,7(5)	145,06(3)	143,98(6)
$Mn-O2-Mn$	144,3(2)	145,36(7)	145,7(1)
$\langle Mn-O1-Mn \rangle$	144,4(3)	145,26(4)	145,1
$\langle \omega \rangle$	35,6	34,7	34,9
c_2	0,8446	0,8260	0,8395

Simetria: $i - x, -y, 1 - z$

Tabela 4.8 Fatores de tolerância calculados por raio iônico e BVM para o $TbMnO_3$.

t_G (Goldschmidt)	t_{BV} (BVM)
0,845	0,851

Sem dúvida, os valores do fator de tolerância são maiores que aqueles obtidos para o $YbMnO_3$, assim, aplicando o critério das fases em função do fator de tolerância, os valores da tabela indicariam que a estrutura mais estável deveria ser a hexagonal; entretanto, o composto cristalizou na fase ortorrômbica. Por consequência, o fator t prediz uma fase “estável” embora nos relatos da literatura a fase estável seja outra. Isto deixa dúvida na hora de utilizar este

conceito para dar uma cristalização correta, além disso, são muitos os intervalos que produzem diversos critérios, que acabam criando contradições entre eles. A diferença entre os dois fatores de tolerância calculados (t_G e t_{BV}) é de 0,7%, isto sugere que os métodos de estimativa do fator de tolerância estão gerando valores próximos. Cabe dizer que trabalhos dedicados ao cálculo de fatores de tolerância reportam valores diferentes; por exemplo, Zang, *et al.* (1998), estimaram um fator de $t = 0,892$ para o $TbMnO_3$, empregando o formalismo do *BVM*, enquanto Alonso, *et al.* (2000), reportaram $t = 0,867$ a partir da expressão de Goldschmidt, ou de Raio Iônico. Estes dois exemplos são muito aproximados, alias, o mesmo Alonso *et al.* (2000) fala no trabalho que o fator tem um objetivo mais comparativo, devido ao fato de ter sido utilizado um raio iônico para Tb^{3+} com coordenação incorreta. De novo se evidencia a falta de uma uniformização no critério ou uma padronização, a fim de estimar fatores deste tipo. Goldschmidt (1926) afirmou que enquanto o fator de tolerância diminui, o grau de distorção aumenta, então, além do fator de tolerância estimado devem ser considerados outros fatores de distorção.

Para quantificar a distorção do octaedro MnO_6 , se utiliza a expressão 2.2. Na tabela 4.7 aparecem os valores de Δ e se vê que o valor encontrado nesse trabalho fica entre os parâmetros calculados por Alonso, *et al.* e Blasco *et al.* Comparações com valores encontrados em outras manganitas ortorrômbicas (Alonso, *et al.* 2000, e Rodríguez-Carvajal, *et al.* 1998) indicam que a distorção do $TbMnO_3$ é a maior. É interessante observar nos dados reportados por esses dois trabalhos, que tanto os parâmetros de rede a e c quanto os valores das distâncias $Mn-O$ aumentam com o aumento dos raios iônicos, para íons de tamanho menor do Tb^{3+} . O ângulo de inclinação do poliedro $\langle\omega\rangle = 180^\circ - \langle Mn-O-Mn \rangle$ dado na tabela, ao ser comparado com outras medidas indica que a distorção poliédrica está acompanhada de uma inclinação importante.

É claro que a distorção octaédrica está presente no sistema $TbMnO_3$, mas dentro da manganita se deve considerar que o cátion Mn^{3+} é um íon de Jahn-Teller (JT), que fica envolvido em um ambiente octaédrico e, por causa disto, se produz uma distorção axial que remove a degenerescência dos orbitais d . A distorção de JT, em geral, está caracterizada pelo alongamento ou encurtamento das distâncias das ligações entre o íon manganês e os oxigênios, como foi descrito na seção 2.1.5. Na análise do parâmetro de distorção foram utilizadas as distâncias entre os íons do poliedro MnO_6 , não obstante, no caso da distorção JT devem ser analisados os modos de vibração característicos da distorção.

Em compostos como $LaMnO_3$ estes modos são Q_2 e Q_3 e estão definidos da seguinte maneira

$$Q_2 = \frac{2(l-s)}{\sqrt{2}} \quad Q_3 = \frac{2(2m-l-s)}{\sqrt{6}}, \quad (4.1)$$

onde l , m e s são as distâncias de ligação $Mn-O$ longa, mediana e curta, respectivamente (Kanamori, 1960; Rodríguez-Carvajal, 1998). A quebra da simetria nos orbitais e_g devido ao efeito de JT pode ser descrita pelos coeficientes c_1 e c_2 que determinam a ocupação dos orbitais⁸. Na tabela 4.8 aparecem os valores calculados para os coeficientes em $TbMnO_3$ e se confirma a quebra da degenerescência no orbital e_g , os valores dos coeficientes da ocupação orbital estão em concordância com outros valores reportados.

4.1.5 Análise estrutural do $Yb_{1-x}Tb_xMnO_3$ ($x = 0,25; 0,50$ e $0,75$)

Os padrões calculados, experimentais, diferenças e planos de Bragg para cada fase presente na análise são mostrados para os três compostos nas figuras 4.10 e 4.11(a) e (b). Nas figuras se observam coincidências entre o modelo teórico utilizado e os dados experimentais

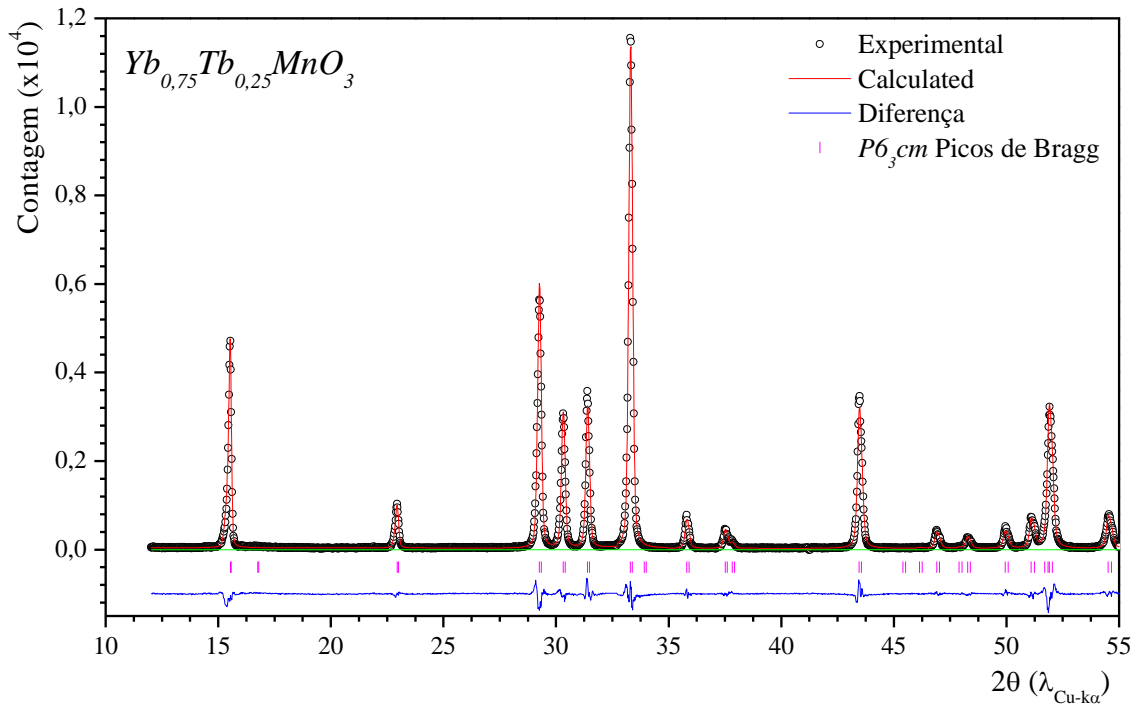


Figura 4.10 Padrões do $Yb_{0,75}Tb_{0,25}MnO_3$: experimental (círculo), calculado do refinamento (linha vermelha), diferença entre os padrões (linha azul) e picos de Bragg no intervalo entre 10° e 55° (2θ).

⁸⁸ Os orbitais ligante (Ψ_g) e antiligante (Ψ_e) são obtidos como combinações lineares de: $\Psi_g = c_1\phi_{x^2-y^2} + c_2\phi_{3z^2-r^2}$, e $\Psi_e = c_1\phi_{x^2-y^2} - c_2\phi_{3z^2-r^2}$. Os coeficientes c_1 e c_2 se calculam das expressões: $\tan \varphi = Q_2/Q_3$ e $\tan \varphi/2 = c_1/c_2$ (Kanamori, 1960).

As figuras 4.10 e 4.11(b) no intervalo 2θ de 10° até 55° deixam ver com mais detalhe o perfil do padrão calculado e os dados experimentais, ficando evidente a boa concordância dos picos do padrão de difração com os picos de Bragg. O padrão da figura 4.10 corresponde ao composto $Yb_{0,75}Tb_{0,25}MnO_3$ refinado apenas utilizando a fase hexagonal do $YbMnO_3$. As figuras 4.11(a) e 4.11(b) correspondem às amostras com fase dupla, hexagonal $P6_3cm$ e ortorrômbica $Pnma$.

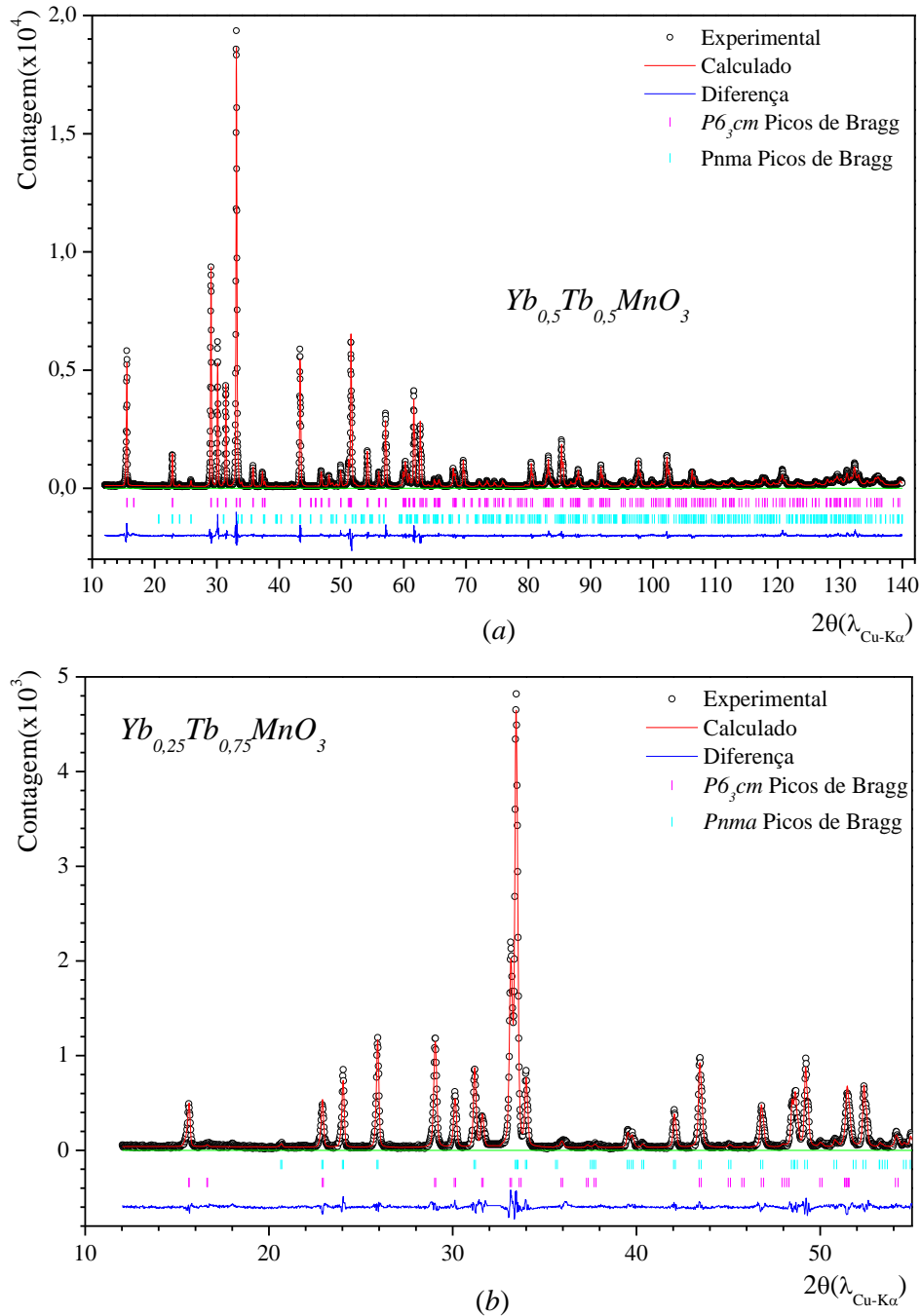


Figura 4.11 Padrões de difração experimental e calculado para (a) $Yb_{0,50}Tb_{0,50}MnO_3$ e (b) $Yb_{0,25}Tb_{0,75}MnO_3$.

Das cinco amostras produzidas, quatro delas apresentam fase hexagonal: $YbMnO_3$, $Yb_{0,75}Tb_{0,25}MnO_3$, $Yb_{0,50}Tb_{0,50}MnO_3$ e $Yb_{0,25}Tb_{0,75}MnO_3$, e três apresentam fase ortorrômbica: $Yb_{0,50}Tb_{0,50}MnO_3$, $Yb_{0,25}Tb_{0,75}MnO_3$ e $TbMnO_3$. Nas duas amostras, $x = 0,50$ e $0,75$ na que se observa a coexistência das duas fases, o refinamento foi realizado utilizando análise quantitativa de fases e os modelos estruturais que deram início ao refinamento partiram dos compostos puros refinados previamente. Os resultados de um primeiro refinamento foram usados para estudar a fração de fase presente no composto. Deste esquema se fez evidente que a presença majoritária dos Yb^{3+} favorece o surgimento da fase hexagonal e a presença majoritária dos Tb^{3+} favorece a fase ortorrômbica. Este resultado permitiu constatar que nos compostos com duas fases os sítios na estrutura $P6_3cm$ são preferencialmente ocupados pelos íons Yb^{3+} , enquanto que os íons Tb^{3+} têm preferência pela estrutura ortorrômbica.

Os átomos de Yb e Tb estão presentes nos óxidos produto da reação de estado sólido com frações $(1-x)$ e x , respectivamente. Como hipótese inicial se propôs que os dois elementos poderiam estar presentes nas duas fases encontradas nos compostos sintetizados, além disso, estes átomos poderiam ocupar todos os sítios possíveis em cada estrutura. A seguir será exposto o modelo utilizado para a determinação da ocupação dos íons.

4.1.5.1 Formulação para os parâmetros de ocupação

Algumas restrições foram impostas durante os refinamentos para garantir a composição química correta, bem como a estabilidade da estequiometria total estabelecida nos valores x . É útil escrever o conjunto de parâmetros necessários para formalizar algumas das relações de restrição a serem impostas na execução do GSAS:

n^{atomoj} = número de átomos de um elemento j (*i.e.*, Yb ou Tb);

$m(k)$ = multiplicidade do sítio k ;

$oc(k)$ = ocupação do sítio k ;

$sf(i)$ = fator de escala para a fase i (*i.e.*, hexagonal ou ortorrômbica);

As equações a seguir descrevem as condições consideradas durante o processo de refinamento.

Para um determinado átomo j na fase i e no sítio k se tem que:

$$n_{fase\ i}^{atom\ j}]_{sítio\ k} \propto \frac{sf(i)}{sf(Hex) + sf(Orto)} (m(k) \times oc(k))]_{atomo\ j} \quad (4.2)$$

Portanto, o quociente entre o número total de átomos Tb e o número total de átomos Yb fica:

$$\frac{n_{total}^{Tb}}{n_{total}^{Yb}} = \frac{\sum_{fases} \frac{sf(i)}{sf(Hex) + sf(Orto)} \sum_{sítio} (m(k) \times oc(k))]^{Tb}}{\sum_{fases} \frac{sf(i)}{sf(Hex) + sf(Orto)} \sum_{sítio} (m(k) \times oc(k))]^{Yb}} = \frac{x}{1-x} \quad (4.3)$$

Cada sítio k em cada fase i está 100% ocupado:

$$oc(k)_{phase\ i}^{Tb} + oc(k)_{phase\ i}^{Yb} = 1. \quad (4.4)$$

Quando o padrão de difração contém contribuições de mais de uma fase, a fração de fase para cada componente da amostra analisada constitui um parâmetro importante. A maioria de programas utilizados para refinamentos apresentam seus resultados em termos da fração por peso Wf , mas a fração atômica pode ser mais adequada quando o interesse for a quantidade relativa de átomo, e não a quantidade relativa de massa. Nos resultados que se mostrarão e discutirão a seguir, a fração de uma determinada fase $Pf(i)$ é um fator muito mais interessante, e o valor que toma é

$$Pf(i) = \frac{sf(i)}{sf(Hex) + sf(Ort)}. \quad (4.5)$$

Nas amostras com fase única é claro que o parâmetro de ocupação por sítio $oc(k)$ coincide com os valores de concentração $(1-x)$ e x para Yb e Tb , respectivamente. Em vista disso, os parâmetros de ocupação $oc(k)$ não foram refinados para esses casos (Bolívar, *et al.*, 2013).

No caso de amostras com duas fases um primeiro refinamento calcula um fator de escala $Sf(i)$ para cada fase; a partir deste valor se calcula a ocupação por sítio utilizando as equações (4.2) e (4.5). O processo inicia com valores triviais de ocupação para os íons Yb e Tb , $oc(k)$, o fator de escala resultante de um primeiro refinamento, $Sf(i)$ – e a fração de fase associada $Pf(i)$ – são empregados para recalculer a ocupação do íon de terra rara; este processo foi realizado de forma iterativa até que a diferença entre os valores de ocupação por sítio seja desprezível. É necessário destacar, que na fase hexagonal, onde os íons terra rara podem ocupar duas posições de Wyckoff, o fator de ocupação desses dois sítios era igual, ou seja, a ocupação do sítio $2a$, $oc(2a)$, foi igualada à ocupação do sítio $4c$, $oc(4c)$, para cada íon. Os valores da

fração de fase e as ocupações por sítio encontradas nas etapas finais do refinamento estão na tabela 4.9.

Tabela 4.9 Fatores de peso $Wf(i)$, frações de fase $Pf(i)$ e ocupação por sítio $oc(k)$; $P6_3cm$ e $Pnma$.

Composto	Grupo	Wf	Pf	$oc(Yb)$	$oc(Tb)$
$Yb_{0,50}Tb_{0,50}MnO_3$	$P6_3cm$	0,9585(17)	0,937(2)	0,523(3)	0,477(3)
	$Pnma$	0,0415(17)	0,063(2)	0	1
$Yb_{0,25}Tb_{0,75}MnO_3$	$P6_3cm$	0,3019(18)	0,2160(7)	0,854(4)	0,146(4)
	$Pnma$	0,6981(18)	0,7840 (7)	0	1

É importante destacar que na concentração de $x = 0,50$ a fase hexagonal tem predominância acentuada, logo, uma fração grande de concentração do Tb deve migrar para fazer parte da fase hexagonal. Por consequência, os dois sítios, $2a$ e $4b$, são ocupados tanto pelo íon Yb^{3+} quanto pelo íon Tb^{3+} . Como a fase ortorrômbica está presente com uma pequena fração, assumiu-se que o sítio do íon terra rara é ocupado unicamente pelo íon Tb^{3+} . No caso da concentração de $x = 0,75$ se observa uma fração da fase ortorrômbica bem mais próxima do valor das concentrações. Na fase hexagonal, ainda presente, a ocupação dos mesmos sítios foi compartilhada pelos dois íons e da mesma forma que no caso anterior, a ocupação dos sítios na fase ortorrômbica é exclusiva dos íons Tb^{3+} .

Os parâmetros de rede, as posições atômicas, os parâmetros de deslocamento isotrópico (ADPs), e fatores de qualidade resultantes dos refinamentos são mostrados na tabela 4.10 para os compostos $Yb_{0,75}Tb_{0,25}MnO_3$, $Yb_{0,50}Tb_{0,50}MnO_3$ e $Yb_{0,25}Tb_{0,75}MnO_3$.

Na concentração $x = 0,25$ uma única fase hexagonal foi observada implicando que o cátion Tb^{3+} ocupa os sítios atômicos $R1$ e $R2$. Os compostos com $x = 0,50$ e $0,75$ apresentam coexistência das duas fases. Pode-se perceber da tabela 4.10 que para as fases hexagonais quando se aumenta a concentração, o parâmetro de rede c diminui enquanto o parâmetro a cresce. As mudanças nos parâmetros de rede acontecem devido ao fato de que os sítios R estão sendo compartilhados pelos cátions Tb^{3+} e Yb^{3+} que têm tamanhos diferentes, e estão presentes em todas as substituições. Analisando isto em termos do raio iônico, o íon Yb^{3+} é menor que o Tb^{3+} , portanto, é de se esperar que um incremento no volume da célula $Yb_{1-x}Tb_xMnO_3$ aconteça quando a concentração de Tb^{3+} aumenta; ou seja, o volume aumenta com x . Na verdade, isto é observado em todas as amostras exceto no caso $x = 0,75$, como se vê na tabela 4.10. É importante esclarecer que o volume da unidade poliédrica da estrutura hexagonal –bipirâmide trigonal MnO_5 – é diferente da estrutura ortorrômbica –octaedro MnO_6 .

Tabela 4.10 Parâmetros cristalográficos dos compostos $Yb_{1-x}Tb_xMnO_3$ ($x = 0,25; 0,50$ e $0,75$) e fatores de qualidade do refinamento. $R1$ e $R2$ representam os íons Tb ou Yb para cada fase.

	$x = 0,25$	$x = 0,50$		$x = 0,75$	
	$P6_3cm, Z = 6$	$P6_3cm, Z = 6$	$Pnma, Z = 4$	$P6_3cm, Z = 6$	$Pnma, Z = 4$
a (Å)	6,0966(13)	6,1422(7)	5,7538(9)	6,1475(4)	5,7335(2)
b (Å)	6,0966(13)	6,1422(7)	7,4096(9)	6,1475(4)	7,4046(2)
c (Å)	11,3825(3)	11,3733(17)	5,2754(7)	11,3209(10)	5,2737(2)
V (Å ³)	366,39(2)	371,596(11)	224,91(4)	370,52(7)	223,89(2)
V/Z (Å ³)	61,066(3)	61,933(2)	56,227(2)	61,75(1)	55,973(5)
$R1: x$	0	0	0,0831(2)	0	0,0773(3)
y	0	0	1/4	0	1/4
z	0,276(4)	0,3119(6)	0,9901(5)	0,2584(9)	0,9842(4)
U (Å ²)	0,0031(4)	0,00105(2)	0,0092(4)	0,0099(7)	0,0064(5)
$R2: x$	1/3	1/3		1/3	
y	-1/3	-1/3		-1/3	
z	0,234(6)	0,2722(6)		0,2267(6)	
U (Å ²)	0,0031(4)	0,0081(3)		0,0162(7)	
$Mn: x$	0,3266(13)	0,3336(7)	0	0,322(3)	0
y	0	0	0	0	0
z	-0,0015(5)	0,0390(8)	1/2	-0,009(3)	1/2
U (Å ²)	0,0020(5)	0,0040(4)	0,0091(7)	0,0046(15)	0,0028(8)
$O1: x$	0,306(3)	0,313(4)	0,425(15)	0,276(9)	0,458(3)
y	0	0	1/4	0	1/4
z	0,171(6)	0,1958(19)	0,09(2)	0,139(7)	0,113(3)
U (Å ²)	0,0046(13)	0,005 (2)	0,0124(18)	0,08(2)	0,005(4)
$O2: x$	0,358(3)	0,351(4)	0,320(14)	0,318 (8)	0,328(2)
y	0	0	0,041(8)	0	0,0491(11)
z	-0,157 (4)	-0,1303(18)	0,687(16)	-0,186(5)	0,704(2)
U (Å ²)	0,0046(13)	0,0048(4)	0,016(3)	0,008(2)	0,007(3)
$O3: x$	0	0		0	
y	0	0		0	
z	-0,016(7)	0,0258(16)		0,041(8)	
U (Å ²)	0,0046(13)	0,010(4)		0,03(2)	
$O4: x$	1/3	1/3		1/3	
y	-1/3	-1/3		-1/3	
z	0,241(5)	0,0713(11)		0,006(5)	
U (Å ²)	0,0046(13)	0,018(3)		0,007(3)	
R_p	0,0817	0,0796		0,1040	
R_{wp}	0,1142	0,1053		0,1424	
χ^2	2,261	3,439		1,969	

O conteúdo de Tb^{3+} nos compostos além de produzir alterações nos parâmetros de rede na fase hexagonal, também provocou mudanças nas posições atômicas, principalmente nos sítios $R1$ e $R2$. O aumento na concentração de 0,25 para 0,50 aumentou de maneira significativa a coordenada atômica z , contrário ao que aconteceu na substituição $x = 0,75$, pois a diminuição no valor de z para os dois sítios foi muito maior. Portanto, há influência direta da substituição do Tb^{3+} nas duas posições, $R1$ e $R2$. Isto é uma confirmação de que o Tb^{3+} entra na estrutura hexagonal nas duas primeiras substituições ($x = 0,25$ e $0,50$), contribuindo a aumentar o tamanho da rede. Os demais átomos da rede têm um comportamento similar, mas uma mudança maior foi vista para o Mn^{3+} cujo deslocamento em $x = 0,50$ é várias vezes o deslocamento observado em $x = 0,25$.

A tabela 4.11 apresenta as distâncias das ligações $Mn-O$ e alguns outros parâmetros que medem a distorção dos poliedros, observando-se mais claramente os resultados do aumento na concentração nos valores dos parâmetros estruturais.

Tabela 4.11 Distâncias de ligação $Mn-O$ (Å), ângulos $Mn-O-Mn$ (°) e parâmetros de distorção nos poliedros MnO_5 e MnO_6 dos compostos $Yb_{1-x}Tb_xMnO_3$ ($x = 0,25; 0,50$ e $0,75$).

	$x = 0,25$		$x = 0,50$		$x = 0,75$	
	$P6_3cm, Z = 6$	$P6_3cm, Z = 6$	$Pnma, Z = 4$	$P6_3cm, Z = 6$	$Pnma, Z = 4$	
$Mn-O1$	1,972(19)	1,7872(3)		1,6889(14)		
$Mn-O2$	1,783(16)	1,9292(3)		2,0123(17)		
$Mn-O3$	1,988(8)	2,0547(2)		2,0568(13)		
$Mn-O4(\times 2)$	2,074(5)	2,0791(2)		2,0902(14)		
$Mn-O1$			1,9551(2)		1,9590(6)	
$Mn-O2$			2,1113(3)		2,2003(6)	
$Mn-O2^i$			1,9739(2)		1,8807(5)	
$\langle Mn-O \rangle$	1,980(12)	1,9859(2)	2,013(2)	1,9877(15)	2,0133(6)	
$\Delta(\times 10^{-4})$	29,0	32,9	12,0	58,6	45,6	
$Mn-O3-Mn$	119,4(2)	119,47(2)		113,07(14)		
$Mn-O4-Mn$	118,1(3)	116,962(10)		119,405(10)		
$Mn-O1-Mn$			142,69(5)		141,799(16)	
$Mn-O2-Mn$			145,639(14)		145,16(2)	
$\langle Mn-O-Mn \rangle$	118,5(5)	117,797(11)	144,66(3)	117,30(8)	144,706(12)	
$\langle \omega \rangle$	1,5	2,2	35,3	2,7	35,3	
c_2			0,8371		0,8007	

Simetria: $i - x, -y, 1 - z$

Os resultados da tabela 4.11 deixam ver um efeito de compensação das ligações $Mn-O1$ e $Mn-O2$ da fase hexagonal e na figura 4.12(a) fica mais claro este fato. Quando aumenta a concentração, a distância $Mn-O1$ aumenta, enquanto que $Mn-O2$ diminui, ou vice-versa; devido, talvez, ao equilíbrio de forças eletrostáticas. As ligações $Mn-O3$, do plano ab , ou equatorial, incrementam-se levemente enquanto aumenta a concentração; $Mn-O4$ permanece quase constante em todas as concentrações. Na figura 4.12(a) se vê para $x = 0,75$ que estas duas ligações ficam mais próximas reduzindo as diferenças na base triangular do plano ab .

O composto $TbMnO_3$ apresenta um diferença maior em relação às distância de ligação das substituições $x = 0,50$ e $0,75$ (figura 4.12b). Para $x = 0,50$ as diferenças são consideravelmente menores das que apresenta o $TbMnO_3$. Em todos os casos a ligação $Mn-O2$ é a maior e cresce com a concentração. Em resumo, tanto a fase hexagonal como a ortorrômbica sofrem mudanças nas ligações $Mn-O$, e são causadas pelas substituições de um íon maior que alteram o entorno da ligação, interferindo nos oxigênios mais próximos deles e mudando tanto as distâncias quanto os ângulos.

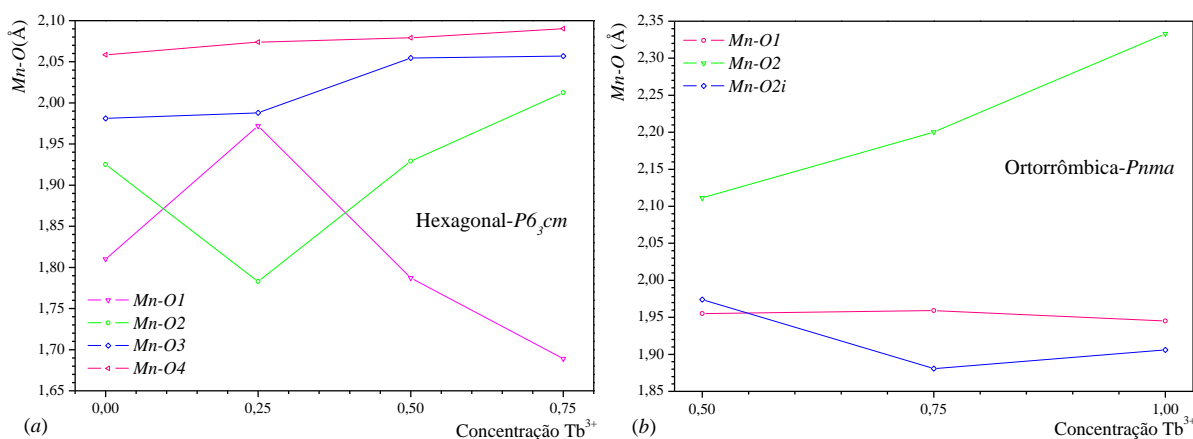


Figura 4.12 Distância de ligação em função da concentração para (a) substituições com fase hexagonal e (b) substituições com fase ortorrômbica.

Da tabela 4.11 fica claro que os fatores de distorção no caso hexagonal aumentaram com a concentração, passando de 22,4 para o $YbMnO_3$ para 58,6 no $Yb_{0,25}Tb_{0,75}MnO_3$. Este último valor indica uma forte distorção poliédrica e, junto aos dados de inclinação, deixa ver como a distorção aumenta nas amostras hexagonais na medida em que o faz o conteúdo de Tb^{3+} na fase hexagonal. Na substituição $x = 0,75$ as distorções tanto poliédrica como de inclinação são muito maiores o que induz a pensar que possíveis substituições de maior concentração poderiam gerar distorções maiores da fase hexagonal até seu desaparecimento completo.

Analisando-se as distorções, da mesma forma que para o caso hexagonal o fator de distorção octaédrica cresce, sendo que o menor valor se vê para $x = 0,50$ dado que os valores das distâncias são próximos entre si. A inclinação dos octaedros se manteve constante em todas as amostras que apresentaram a fase ortorrômbica. Já os parâmetros da distorção de Jahn-Teller nas fases ortorrômbicas nas concentrações $x = 0,50$ e $0,75$ se vê que o termo c_2 varia com a substituição, sendo o valor máximo $0,8446$ para o composto puro $TbMnO_3$, e o mínimo para $x = 0,75$.

4.2 Resultados de difração de raios X com fonte síncrotron

As análises que serão apresentadas nas seguintes subseções foram realizadas com as amostras policristalinas de $Yb_{1-x}Tb_xMnO_3$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1), utilizando radiação síncrotron com comprimento de onda $1,5496 \text{ \AA}$, em um intervalo angular de 10° a 120° (2θ). O intervalo angular estabeleceu-se um passo de $0,005^\circ$. Os tempos de coleta em cada passo são estabelecidos em relação ao fluxo de fótons, o qual varia com o tempo devido à variação do fluxo de elétrons; foram usados tempos equivalentes a 10 s/passos e a 40 s/passos . As coletas de dados foram feitas à temperatura ambiente (TA) para todas as amostras e também em baixas temperaturas, exceto para a amostra com $x = 0,25$.

4.2.1 Análise estrutural do $YbMnO_3$

Para esta amostra foram realizadas duas medidas uma em TA e outra em 17 K , o tempo de coleta foi equivalente a 10 s/passos . Os padrões obtidos para raios X em fonte convencional e em síncrotron são apresentados na figura 4.13.

Na figura 4.13(a) são observadas intensidades diferentes nos dados dos dois experimentos, os picos de difração do síncrotron são às vezes menores outras vezes maiores quando comparados com os picos observados no difratômetro convencional. Este fato pode ser consequência da orientação preferencial dos cristalitos no material. A orientação preferencial é uma fonte de grandes problemas no refinamento e utilizam-se diferentes funções com parâmetros refináveis para se tentar corrigir este efeito.

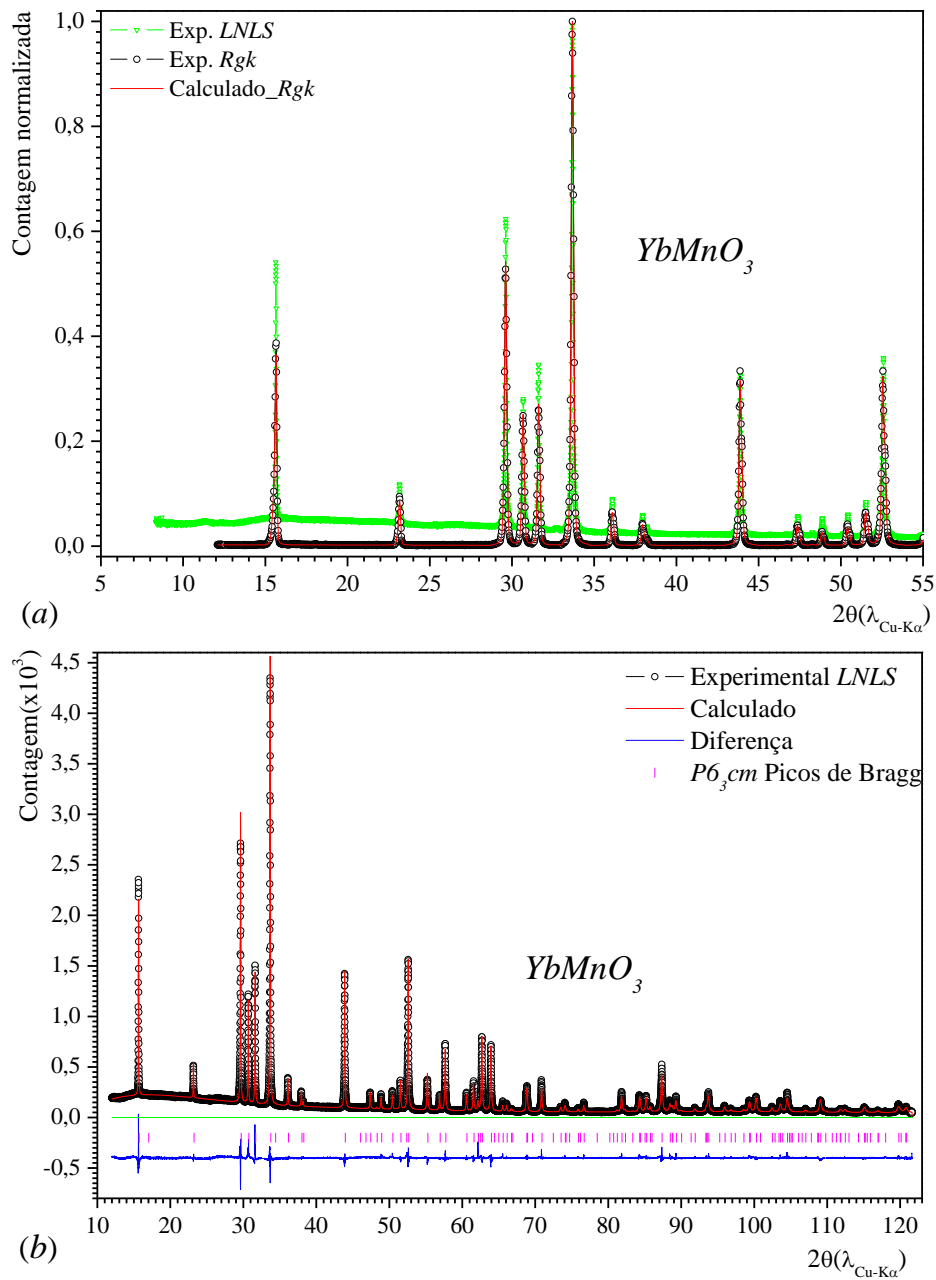


Figura 4.13 (a) Comparativo entre padrões resultantes da difração Rigaku e o padrão experimental síncrotron. (b) Refinamento Rietveld: padrão experimental (círculos pretos), padrão calculado (linha vermelha), diferença entre padrões (linha azul) e picos de Bragg (linhas magenta). Os dados obtidos com síncrotron foram redimensionados ao comprimento de onda $K\alpha$ do Cu .

A figura 4.13(b) apresenta o resultado do refinamento de Rietveld realizado com o mesmo modelo estrutural da seção 4.1.3, na fase hexagonal $P6_3cm$. Os resultados deixam ver que as diferenças entre os padrões estão nas intensidades, como é claro na linha azul da figura 4.13(b). Os parâmetros de rede e fatores de qualidade encontrados no refinamento são apresentados na tabela 4.12. Os resultados esperados não são tão bons, como era de ser esperado em medidas que utilizam radiação síncrotron; obviamente as diferenças na

intensidade dos picos são as principais causas deste resultado. A discussão anterior sobre a não sistematicidade do efeito de orientação preferencial e o fato dos resultados serem próximos aos valores previamente obtidos para o $YbMnO_3$ (Rigaku), criam a dúvida sobre a qualidade da coleta dos dados obtidos com radiação síncrotron.

Alguns artigos têm sido publicados com valores de $\chi^2 \gg 1$. A justificativa para os resultados serem razoáveis ou não, sempre vem da pobre estatística das medidas. Toby (2006) sugere realizar uma prova quando se obtiverem valores $\chi^2 \gg 1$. Segundo ele, se comparam os resultados de χ^2 e R_p do refinamento comum, Rietveld no presente caso, com os valores de um dos métodos Le Bail ou Pawley; se os dois ajustes mostrarem resultados comparáveis para os valores χ^2 ou R_{wp} , as características experimentais (forma do pico e/ou ruído de fundo) não foram modeladas apropriadamente, e indicam que o modelo estrutural não pode ser melhorado. Esta prova foi aplicada neste caso e utilizando o modelo de Le Bail executado no programa GSAS. Os resultados deste procedimento são apresentados na tabela 4.12.

Tabela 4.12 Parâmetros de rede, volume da célula unitária e volume por unidade molecular e fatores de qualidade do refinamento para $YbMnO_3$ em TA.

$YbMnO_3$	$(P6_3cm)$ $Z = 6$	$(P6_3cm)$ $Z = 6$
	Rietveld	Le Bail
$a(\text{Å})$	6,0574(5)	6,0574(5)
$b(\text{Å})$	6,0574(5)	6,0574(5)
$c(\text{Å})$	11,3681(10)	11,3682(10)
$V(\text{Å}^3)$	361,42(10)	361,24(8)
$V/Z(\text{Å}^3)$	60,24(2)	60,21(1)
R_p	0,0435	0,0414
R_{wp}	0,0593	0,0573
χ^2	2,896	2,726

Os parâmetros de rede obtidos nos dois métodos diferem pouco, bem como os fatores de qualidade. Comparando os valores se constata que os parâmetros de rede calculados utilizando o modelo estrutural apresentam um comportamento estável, as diferenças são da ordem de 10^{-5} Å. Isto permite afirmar que o valor calculado, apesar dos aceitáveis fatores de qualidade, confirma a estrutura hexagonal de cristalização com o grupo $P6_3cm$, cujos parâmetros de rede são os reportados pelo método de Rietveld. Pode-se afirmar que os valores R dos fatores de qualidade possuem uma diferença menor comparada com a diferença nos valores de χ^2 que resultou levemente maior, mas se considera que as funções escolhidas para

os ajustes dos perfis de pico e do ruído de fundo foram razoáveis e permitiram obter resultados bastante aceitáveis.

Comparando os resultados de Rietveld da tabela 4.12 com os obtidos para os raios X convencionais (tabela 4.1) se observa que os parâmetros estruturais são bastante próximos. Contudo, os valores dos fatores R (R_p e R_{wp}) apresentam grandes diferenças devidas, principalmente, aos problemas nas intensidades evidentes no padrão do síncrotron.

Na figura 4.14 são apresentados os resultados da difração em TA e a 17 K. Nela se observa claramente o deslocamento sistemático das linhas do padrão de difração a 17 K. Adicionalmente, foram observados alguns picos extras aos vistos na fase hexagonal em TA que poderiam indicar uma mudança de fase. Porém, uma análise mais detalhada destes picos extras permitiu ver que três deles, localizados em $68,9^\circ$, $84,5^\circ$ e $99,6^\circ$ (2θ), são de fato picos da fase $P6_3cm$; ocorre que em TA em uma posição 2θ muito próxima de cada um destes três picos é visto um pico largo, resultante obviamente de uma superposição de dois picos. Como foi visto em baixa temperatura este pico largo se desdobra mostrando mais claramente as duas reflexões de Bragg.

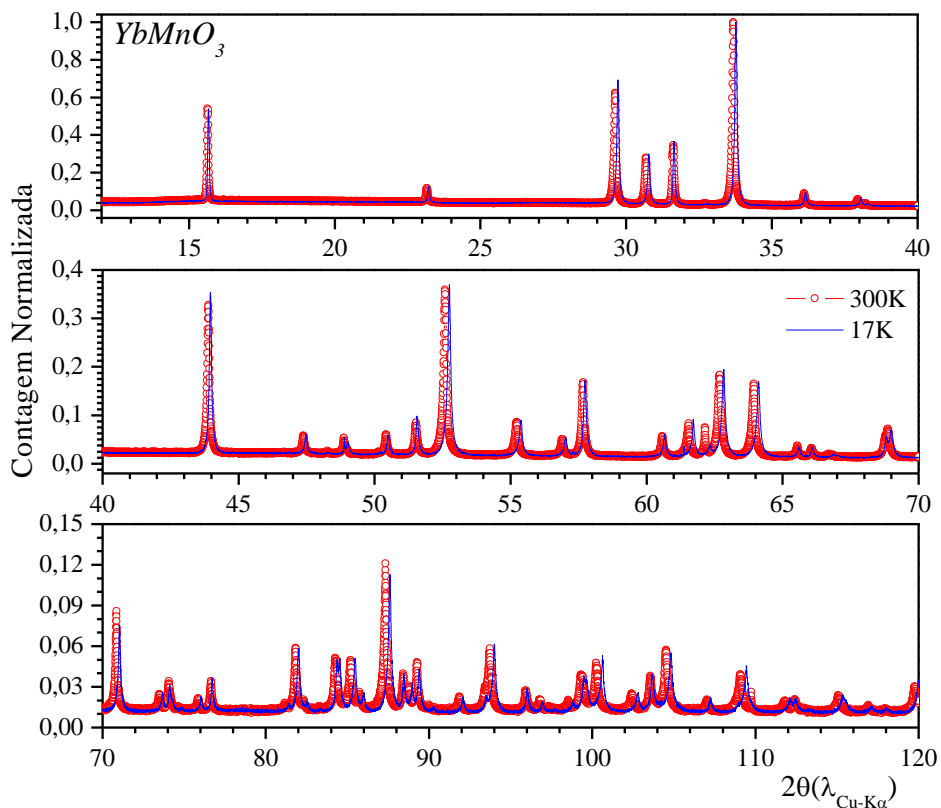


Figura 4.14 Padrões de difração obtidos para a amostra $YbMnO_3$ medida a TA e 17 K, para o intervalo angular de 12° até 120° (2θ).

Na tentativa de achar outra fase que possua todos os picos, inclusive os picos extras em 17 K, foram testadas duas supercélulas da fase $P6_3cm$, a saber, uma com $a' = 2a$ e $c' = 3c$. Além disto, também foram testadas outras simetrias, $P6_3$ (Hexagonal), $P3c1$ (Trigonal) e $P3m1$ (Trigonal), e, em nenhuma delas se encontraram estes picos. Então, analisou-se o padrão do porta-amostras de cobre, utilizado na medida, bem como os padrões dos óxidos reagentes e não se encontrou nenhuma coincidência com os picos extras. Apesar de que os picos extras são pequenos, menores de 2%, um deles possui um perfil muito estreito o que aparenta ser um problema mais da amostra, já que repentinamente aparecem picos inexplicáveis e muito finos. Portanto, estes picos espúrios foram desconsiderados e o refinamento foi realizado utilizando o mesmo modelo inicial da fase de TA.

Os resultados dos refinamentos para 17 K são mostrados na tabela 4.13. Os problemas discutidos na medida em TA aparecem neste caso também, além do fato dos picos extras. Por tal motivo, foram feitos dois refinamentos a fim de comparar. O primeiro realizado pelo método de Rietveld mostrou a diminuição de todos os parâmetros de rede, sendo maior no caso do parâmetro a (e b), que é a principal causa dos deslocamentos dos picos. Os fatores de qualidade comparados aos obtidos com os dados da medida em TA são maiores devido à presença de alguns picos espúrios que, embora pequenos e desprezíveis, pioram o refinamento. O refinamento Le Bail deu resultados comparáveis aos encontrados por meio do método de Rietveld. Da tabela fica evidente que os parâmetros de rede têm diferenças mínimas confirmando que o modelo estrutural utilizado foi apropriado e conduziu a um padrão calculado razoável. Uma diminuição foi percebida nos parâmetros a e b relativa aos parâmetros encontrados em TA, isto resulta significativo nas correlações entre estrutura com o comportamento elétrico ou magnético do material.

Tabela 4.13 Parâmetros de rede e fatores de qualidade do refinamento para $YbMnO_3$ em 17 K.

$YbMnO_3$	$(P6_3cm)$ $Z = 6$ Rietveld	$(P6_3cm)$ $Z = 6$ Le Bail
$a(\text{Å})$	6,04278(6)	6,04279(2)
$b(\text{Å})$	6,04278(6)	6,04279(2)
$c(\text{Å})$	11,36689(11)	11,36704(6)
$V(\text{Å}^3)$	359,456(9)	359,463(3)
$V/Z(\text{Å}^3)$	59,91(2)	59,91(2)
R_p	0,0515	0,0509
R_{wp}	0,0676	0,0692
χ^2	3,307	3,455

Na tabela 4.14 são apresentados os resultados das posições atômicas e dos parâmetros de deslocamento, ADP, para as duas medidas da amostra $YbMnO_3$ em TA e em 17 K, e a medida realizada no difratômetro convencional Rigaku em TA apresentada na seção 4.1.3. Tal como foi discutido nessa seção os valores das posições atômicas comparados aos valores das posições gerais da fase $P6_3cm$ (tabela 4.2) mostraram um valor quase constante e pequeno para δ , mas no presente caso este varia bastante. A quebra deste comportamento geral propõe que na fase de baixa temperatura os átomos alteraram fortemente suas posições, o que provavelmente se poderia estar induzindo alguma propriedade física nesta temperatura. Contudo, é evidente que a diminuição na temperatura conduziu, principalmente, a uma mudança no valor da coordenada z dos átomos, mas para as medidas de síncrotron não se tem um comportamento que quantifique o efeito da temperatura, de forma confiável. Apenas se vê que a rede diminuiu com a diminuição da temperatura e mudanças nas posições atômicas z .

Os resultados de distâncias e ângulos de enlace do poliedro $Mn-O_5$ apresentam leves diferenças relativas aos vistos na tabela 4.4. Nas medidas em baixa temperatura, é observado que das distâncias dos átomos axiais $Mn-O1$ é consideravelmente menor que $Mn-O2$, enquanto as distâncias dos oxigênios equatoriais $Mn-O3$ e $Mn-O4(\times 2)$ apresentam pouca diferença, conservando-se a rede triangular basal menos distorcida que na fase em TA. Os ângulos $Mn-O-Mn$ formados pelos oxigênios basais apresentam uma média de $\langle Mn-O-Mn \rangle = 118,41^\circ$. Este valor comparado com os reportados na seção 4.1.3, é comparável ao visto nas fases únicas hexagonais dos compostos $x = 0$ e $0,25$, cujo valor é $\langle \omega \rangle = 1,6$, ver dados dos ângulos e distâncias na subseção 4.2.4. Finalmente é importante destacar que os valores dão uma ideia das alterações na rede de uma forma aproximada. Na tabela 4.18 da subseção 4.2.4 se observa que o fator de distorção para 17 K é o mais alto dos tratados até agora para este composto e qualifica esta estrutura como uma das mais distorcidas.

Tabela 4.14 Posições atômicas e ADPs para o composto $YbMnO_3$ em TA e em 17 K. A título de comparação, os resultados obtidos com as medidas no difratômetro Rigaku são apresentados.

	$P6_3cm, Z = 6$ TA-Rigaku	$P6_3cm, Z = 6$ TA	$P6_3cm, Z = 6$ 17 K
<i>R1</i> : x	0	0	0
y	0	0	0
z	0,2734(6)	0,2818(4)	0,2998(3)
$U (\text{Å}^2)$	0,0061(4)	0,0130(5)	0,0048(2)
<i>R2</i> :x	1/3	1/3	1/3
y	-1/3	-1/3	-1/3
z	0,2309(6)	0,2402(4)	0,2585(3)
$U (\text{Å}^2)$	0,0049(4)	0,0141(4)	0,0168(2)
<i>Mn</i> : x	0,3251(9)	0,3347(7)	0,3338(10)
y	0	0	0
z	-0,0015(8)	-0,0031(6)	0,0181(7)
$U (\text{Å}^2)$	0,0039(4)	0,0012(6)	0,0019(3)
<i>O1</i> :x	0,319(2)	0,3276(15)	0,303(3)
y	0	0	0
z	0,1577(14)	0,1514(7)	0,1579(12)
$U (\text{Å}^2)$	0,004(4)	0,0044(9)	0,012(4)
<i>O2</i> :x	0,367(2)	0,3776(15)	0,687(2)
y	0	0	0
z	-0,1694(13)	-0,1753(7)	-0,3100(7)
$U (\text{Å}^2)$	0,009(5)	0,011(3)	0,0054(13)
<i>O3</i> :x	0	0	0
y	0	0	0
z	-0,0202(20)	-0,0012(2)	-0,0095(14)
$U (\text{Å}^2)$	0,004(7)	0,0027(3)	0,009(3)
<i>O4</i> :x	1/3	1/3	1/3
y	-1/3	-1/3	-1/3
z	0,0190(12)	0,0304(10)	0,0380(13)
$U (\text{Å}^2)$	0,004(4)	0,012(4)	0,039(3)

4.2.2 Análise da estrutura do $TbMnO_3$

O composto $TbMnO_3$ foi medido no intervalo angular de 10° a 120° com tempo de coleta equivalente a 10 s/passos, e em três temperaturas, ambiente, 40 K e 17K. Da mesma maneira

que no caso do $YbMnO_3$, este composto apresenta irregularidade na intensidade de um dado pico para diferentes coletas e, quando os picos são comparados com o arquivo CIF ou, com os refinamentos feitos nas medidas do Rigaku.

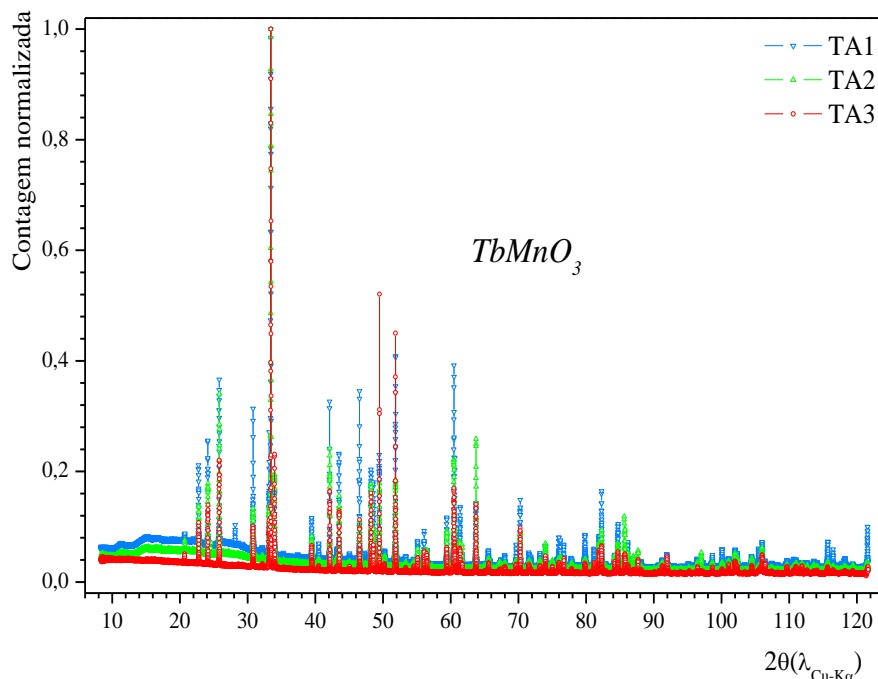


Figura 4.15 Difratogramas para $TbMnO_3$ medido nas mesmas condições e, em temperatura ambiente.

O $TbMnO_3$ foi medido várias vezes, tendo sido realizados dois ciclos de coletas. O primeiro, C1, começou em TA foi para 12 K e voltou ser medido em TA; o segundo ciclo, C2, se realizou partindo de TA e indo para 17 K, logo depois para 40 K e retornando para TA. Para este último ciclo duas medidas adicionais foram feitas depois do sistema retonar à temperatura ambiente, tendo sido desfeito o vácuo e retirada uma cápsula necessária para medidas com vácuo. No total, houve seis medidas em TA e três em baixas temperaturas. As medidas particularmente em TA mostram a irregularidade nas intensidades dos picos. Na figura 4.15 são mostradas três das medidas em TA, evidenciando diferenças importantes na altura dos picos. Na primeira medida TA1 se vê em repetidas vezes a diferença significativa na altura dos picos relativa às outras duas medidas. Isto ocorreu em outros picos de Bragg para a terceira medida (TA3) e também com menos frequência para a segunda (TA2). O comportamento não sistemático das diferenças nas intensidades não pode estar diretamente relacionado com a orientação preferencial nas amostras. Estudos mais detalhados devem ser realizados a fim de mostrar com maior precisão as causas destas diferenças, o que constituiu o

maior dos problemas que dificultaram os refinamentos das amostras medidas com radiação síncrotron.

Os dados coletados em temperatura ambiente foram refinados usando o modelo da estrutura reportada por Blasco *et al.*, (2000). Na tabela 4.15 são apresentados os valores do refinamento realizado para a melhor medida das realizadas nesta temperatura. O valor para χ^2 é significativamente maior e é devido às grandes e aleatórias diferenças nas intensidades. Da mesma forma que na seção anterior, este resultado foi comparado com o refinamento de Le Bail; na tabela os resultados deste método também estão presentes. As diferenças nos parâmetros de rede relativas ao refinamento de Rietveld são mínimas; entretanto, os fatores de qualidade têm diferenças maiores. No modelo estrutural utilizado se observou que os picos da fase estão em bom acordo com o padrão experimental e, também, os parâmetros de rede comparados às medidas realizadas no Rigaku (seção 4.1.4) e às reportadas por Blasco apresentam resultados próximos. Contudo, os problemas da intensidade e de ajuste dos picos no presente caso são maiores que no caso anterior (seção 4.2.2). Portanto, pode-se pensar que o modelo utilizado corresponde ao modelo de cristalização da amostra, mas dados adicionais aos parâmetros de rede e da fase não podem ser tratados com a mesma confiabilidade e profundidade de casos anteriores, medidas no difratômetro Rigaku.

Tabela 4.15 Parâmetros de rede e fatores de qualidade do refinamento para $TbMnO_3$ em comparação com resultados reportados na seção 4.1.4 para medidas em TA.

$TbMnO_3(Pnma)$ $Z = 4$	Síncrotron Rietveld	Síncrotron Le Bail	Rigaku Rietveld	Blasco, <i>et al.</i> (2000)
$a(\text{Å})$	5,83280(6)	5,83289(5)	5,8307(2)	5,8557(1)
$b(\text{Å})$	7,40776(7)	7,40782(6)	7,4146(3)	7,4009(1)
$c(\text{Å})$	5,30099(5)	5,30098(5)	5,3031(2)	5,3019(1)
$V(\text{Å}^3)$	229,045(6)	229,050(5)	229,27(2)	229,77
R_p	0,0447	0,0392	0,0891	0,053
R_{wp}	0,0711	0,0605	0,1226	0,077
χ^2	4,085	3,037	1,720	3,1

O ciclo C2 apresentou os melhores resultados nas medidas realizadas para este composto. Os padrões de difração obtidos em medidas nas temperaturas TA, 40 K e 17 K estão exibidos na figura 4.16, o padrão CIF de TA está incluído para comparação. Nela se veem algumas diferenças entre o padrão obtido em TA e os padrões de temperatura baixa. Na figura estão

indicados com setas pretas os picos que não pertencem à fase *Pnma*; as setas magenta mostram os picos para os quais há maiores diferenças nas intensidades.

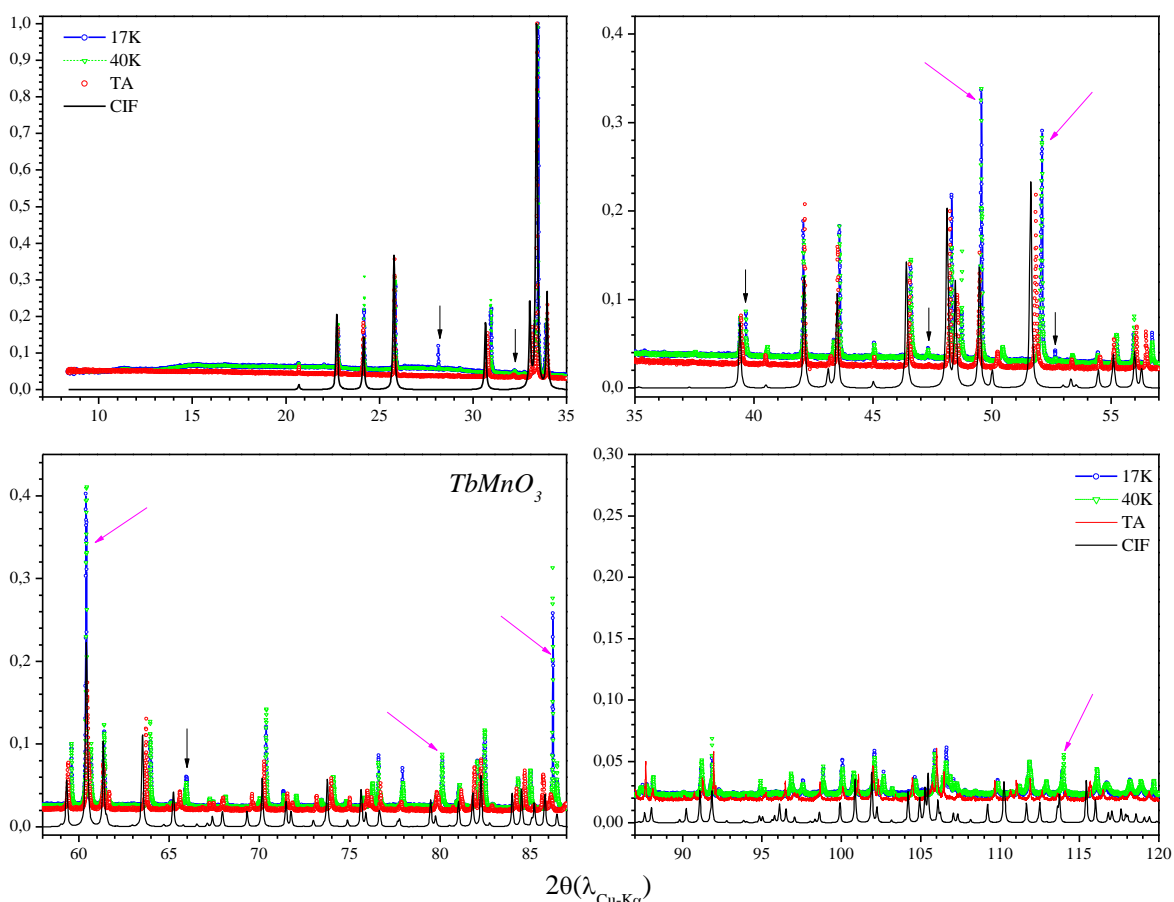


Figura 4.16 Difratogramas obtidos para o $TbMnO_3$ em TA, 40 K e 17 K. Em todos os gráficos, a linha preta corresponde ao padrão CIF de temperatura ambiente.

Nesta amostra, além dos problemas na intensidade dos picos de Bragg, também foram observadas contribuições devidas à instrumentação em alguns padrões. As duas situações impedem testar novas estruturas nestas medidas de temperaturas baixas, se tiverem de serem propostas, devido ao fato de que para realizar este processo é necessária uma ótima seleção dos picos, para indexação. Nestas medidas claramente se observaram picos diferentes aos da fase *Pnma* em TA. O conjunto de medias realizadas no composto serviu para definir o que era pico espúrio em baixas temperaturas. A partir das comparações de todos os padrões se determinou que alguns dos picos extras, suspeitos de ser espúrios na amostra, de fato são devidos à montagem experimental; é o caso dos picos em $28,2^\circ$ e $47,3^\circ$ que aparecem apenas no ciclo C2. Como consequência destas observações esses dois picos foram eliminados nos processos de refinamento.

Nas medidas obtidas em 17 K e 40 K pode-se ver que há um deslocamento dos picos e alguns desdobramentos melhor definidos que não eram muito claros na fase de TA; por exemplo, nos ângulos 2θ iguais a $39,7^\circ$, $60,7^\circ$ e $80,1^\circ$.

Os problemas relatados anteriormente levam à conclusão de que os dados coletados não atingiram os requerimentos da qualidade necessários para utilização do método de Rietveld. As tentativas de refinamento não conduziram a resultados aceitáveis tanto do ponto de vista de qualidade quanto aos valores dos parâmetros cristalográficos obtidos.

São vários picos duvidosos e, assim as tentativas de indexação a fim de buscar uma nova estrutura foram mal sucedidas. Além dos deslocamentos e desdobramentos observados nos picos da estrutura *Pnma* é muito importante mencionar que se observou um pico localizado em $52,6^\circ$, que não pôde ser considerado como de origem instrumental, nem está associado aos óxidos reagentes. Alguns testes foram feitos buscando-se outras simetrias, como por exemplo, supercélulas da fase *Pnma* ($a'=2a$ ou $c'=3c$), ou na simetria *P222*, mas nenhuma apresentou pico nessa posição. Resumindo, em baixas temperaturas o *TbMnO₃* mostrou claras mudanças nos parâmetros de rede e também alguns indícios levam a pensar na possibilidade de uma mudança estrutural. Outras medidas deverão ser realizadas.

4.2.3 Análise da estrutura dos compostos $Yb_{1-x}Tb_xMnO_3$ ($x = 0,25; 0,50$ e $0,75$)

Os compostos $Yb_{0,75}Tb_{0,25}MnO_3$, $Yb_{0,50}Tb_{0,50}MnO_3$ e $Yb_{0,25}Tb_{0,75}MnO_3$ foram medidos em temperatura ambiente no intervalo angular 2θ entre 10° e 120° com um passo de $0,005^\circ$ e um tempo por passo equivalente a 40 segundos. Os três compostos apresentaram problemas nas intensidades de alguns picos, similar aos casos anteriores. Para estes compostos os resultados dos refinamentos de Rietveld se tornaram piores na medida em que o conteúdo do íon Tb^{3+} aumentou. Em vista disso, foi necessário realizar o refinamento Le Bail a fim de comparar os fatores de qualidade. Nas tabelas 4.16 e 4.17 são apresentados os resultados para estes três compostos. Os refinamentos foram realizados utilizando como base os modelos estruturais descritos na seção 4.1.5.

O difratograma obtido para o composto de concentração $x = 0,25$ foi refinado utilizando-se como modelo estrutural a fase hexagonal *P6₃cm*, com ocupação compartilhada dos sítios iônicos *R1* e *R2* pelos íons Tb^{+3} e Yb^{+3} . Conforme se pode ver na tabela 4.16, os parâmetros de rede obtidos são próximos aos encontrados para as medidas no Rigaku, mostrados na tabela 4.10. Observa-se também que o χ^2 é muito maior que um e também que os outros

fatores de qualidade são maiores que aqueles obtidos nas amostras $YbMnO_3$ e $TbMnO_3$, desta seção.

Para este caso os problemas do refinamento não são atribuídos somente às diferenças nas intensidades, uma vez que são poucos os picos que apresentaram grandes diferenças. Uns dos fatores que influenciaram os problemas no refinamento foi o ruído de fundo (background) que, em ângulos baixos, é bastante significativo. A forma de alguns picos foi outra causa de instabilidade no refinamento, pois as funções utilizadas nem sempre ajustaram os perfis convenientemente.

Tabela 4.16 Resultados de refinamento Rietveld: parâmetros cristalográficos e fatores de qualidade para os compostos $Yb_{1-x}Tb_xMnO_3$ ($x = 0,25$; $0,50$ e $0,75$) medidos em temperatura ambiente com radiação síncrotron. $R1$ e $R2$ representam Tb ou Yb para cada fase.

	$x = 0,25$	$x = 0,50$		$x = 0,75$	
	$P6_3cm, Z = 6$	$P6_3cm, Z = 6$	$Pnma, Z = 4$	$P6_3cm, Z = 6$	$Pnma, Z = 4$
a (Å)	6,09361(7)	6,139920(18)	5,7622(5)	6,14565(5)	5,73209(4)
b (Å)	6,09361(7)	6,139920(18)	7,4142(7)	6,14565(5)	7,40204(4)
c (Å)	11,38118(13)	11,37289(6)	5,2800(5)	11,3241(2)	5,27191(4)
V (Å ³)	365,989(10)	371,302(11)	225,57(2)	370,400(7)	223,683(3)
V/Z (Å ³)	61,00(4)	61,88(6)	56,39(5)	61,73(2)	55,92(5)
Wf		0,9483(7)	0,0517(8)	0,313(1)	0,6883(5)
$oc(Yb)$	0,75	0,5231	0	0,8544	0
$oc(Tb)$	0,25	0,4769	1	0,1456	1
R_p	0,0423	0,0440		0,0417	
R_{wp}	0,0585	0,0663		0,0627	
χ^2	11,63	14,54		12,67	

O modelo estrutural utilizado para o caso do $Yb_{0,75}Tb_{0,25}MnO_3$ foi apropriado como se observa nos resultados dos refinamentos Le Bail na tabela 4.17 comparados aos resultados do refinamento Rietveld (tabela 4.15), ou seja, os parâmetros encontrados pelos dois métodos são muito próximos. De acordo com Toby (2006), problemas com o ruído de fundo e com as funções de perfil são as principais causas dos altos valores nos fatores de qualidade, evidenciando-se no χ^2 no ajuste por Le Bail.

Tabela 4.17 Parâmetros de redes e fatores de qualidade do refinamento de Le Bail aplicado aos compostos $Yb_{1-x}Tb_xMnO_3$ ($x = 0,25; 0,50$ e $0,75$).

	$x = 0,25$	$x = 0,50$		$x = 0,75$	
	$P6_3cm, Z = 6$	$P6_3cm, Z = 6$	$Pnma, Z = 4$	$P6_3cm, Z = 6$	$Pnma, Z = 4$
a (Å)	6,09353(7)	6,139791(15)	5,7602(4)	6,14458(5)	5,73190(8)
b (Å)	6,09353(7)	6,139791(15)	7,4099(4)	6,14458(5)	7,40209(9)
c (Å)	11,38137(12)	11,37300(5)	5,2785(5)	11,32269(18)	5,27189(7)
V (Å ³)	365,985(10)	371,290(2)	225,307(14)	370,224(9)	223,676(8)
V/Z (Å ³)	61,0	61,9	56,3	61,7	55,9
R_p	0,0419	0,0377		0,0357	
R_{wp}	0,0566	0,0560		0,0566	
χ^2	10,86	10,40		10,34	

Para os dois compostos restantes $Yb_{0,50}Tb_{0,50}MnO_3$ e $Yb_{0,25}Tb_{0,75}MnO_3$ foi feita uma análise quantitativa de fases. O refinamento foi executado com as fases, $P6_3cm$ hexagonal e $Pnma$ ortorrômbica e, os parâmetros de rede e posições atômicas utilizados no modelo inicial foram aqueles reportados na seção 4.15. Das tabelas 4.16 e 4.17 se pode também ver que os parâmetros de rede são bastante próximos aos relatados para as medidas realizadas no Rigaku, seção 4.1.5. Devido ao fato dos fatores de qualidade serem grandes, como notado nos casos anteriores, foi preciso utilizar refinamento Le Bail para avaliar os resultados; deste processo se observou que os resultados dos parâmetros estruturais garantiram que o modelo estrutural usado foi acertado.

A figura 4.17 expõe os resultados do refinamento Rietveld realizado na amostra $Yb_{0,25}Tb_{0,75}MnO_3$, onde se observam o ruído de fundo em baixos ângulos e as grandes diferenças entre as intensidades calculadas e observadas. As funções utilizadas para o refinamento do perfil e do ruído de fundo novamente se mostraram instáveis, podendo levar os refinamentos a divergirem. Isto ocorreu para $x = 0,50$ e $0,75$, e os resultados do refinamento mostraram fatores de qualidade bastante ruins. Este comportamento, comum para os compostos com $x = 0,25; 0,50$ e $0,75$, conduz a pensar que a montagem experimental –alinhamento da amostra e coleta de dados– não permitiu obter dados de qualidade, impossibilitado uma análise aceitável e uma caracterização adequada de amostras.

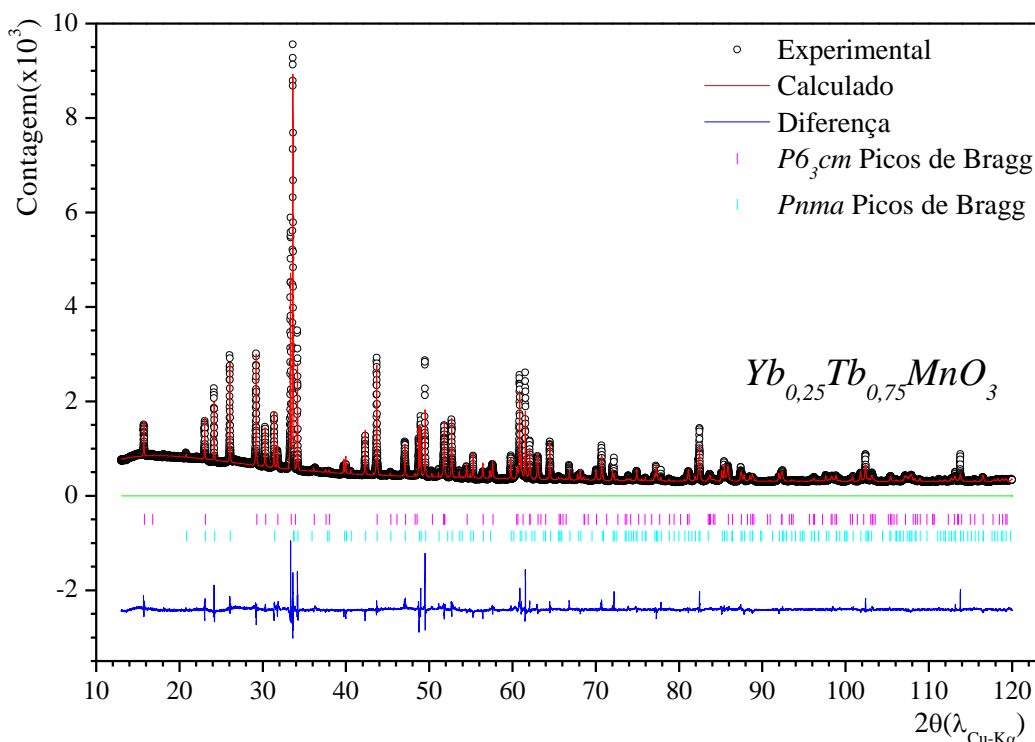


Figura 4.17 Refinamento Rietveld do $Yb_{0,25}Tb_{0,75}MnO_3$ medido em temperatura ambiente. Padrão experimental (círculos pretos), padrão calculado (linha vermelha), diferença entre padrões (linha azul) e picos de Bragg (linhas curtas verticais).

Os compostos $Yb_{0,50}Tb_{0,50}MnO_3$ e $Yb_{0,25}Tb_{0,75}MnO_3$ foram medidos também em temperaturas de 15 K e 13 K, respectivamente. O intervalo angular da medida foi de 10° até 120° (2θ) e a coleta foi feita a uma taxa equivalente a 40 s/passos. Na figura 4.18 são apresentados os difratogramas para o $Yb_{0,50}Tb_{0,50}MnO_3$ em TA e em 15 K. Nele se podem ver problemas nas intensidades, como por exemplo, alguns dos picos na medida em baixa temperatura apresentam intensidades maiores que as observadas em TA; este efeito é equivalente aos já discutidos anteriormente. Além disso, em baixa temperatura se observam deslocamentos sistemáticos dos picos e desdobramentos, similar ao visto no $TbMnO_3$. Observa-se, adicionalmente, a presença de um pico ($\sim 99,3^\circ$) que não pertence a nenhuma das duas fases presentes neste composto.

O $Yb_{0,25}Tb_{0,75}MnO_3$, medido em 13 K, apresentou as mesmas características descritas anteriormente para $x = 0,50$. Portanto, da mesma forma como foi comentado na análise do composto puro $TbMnO_3$, tentar descobrir se em baixas temperaturas ocorreu alguma variação estrutural é uma tarefa que requer uma melhor coleta de dados. Qualquer dos picos espúrios achados nos padrões de baixa temperatura precisa de melhores condições experimentais a fim de ser analisado com profundidade e precisão. Há indícios de que a estrutura utilizada em TA

não é exatamente a mesma que em baixa temperatura; não foi possível confirmar esta afirmação por motivos previamente discutidos. Portanto, fica no ar a ideia de que existe uma possibilidade que aconteceram algumas mudanças estruturais nestes dois compostos assim como para a manganita de $TbMnO_3$.

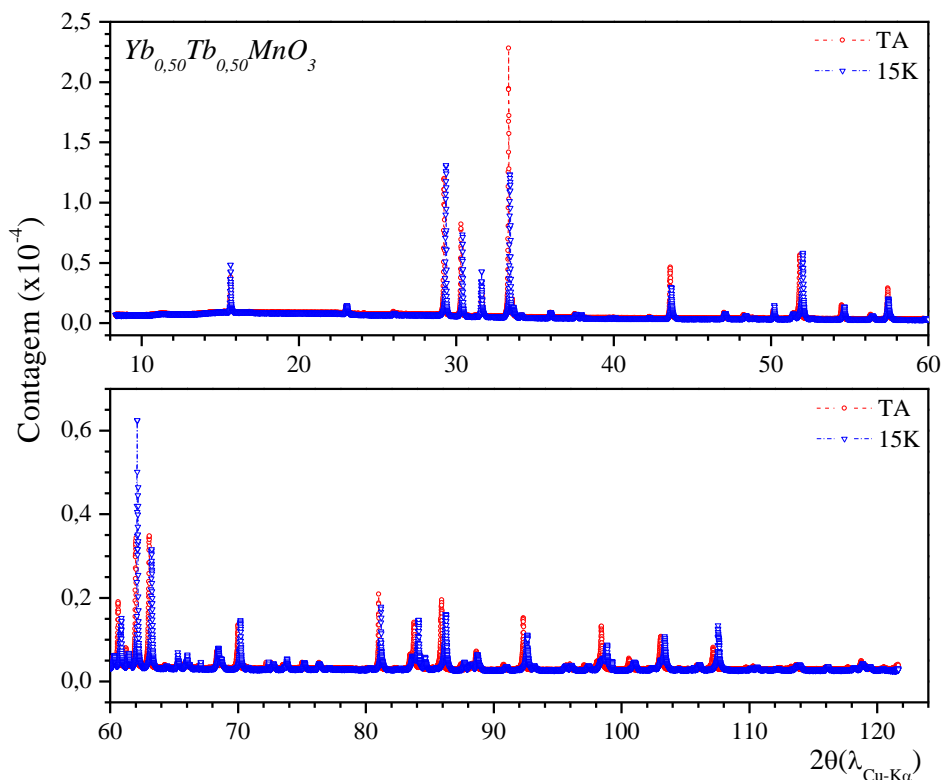


Figura 4.18 Padrão de difração para o $Yb_{0,50}Tb_{0,50}MnO_3$, coletado em TA e 15 K.

4.2.4 Distâncias e ângulos de ligação em baixas temperaturas

As tentativas de refinamentos dos dados obtidos em baixas temperaturas de maneira geral não foram bem sucedidas já que os fatores de qualidade não foram bons. O melhor resultado foi encontrado para o composto puro $YbMnO_3$. A título de ilustração, são apresentados os valores de distâncias e ângulos de ligação encontrados para a amostra de $YbMnO_3$, medidas em duas temperaturas, utilizando a radiação síncrotron. Tais resultados são apresentados na tabela 4.18 onde se vê também valores dos parâmetros de distorção Δ e ω .

Alguns resultados da tabela serão úteis na discussão sobre características magnéticas dos diferentes compostos.

Tabela 4.18 Distância (Å) e ângulos (°) de ligação no poliedro MnO_5 , obtidos a partir do refinamento do $YbMnO_3$ em TA e 17 K.

$YbMnO_3$	TA	17 K
<i>Mn-O1</i>	1,75934(2)	1,60055(7)
<i>Mn-O2</i>	1,96821(2)	1,95817(2)
<i>Mn-O3</i>	2,02919(2)	2,04050(2)
<i>Mn-O4</i>	2,05130(2)	2,02589(2)
$\langle Mn-O \rangle$	1,97(11)	1,9(4)
$\Delta(\times 10^{-4})$	31,4	75,12
<i>Mn-O3-Mn</i>	119,770(3)	117,68820(10)
<i>Mn-O4-Mn</i> ($\times 2$)	116,60210(10)	118,770(3)
$\langle Mn-O-Mn \rangle$	117,66	118,41
$\langle \omega \rangle$	2,3	1,6

Apêndice 4 – Modelo de ligação de valência BVM (Bond Valence Method)

No modelo BVM todos os átomos são considerados como cátions ou ânions dependendo do estado de oxidação (Brown, 1992 & 2002). Os tipos de ligação são caracterizados principalmente pelas valências e as distâncias entre os íons. A relação entre estas duas grandezas está bem determinada, devido à precisão e ao grande número de medidas de distâncias de ligação encontradas na literatura. A relação empírica que determina a “valência de ligação” s_{ij} , em uma ligação química é uma função da distância entre íons d_{ij} dada pela expressão

$$s_{ij} = \exp \left\{ \frac{d_o - d_{ij}}{B} \right\}, \quad (4A.1)$$

em que B e d_o são constantes de ajuste determinadas empiricamente. B tem um valor $0,37\text{\AA}$, e d_o é chamado de “parâmetro de ligação de valência” e varia segundo a natureza dos átomos; seus valores estão tabelados para a maioria dos possíveis pares de cátion-anion (Brown, 2006).

A valência $V_{i(cal)}$ de cada íon i calculada pela segunda regra de Pauling é a soma das valências de ligação s_{ij}

$$V_{i(Cal)} = \sum_j s_{ij}. \quad (4A.1)$$

Para qualquer composto, a soma das valências de ligação ao redor de qualquer íon i seria aproximadamente igual ao estado de oxidação V_i do íon i . Entretanto, de fato existe uma diferença entre estas duas grandezas. O valor da diferença, D_i (Rao, *et al.*, 1998), é uma medida das distorções presentes na estrutura do composto

$$D_i = V_i - V_{i(Cal)}. \quad (4A.2)$$

O fator de tolerância de Goldschmidt, que requer os raios iônicos dos íons nas suas respectivas coordenações, não pode ser calculado para muitos dos cátions devido a que para alguns não se conhece os valores dos raios iônicos em algumas coordenações. Por esse motivo o BVM é comumente empregado para cálculos de distorção. Transformando a expressão do fator de tolerância $t_{RI} = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}$ em um cociente das distâncias de ligação, se tem para o fator de tolerância t_{BV} a expressão

$$t_{BV} = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2}d_{B-O}}, \quad (4A.3)$$

substituindo (4A.1) e (4A.2) em (4A.4) e colocando V_i ao invés de $V_{i(cal)}$. Obtém-se a expressão

$$t_{BV} = \frac{d_{0(A-O)} - BLn(V_A / N_A)}{\sqrt{2}[d_{0(B-O)} - BLn(V_B / N_B)]}, \quad (4A.4)$$

onde V_A ou V_B é o estado de oxidação do cátion A ou B e N_A ou N_B é o número de coordenação do cátion correspondente. Esta última expressão poder ser aplicada em cristais reais e o fator de tolerância de acordo ao modelo *BVM* fica

$$t_{BV} = \frac{d_{0(A-O)} - BLn\left(\sum_j s_{ij(A)} / N_A\right)}{\sqrt{2}\left[d_{0(B-O)} - BLn\left(\sum_j s_{ij(B)} / N_B\right)\right]}. \quad (4A.5)$$

A equação (4A.5) precisa dos valores individuais s_{ij} para cada cátion e, conseqüentemente, é preciso de cálculo detalhado de todas as distâncias de ligação $i-j$.

4.3 Referências Bibliográficas

- Abrahams, J.C. (2001). *Acta Cryst.* **B57**, 485-490.
- Alonso, J.A., Martinez-Lope, M.J. & Casais, M.T. (2000). *Inorg.Chem.***39**, 917-923.
- Blasco, J., Ritter, C., García, J., de Teresa, J., Pérez-Cacho, J. & Ibarra, M. (2000). *Phys. Rev. B*, **62**, 5609–5618.
- Bolívar, M.E., Landinez-Tellez, D.A., Roa-Rojas J. (2007). *Rev. Col Física* **39**, 25-28.
- Bolívar Guarín, M. E., Moreira A. de M. & Speziali, N.L. (2013). *J. Appl. Cryst.* **46**, 644-648.
- Bos, J-W.G., van Aken, B.B., & Palstra, T.M. (2001). *Chem. Mater.* **13**, 4804-4807.
- Brown, I.D. (2002). *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry, The Bond Valence Model*, Oxford Scientific Publications.
- Brown, I.D. (1992). *Acta Cryst.* **B48**, 553-572.
- Brown, I.D. (2006). http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/i_d_brown/
- Goldschmidt, V.M. (1926). *Naturwissenschaften*, **21**, 477-485.
- Finger, L.W., Cox, D.E. & Jephcoat, A.P. (1994). *J. Appl. Cryst.* **27**, 892-900.
- Isobe, M., Kimizuka, N., Nakamura, M. & Mohri, T. (1991). *Acta Cryst.* **C47**, 423-424.
- Jeong, I.-K., Hur, N. & Proffen, Th. (2007). *J. Appl. Cryst.* **40**, 730–734.
- Kanamori, J. (1960). *J. Appl. Phys.* **31**, 14S-23S.
- Le Bail, A. (2005). *Powder Diffr.* **20**, 316-326.
- Rao, G.H, Barner, K. & Brown, I.D. (1998). *J. Phys. Condens. Matter*, **10**, 757-763.
- Rodríguez-Carvajal, J., Hennion, M., Moussa, F. & Moudden, A.H. (1998). *Phys. Rev. B.* **57**, R3189-3192.
- Shannon, R.D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751-767.
- Toby, B.H. (2006). *Powder Diffraction*, **21**, 67-70.
- Van Aken, B.B., Meetsma, A. & Palstra, T.T.M. (2001a). *Acta Cryst.* **C57**, 230-232.
- Van Aken, B.B., Meetsma, A. & Palstra, T.T.M. (2001b). *Acta Cryst.* **E57**, i38-i40.
- Van Aken, B.B., Meetsma, A. & Palstra, T.T.M. (2001c). *Acta Cryst.* **E57**, i87-i89.
- Van Aken, B.B. & Palstra, Thomas, T.T.M. (2004). *Phys. Rev. B.* **69**, 1341131-1341134
- Yakel, H.L., Koehler, W.C., Bertaut, E.F. & Forrat, E.F. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 957-962.
- Larson, A.C. & Von Dreele, R.B. (1994). "General Structure Analysis System (GSAS)". Los Alamos National Laboratory Report LAUR, 86-748.
- Zhang, H., Li, N., Li, K. & Xue, D. (2007). *Acta Cryst.* **B63**, 812-818.

5 – Resultados de magnetização

5.1 Análise da magnetização no $TbMnO_3$

O $TbMnO_3$, como foi observado na seção anterior, cristalizou na estrutura ortorrômbica $Pnma$. Mas, em geral, o grupo de espaço mais utilizado para descrever este composto é o $Pbnm$ em vez do $Pnma$. Para este material a literatura amostra três temperaturas de transição magnética, ou seja, quatro fases magnéticas. A primeira aparece abaixo de $T_{N1} \sim 41$ K e está associada ao ordenamento antiferromagnético senoidal incomensurável dos íons Mn^{3+} , ao longo do eixo b (Kimura, *et al.*; 2003). A segunda é $T_{N2} \sim 27$ K; abaixo deste valor os momentos do Mn^{3+} se ordenam na forma de uma estrutura cicloidal; os spins giram no plano formado pelos eixos b e c e ao redor do eixo a . Medidas de polarização elétrica em função da temperatura confirmaram ferroeletricidade abaixo desta temperatura (Kenzelman, *et al.*, 2005). Finalmente, em $T_{N3} \sim 7$ K as medidas de nêutrons mostram que os momentos magnéticos do íon Tb^{3+} se ordenam de forma isolada dos íons manganês. A figura 5.1 mostra os resultados de magnetização e, calor específico, contra temperatura relatados por Kimura, *et al.* (2003). Na figura se observa que a variação na magnetização em T_{N3} é muito mais significativa que as outras duas temperaturas. Esses valores serão usados como referências no presente trabalho, mas tendo-se em mente que as amostras estudadas aqui são policristalinas.

Sabe-se que em fases antiferromagnéticas típicas a magnetização é pequena; portanto, chama atenção que no estado antiferromagnético deste composto aparecem incrementos no valor da magnetização por fórmula unitária, que devem ser causados pelos momentos magnéticos não compensados ou *spin canting*.

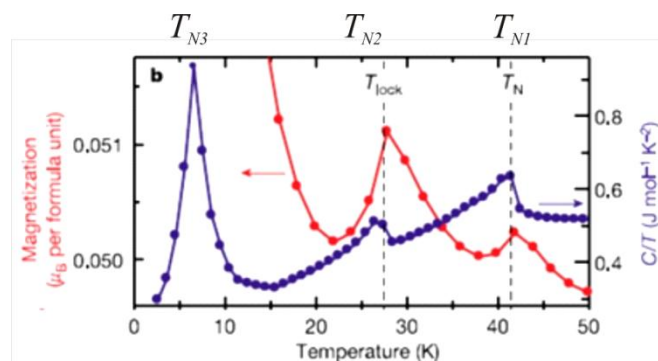


Figura 5.1 Magnetização em 0,5 T, e calor específico sobre temperatura, em função de temperatura em monocristal de $TbMnO_3$ (Kimura, *et al*, 2003).

Este composto tem uma grande importância em termos magnéticos devido aos desafios que trouxe para o magnetismo; na época da descoberta a maioria dos estudos realizados para este material se fundamentaram na busca de justificativas para a origem dos fenômenos que causam o acoplamento magneto-elétrico. Um dos principais interesses do presente trabalho é achar essas explicações na estrutura cristalina. É claro, que as mudanças na rede provocam mudanças nas características físicas. No caso do $TbMnO_3$ a origem das suas características magnéticas ainda não foi totalmente compreendida. Portanto, abrir espaço a este tipo de estudos é importante para explicar o que até agora falta.

5.1.1 Análise da magnetização em função da temperatura

A figura 5.2 mostra a dependência da magnetização com a temperatura nos modos ZFC e FC, para a amostra $TbMnO_3$, submetidas a um campo de 100 Oe, e em um intervalo de temperatura entre 2 K e 290 K. Da figura é observada uma leve tendência antiferromagnética, como geralmente é encontrado neste material policristalino.

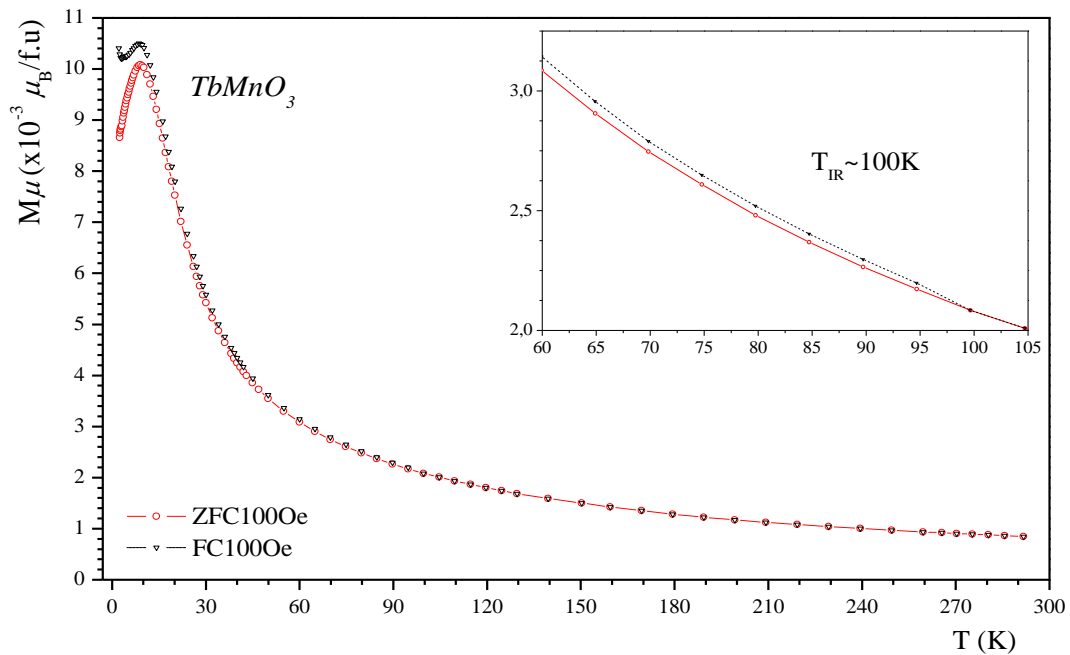


Figura 5.2. Dependência da magnetização com a temperatura para $TbMnO_3$. No gráfico aumentado se percebe a diferença nas curvas ZFC-FC, abaixo da temperatura de irreversibilidade $T_{IR} \sim 100$ K.

As curvas ZFC e FC exibem um máximo na magnetização em $T \sim 9$ K associado ao início de um ordenamento dos momentos magnéticos do Tb^{3+} , como já foi relatado por Blasco, *et al.* (2000) em amostras policristalinas de $TbMnO_3$; outros trabalhos também reportam comportamentos similares (Dyakonov, *et. al.*, 2012). Por outro lado, em amostras

monocristalinas deste material se observam leves anomalias na magnetização associadas às transições de ordenamento do Mn^{3+} ; estas coincidem com picos no calor específico para as mesmas temperaturas de transição, como visto na figura 5.1 (Quezel, 1977; Kimura, 2003). Não obstante, na figura 5.2 não se exibem as manifestações das transições do Mn^{3+} . Isto pode acontecer porque as anomalias observadas na figura 5.1 são muito pequenas, e para policristal as medidas são tratadas como uma média das contribuições, de forma que as possíveis alterações dificilmente poderiam ser observadas no presente caso.

A diminuição da magnetização com a temperatura abaixo de 10 K é observada tanto na curva ZFC quanto na FC (figura 5.2). Mas, abaixo de 3 K, na curva de FC se nota um leve aumento na magnetização, produto dos spins íons dos Tb^{3+} que respondem anisotropicamente à diminuição da temperatura aumentando o momento magnético. Provavelmente, isto sinala o começo de um ferromagnetismo fraco, que será tratado mais amplamente nas próximas seções.

Alguns dos sistemas magnéticos que sofrem transições para estados ordenados ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos, apresentam irreversibilidades que são manifestadas pelas diferenças entre as curvas de magnetização FC e ZFC. No $TbMnO_3$ a medida de magnetização submetida a 100 Oe deixa ver que as curvas se superpõem até ~100 K. Abaixo desta temperatura, as curvas ZFC e FC se separam, tornando evidentes os efeitos de irreversibilidade e magnetização remanente. A irreversibilidade é devida aos movimentos das paredes de domínio, cuja espessura depende da energia de troca e da anisotropia dos domínios. No presente caso é importante ressaltar que a temperatura de bifurcação, ou de irreversibilidade T_{IR} , depende do campo magnético aplicado, sendo esta temperatura ~100 K para um campo aplicado de 100 Oe e, de ~32 K para campo de 1000 Oe (figuras 5.2 e 5.3). Esta variação da temperatura com o campo acontece porque o aumento do campo aplicado reduz a espessura das paredes de domínio mais facilmente, tornando maiores os domínios magnéticos. Portanto, a irreversibilidade será observada em temperaturas mais baixas.

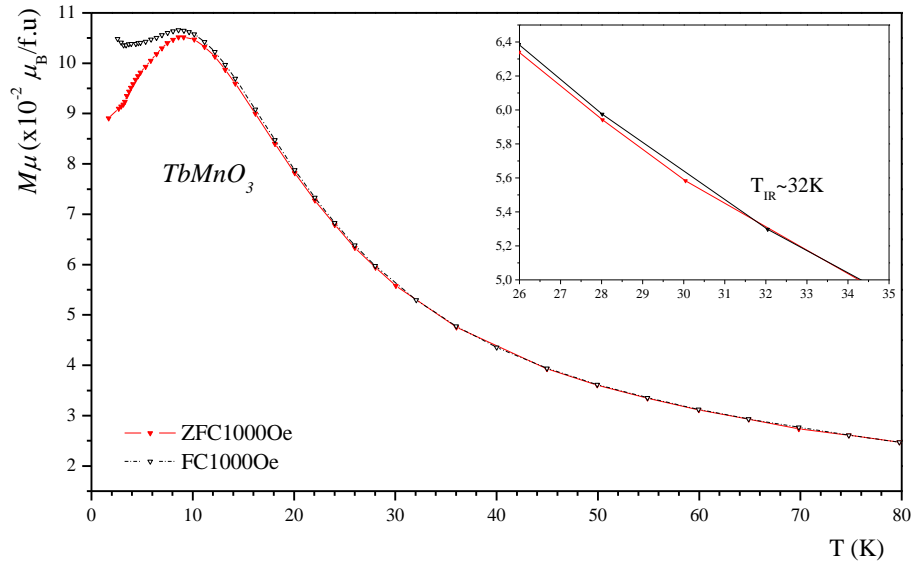


Figura 5.3. Dependência da magnetização com a temperatura em campo de 1000 Oe. Salientando a temperatura de irreversibilidade $T_{IR} \sim 32$ K no gráfico aumentado.

O momento magnético efetivo é um parâmetro que caracteriza o magnetismo do material. Na região paramagnética, para o presente caso, este momento se determinou utilizando apenas a expressão (Blasco, *et al.*, 2000; Peña, *et al.*, 2007)

$$m_{eff}^2(TbMnO_3) = m_{Tb}^2 + m_{Mn}^2. \quad (5.1)$$

Nesta relação, as grandezas m_{Tb} ou m_{Mn} são substituídas pelos valores experimentais conhecidos para cada íon. É claro que apenas os momentos magnéticos dos íons Tb^{3+} e Mn^{3+} contribuem para o momento efetivo, e que, no regime paramagnético estes momentos não interagem entre si.

O momento efetivo teórico foi calculado adaptando a expressão do momento magnético efetivo à forma

$$m_{eff}^2(Teo) = g_{J_{Tb}}^2 J_{Tb} (J_{Tb} + 1) \mu_B^2 + g_{J_{Mn}}^2 J_{Mn} (J_{Mn} + 1) \mu_B^2. \quad (5.2)$$

Os estados quânticos dos íons que contribuem são $L = 3, S = 3$ e $J = 6$ para Tb^{3+} e $L = 0, S = 2, J = 2$ para Mn^{3+} ; estes valores são substituídos na equação (5.2) e, como resultado encontra-se que o momento magnético efetivo teórico do composto é $10,9\mu_B$. Se substituir diretamente os valores conhecidos $9,77\mu_B$ de Tb^{3+} e $4,9\mu_B$ para Mn^{3+} na equação 5.1 encontra-se um momento efetivo de $10,9\mu_B$.

A constante de Curie-Weiss (C), a temperatura de Curie-Weiss (θ) e o momento magnético efetivo (m_{eff}) são parâmetros que se determinam por meio do modelo

paramagnético de Curie-Weiss. Para encontrar as constantes foi realizado um ajuste linear do inverso da susceptibilidade, $1/\chi$, contra a temperatura, pois idealmente a lei de Curie-Weiss obedece esta condição. A região paramagnética utilizada para realizar o ajuste do $TbMnO_3$ foi no intervalo de temperaturas entre 60 K até 291 K. Na figura 5.4 se observa uma região de dependência linear do recíproco da susceptibilidade em função da temperatura, como esperado no regime paramagnético.

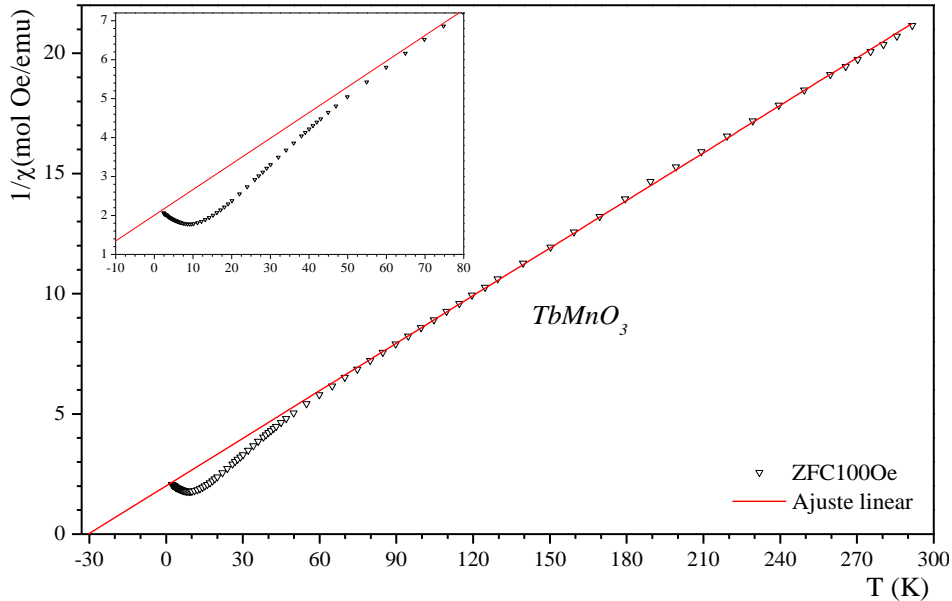


Figura 5.4. Inverso da susceptibilidade em função da temperatura com campo aplicado de 100 Oe. Em aumento se observa melhor a faixa embaixo de 60 K.

Os parâmetros magnéticos resultantes do ajuste são mostrados na tabela 5.1. Alguns valores reportados também são apresentados a título de comparação. O valor negativo da temperatura de Curie-Weiss confirma que existe uma interação antiferromagnética abaixo da região ajustada. As temperaturas $|\theta$ (K) e T_N exibem uma diferença apreciável, que pode ser devida a interações diferentes daquelas apresentadas no ordenamento dos íons Tb^{3+} em 9 K. Por exemplo, contribuições devidas a interações entre os íons de Mn^{3+} e Tb^{3+} .

Tabela 5.1. Parâmetros magnéticos para o $TbMnO_3$ obtidos com o ajuste da função de Curie-Weiss no presente trabalho e reportados na literatura.

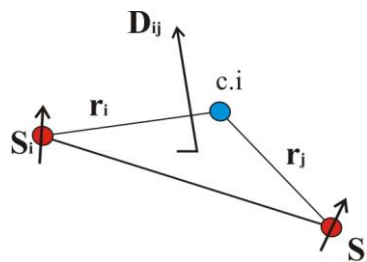
$TbMnO_3$	C(emu K/mol Oe)	θ (K)	$m_{eff}(\mu_B)$	T_N^{Tb} (K)	Faixa (K)
Este trabalho	15,2(9)	-30(2)	11,0(8)	9	60-291
Blasco <i>et al.</i>	15	-0,15	10,95	9	60-300
Dyakonov <i>et al.</i>	14,30	-24,8	10,7	9	60-300

Os resultados estão em boa concordância com relatos da literatura (tabela 5.1). O valor do momento magnético efetivo comparado ao valor obtido do ajuste é muito próximo e, confirma que, no regime paramagnético, os momentos magnéticos dos íons se comportam de maneira isolada.

Sabe-se que para um material antiferromagnético ideal o inverso a susceptibilidade diminui linearmente com a temperatura até um valor mínimo, que ocorre na temperatura de Néel, T_N ; abaixo deste ponto $1/\chi$ começaria crescer. No composto $TbMnO_3$ se observa decréscimo linear até 60 K e abaixo deste valor ainda há diminuição até $T = \sim 9$ K, porém não mais linear, indicando interações magnéticas diferentes do antiferromagnetismo típico. Com a técnica utilizada não é possível prever, e verificar com boa precisão, quais efeitos levariam ao desvio da situação ideal. Torna-se necessário usar de outras técnicas focalizadas à busca de transições nesta região, por exemplo, medidas de calor específico e/ou difração de nêutrons; ou também, medidas dos materiais monocristalinos.

As análises dos dados de difração de raios X coletados em 40 K permitiram constatar algumas mudanças leves nos parâmetros de rede que afetam as interações entre os íons. Vinculado isto ao ordenamento antiferromagnético senoidal ou cicloidal, que acontece próximo desta temperatura, é claro que aquelas mudanças nas posições afetam a interação anisotrópica e antissimétrica de supertroca, conhecida como Dzyaloshinskii-Moriya (Dzyaloshinskii, 1958; Moriya, 1960)⁹, gerando um ferromagnetismo fraco, devido ao fato de que as orientações dos spins mudam e provocam um aumento na magnetização. Nas análises dos dados de difração realizadas para este composto apareceu um indício de uma possível mudança na simetria que, entretanto, não pode ser confirmada. Porém, estes fatos devem ser

⁹ A interação de Dzyaloshinskii-Moriya (DM) é uma interação de supertroca anisotrópica e antissimétrica entre dois íons (momentos magnéticos) em uma ligação i - j sem centro de inversão (c.i). Esta interação é induzida pelo acoplamento relativístico spin-orbita, e o hamiltoniano tem a forma $E_{DM} = \mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$, o vetor \mathbf{D}_{ij} é perpendicular ao plano formado pelos spins e o centro de inversão.



A interação DM é apontada como a responsável pelo canting em sistemas predominantemente antiferromagnéticos que mostram um comportamento fracamente ferromagnético em algumas orientações cristalinas. E também consegui explicar a origem do ferromagnetismo fraco em alguns sistemas AFM (Moriya, 1960; Dzyaloshinskii, 1958).

analisados melhor porque antiferromagnetismo, ferroeletricidade e estrutura cristalina se correlacionam fortemente em temperaturas abaixo de 60 K.

5.1.2 Análise da magnetização em função do campo aplicado

Na figura 5.5 são apresentadas as curvas de magnetização *versus* campo, medidas em 1,8 K e em 4,8 K, e com campo aplicado entre -5 T e 6 T. Pode-se observar que a magnetização de saturação é próxima de $5 \mu_B/\text{f.u.}$, efeito que tem indícios de aparecimento em ± 5 T.

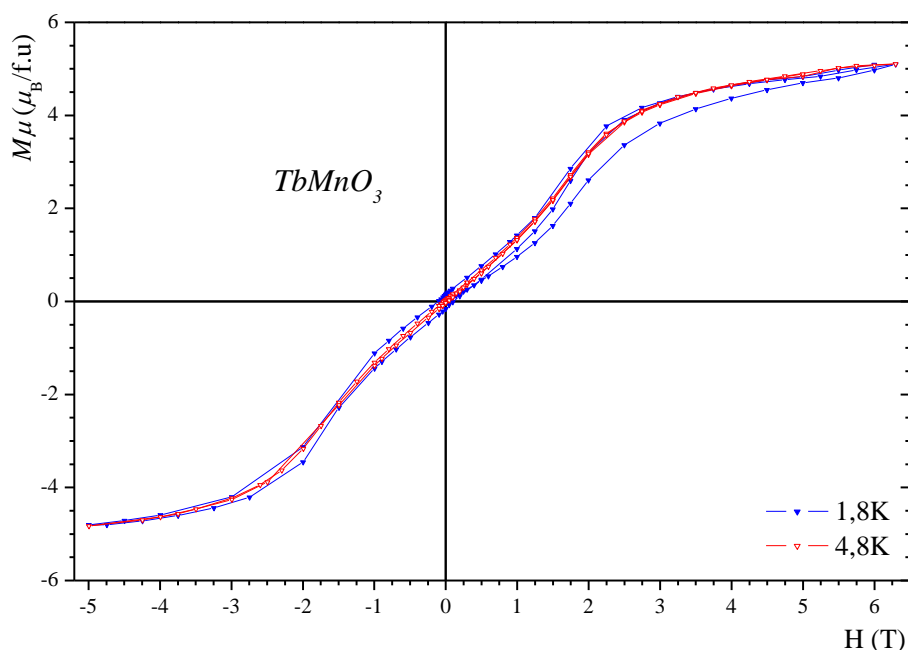


Figura 5.5 Magnetização contra campo aplicado em 1,8 K e 4,8 K.

Na figura, se observa o ciclo de histerese na medida em $T = 1,8$ K, mas, este ciclo não é tão evidente em 4,8 K. O efeito de histerese também foi evidenciado nas curvas $M(T)$ em ZFC e em FC nos dois valores de campo 100 Oe e 1000 Oe, como se vê nas figuras 5.2 e 5.3. O valor do campo coercitivo (H_c) estimado para a medida em $T = 1,8$ K é $\sim 0,1$ T que é quase quatro vezes maior que o valor encontrado em 4,8 K. Embora as temperaturas de medida sejam tão baixas, os valores de campo coercitivo são comparáveis com alguns ímãs permanentes como Alnico e Ferritas, em temperaturas abaixo de ~ 420 K¹⁰. Valores da ordem 0,1 T não são típicos dos materiais antiferromagnéticos e, portanto, algum efeito associado à

¹⁰ Para o presente composto em 1,8 K o campo coercitivo é 0,10 T e em 4,8 K é 0,025 T.

Para uma faixa entre 300 K e 420 K, os valores típicos para ímãs de Alnico vão de 0,060 T até 0,138 T. Já no caso de Ferritas fortes, estes se podem achar entre 0,160 T e 0,300 T. Obviamente, existem ímãs com valores de H_c maiores, mas esta informação foi colocada a título de comparação. (Bomatec Company, <http://www.bomatec.ch/>)

temperatura ou ao campo magnético produz reorientações dos spins que se assemelham a um fraco comportamento ferromagnético. Em resumo, com o ciclo de histerese em 1,8 K se confirma a origem de um comportamento de tipo ferromagnético fraco abaixo de 3 K, também visto nas curvas FC. Este comportamento surge da reorientação dos spins que dão preferência a uma determinada orientação. Em sistemas nos quais a interação de Dzyaloshinskii-Moriya deve ser considerada, as mudanças nos spins por efeito do campo magnético, ou as variações nas posições dos íons magnéticos, geram anisotropia no sistema, aparecendo um ferromagnetismo fraco como foi visto em baixas temperaturas para este composto.

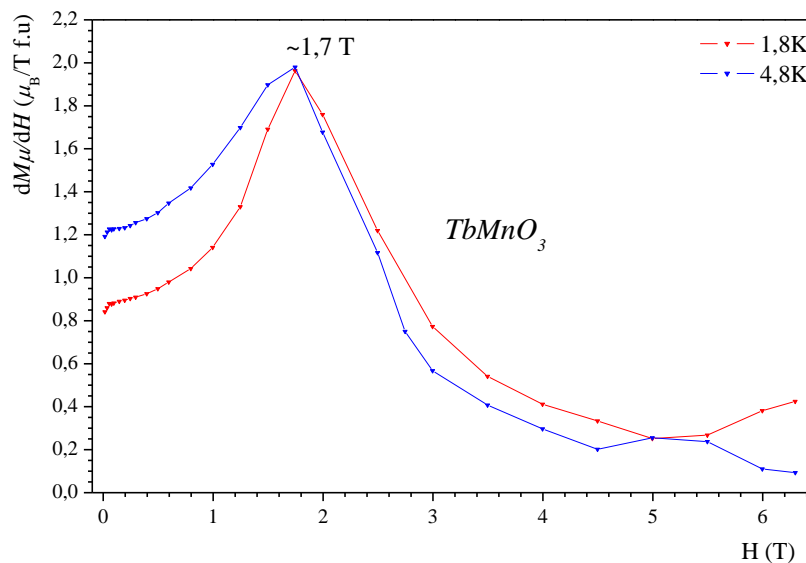


Figura 5.6 Derivada da magnetização respeito do campo em 1,8 K e 4,8 K.

Na figura 5.5 também é vista uma inflexão nas curvas de magnetização entre 2 T e 4 T, fenômeno que é característico de uma transição associada às orientações dos spins. A derivada da magnetização em relação ao campo, $\partial M/\partial H$, mostra isto claramente no valor de campo igual a 1,7 T (figura 5.6). Este comportamento corresponde a uma transição metamagnética, ou seja, a um repentino aumento na magnetização quando se tem uma pequena mudança no campo aplicado. A alteração na curva $M(H)$ se deve à reorientação dos spins Tb^{3+} tipo *spin-flop* em 1,7 T que causa um pequeno aumento na magnetização. Este evento, da mesma forma que o ciclo de histerese e as diferenças nas magnetizações ZFC e FC, associam-se a um reordenamento dos spins do Tb^{3+} , que domina as interações na região $2 < T < 10$ K, e um aumento a magnetização. Para amostras em *bulk* deste composto, a transição é vista por vários autores sendo que Staruch, *et al.* (2013) reportaram-na em 1,7 T. Já em monocristais a transição depende da orientação do campo magnético aplicado relativo aos eixos cristalográficos (Kimura, *et al.*, 2003).

5.2 Análise da magnetização no $YbMnO_3$

Os ordenamentos elétrico e magnético de manganitas hexagonais do tipo $RMnO_3$ (R : Sc , Y , $Ho-Lu$), tem uma forte relação com as mudanças na estrutura cristalina do material e, em geral, as transições magnéticas e elétricas dependem do íon terra rara (R). No caso do $YbMnO_3$ a transição ferroelétrica acontece em altas temperaturas (~ 1350 K) e é ocasionada pela perda da simetria de inversão da rede, que por sua vez é devida aos deslocamentos dos íons. Por outro lado, o ordenamento antiferromagnético se estabelece em temperaturas mais baixas, entre 80 K e 90 K (Katsufuji, *et al.*, 2001). A geometria da rede leva a que os momentos magnéticos dos íons Mn^{3+} se arranjam em uma rede triangular no plano basal (ab), criando-se uma frustração na geometria, devida a uma interação antiferromagnética entre primeiros vizinhos. (Abramov, *et al.*, 2011). Em temperaturas menores aparecem outras transições magnéticas de longo alcance nos íons terra rara Yb^{3+} . Cabe lembrar que o íon Yb^{3+} ocupa duas posições não equivalentes dentro da rede, posições de Wyckoff $2a$ e $4b$, e em cada sítio se observam duas respostas magnéticas diferentes (Fabrèges, *et al.*, 2008). Análises de espectroscopia Mössbauer e difração de nêutrons realizadas no $YbMnO_3$ mostraram que um ordenamento antiferromagnético dos íons de Yb^{3+} localizados na posição $4b$, acontece na faixa de temperaturas entre 3,5 K e 86 K, enquanto que na posição $2a$ os íons se ordenam de forma ferromagnética abaixo de 3,5 K (Fabrègues, *et al.*, 2008).

Na seção seguinte são apresentadas as características magnéticas típicas no composto policristalino $YbMnO_3$ e são discutidos os resultados relativos a outros comportamentos magnéticos reportados na literatura com o composto policristalino e monocristalino.

5.2.1 Análise da Magnetização em função da temperatura

Resultados das medidas da magnetização em função da temperatura são apresentados na figura 5.7. As curvas, ZFC e FC, foram medidas entre 2 K e 290 K para um campo aplicado de 100 Oe. Estes gráficos se assemelham com os obtidos por Fontcuberta, e Yoshii para monocristal e policristal, respectivamente (Fontcuberta, *et al.*, 2008; Yoshii & Abe, 2002). Relatos da literatura registram que a transição antiferromagnética acontece entre 81 K e 90 K (Katsufuji, *et al.*, 2001; Sugie, *et al.*, 2002). A transição foi percebida por alguns autores como uma anomalia na curva da magnetização em uma temperatura que coincide com a temperatura de irreversibilidade (T_{IR}) das curvas ZFC-FC, e sinaliza o início do ordenamento dos momentos dos Mn^{3+} como reportado por Katsufuji (2001), para amostras monocristalinas.

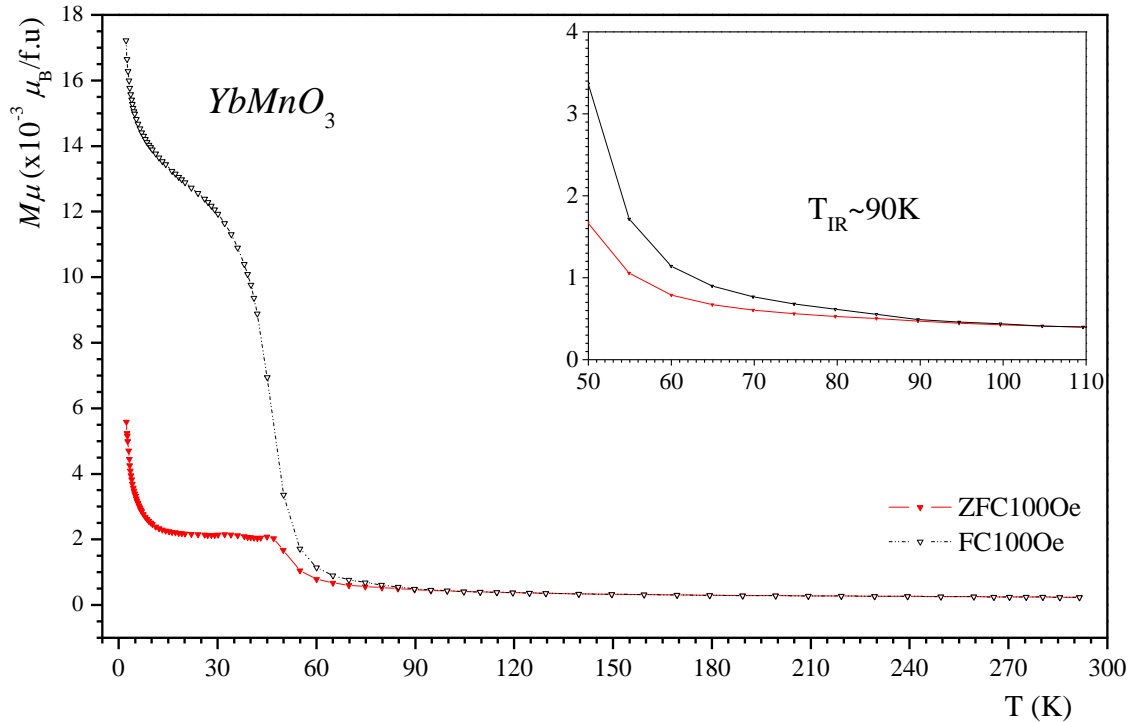


Figura 5.7. Dependência da magnetização com a temperatura para $YbMnO_3$ em um campo aplicado de 100 Oe. Em aumento se salienta a temperatura de irreversibilidade ~ 90 K. Destaca-se na região de temperatura ~ 15 K um ponto de inflexão $M(T)$.

Na figura 5.7, em aumento é observada a temperatura de irreversibilidade que é próxima de 90 K e também próxima da reportada como temperatura de transição antiferromagnética dos íons de Mn^{3+} (90 K de acordo com Sugie, *et al.*, 2002 e 83 K de acordo com Abramov, *et al.*, 2011). Para antiferromagnetos perfeitos os momentos magnéticos não compensados surgem nas paredes de domínio e na superfície, efeito que é observado com uma diferença muito pequena na magnetização ZFC e FC, como visto na faixa entre 60 K e 90 K da figura. Ainda que a temperatura de transição (T_N) não tenha sido determinada diretamente, é claro que a temperatura de irreversibilidade e as diferenças nas curvas ZFC e FC nesta faixa, sugerem que em T_{IR} tem início algum tipo de ordenamento antiferromagnético, como relatado na literatura.

Abaixo de 60 K, se percebe um aumento mais acentuado tanto na magnetização ZFC e FC, quanto na diferença entre as duas curvas. Nesta faixa, esse aumento na magnetização não se manifesta de maneira constante, evidenciando-se duas regiões separadas por um patamar, que parece indicar uma saturação intermediária do sistema. Na faixa entre ~ 4 K e ~ 30 K o aumento visto está relacionado ao surgimento de um ferromagnetismo fraco; causado pelos bloqueios em cada um dos grãos, que favorecem uma orientação do momento magnético resultado um momento magnético neto.

Os momentos magnéticos dos íons Mn^{3+} e Yb^{3+} têm valores próximos e a contribuição de cada íon para a magnetização é percebida. Poderia se dizer que cada região de aumento da magnetização sugere o surgimento de um ordenamento magnético para cada um dos íons Mn^{3+} e Yb^{3+} . Embora as possíveis transições de fase magnéticas não sejam percebidas com a técnica usada, estas ideias se sustentam por resultados da literatura que caem dentro das faixas de temperaturas observadas neste trabalho.

É importante observar das figuras 5.2 (para o $TbMnO_3$) e 5.7 (para o $YbMnO_3$), que as diferenças nos valores dos momentos magnéticos dos íons presentes em cada composto ($9,77\mu_B$ para Tb^{3+} , $4,9\mu_B$ para Mn^{3+} e $4,5\mu_B$ para o Yb^{3+}) são evidenciadas nas curvas $M(T)$ e, podem se associar a cada um dos íons, sempre que os valores dos momentos sejam próximos. Por exemplo, no caso da figura 5.7 se vê que cada região de aumento da magnetização está relacionada ao comportamento magnético de cada um dos íons; enquanto que na curva 5.2 não se observa mais do que a resposta magnética do íon Tb^{3+} , apesar do íon Mn^{3+} apresentar momento magnético médio, este não tem uma contribuição visível na curva.

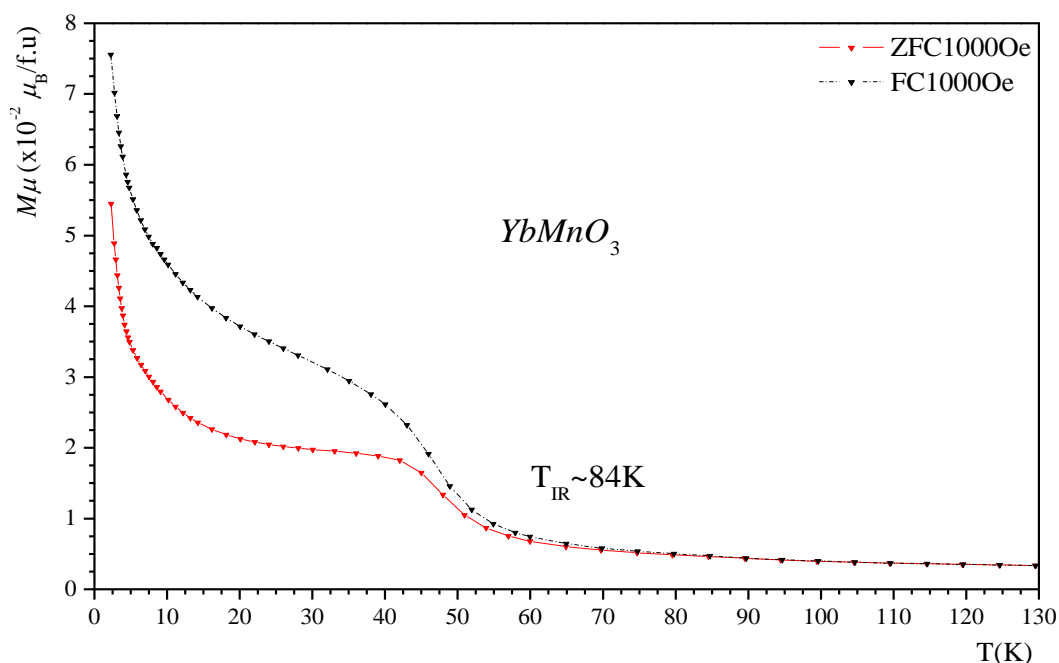


Figura 5.8. Medida da susceptibilidade contra temperatura em $YbMnO_3$ com campo aplicado de 1000 Oe.

As curvas da magnetização sob um campo aplicado de 1000 Oe são vistas na figura 5.8, evidenciando-se, para esse valor de campo, uma diminuição da diferença entre as curvas FC e ZFC e na temperatura de irreversibilidade, que cai para ~ 84 K. Este valor ainda fica dentro da faixa de temperaturas relatadas como de transição magnéticas da sub-rede de Mn^{3+} , para este

composto. Em muitos casos a T_{IR} varia com o campo magnético aplicado, como por exemplo, o caso do $TbMnO_3$; neste composto ao passar de um campo de 100 Oe a 1000 Oe a T_{IR} diminui a um terço da temperatura vista para 100 Oe. No $YbMnO_3$ dois fatos levam a considerar a T_{IR} como uma temperatura de transição, primeiro a leve variação sofrida pela temperatura de irreversibilidade com aplicação do campo, e segundo, os resultados da literatura que apoiam o fato da irreversibilidade nas curvas FC e ZFC sinalizar a ocorrência de interações magnéticas de longo alcance que coincide com uma transição magnética medida, seja via difração de nêutrons ou medidas de calor específico (Abramov, *et al.*, 2011).

Na figura 5.9 é apresentado o inverso da susceptibilidade magnética, $1/\chi$, em função da temperatura, para um campo aplicado de 100 Oe. Esta figura permite observar três comportamentos diferentes na susceptibilidade. Um deles corresponde à região paramagnética acima de 180 K, em que a curva se aproxima razoavelmente do modelo de Curie-Weiss. Duas outras regiões apresentam diminuição forte da curva, abaixo de 180 K até ~50 K e abaixo de 20 K; elas estão separadas por um patamar entre 15 e 50 K, como anteriormente visto. Abaixo da região paramagnética é de se esperar um aumento no inverso da susceptibilidade, como é típico dos materiais antiferromagnéticos; porém, as quedas vistas sugerem ordenamentos mais complexos dos íons magnéticos associados ao ferromagnetismo fraco.

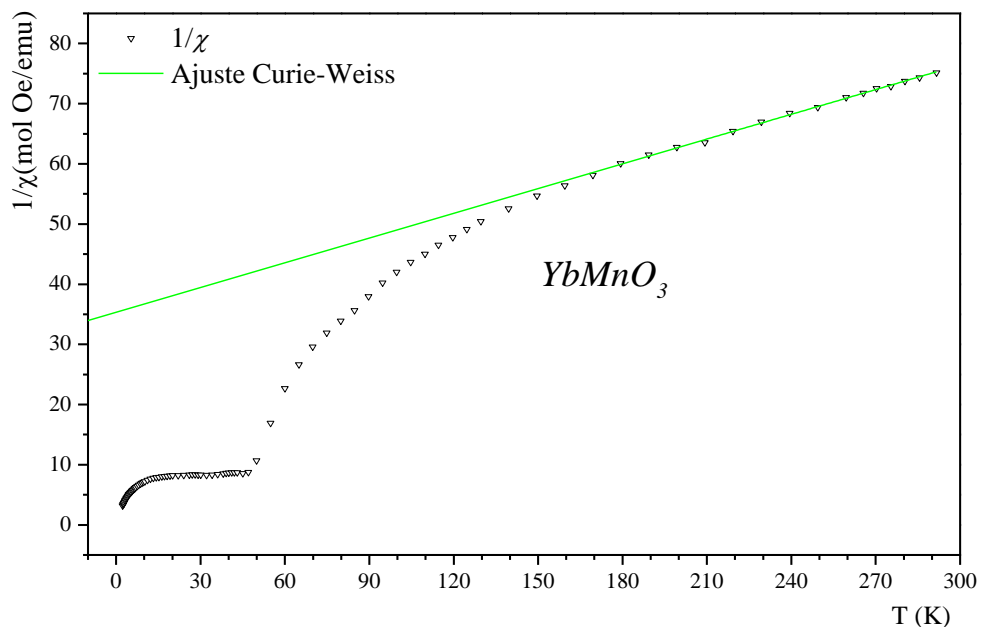


Figura 5.9. Ajuste linear e inverso da suscetibilidade como função da temperatura.

O ajuste linear foi feito supondo um comportamento de Curie-Weiss na região acima de 210 K. Foram poucos os dados utilizados para realizar o ajuste, porém se obteve um resultado razoável. Considerando esta região paramagnética, determinam-se parâmetros magnéticos que

descrevem o tipo de interação, os quais são mostrados na tabela 5.2. Os resultados do ajuste linear de Curie-Weiss e alguns resultados relatados da literatura; foram colocados a título de comparação. O valor de θ está em acordo com resultados relatados previamente (Fabrèges, *et al.*, 2008; Fountcuberta, *et al.*, 2008) e concorda com o comportamento antiferromagnético já discutido.

Tabela 5.2. Parâmetros magnéticos do ajuste Curie-Weiss para $YbMnO_3$ em comparação com algumas referencias.

$YbMnO_3$	θ (K)	$m_{eff}(\mu_B)$	T_N^{Mn} (K)	Faixa(T)
Presente trabalho	-259(6)	7,6(4)	84-90	210-291
Huang <i>et al.</i>	-227	6,68	88	160-600
Fabrèges, <i>et al.</i>	-220(5)	6,1(1)	85	200-300
Yoshii, <i>et al.</i>	-200	6,6	88	90-400

O momento paramagnético efetivo teórico se calcula utilizando a equação (5.2), substituindo os valores para Yb^{3+} ($L = 3$, $S = 0,5$ e $J = 3,5$; spin livre) e Mn^{+3} ($L = 0$, $S = 2$, $J = 2$; só spin) e o momento magnético resulta ser $6,7\mu_B$. Se agora, substituím-se diretamente os valores experimentais do Yb^{3+} ($4,5\mu_B$) e do Mn^{+3} ($4,9\mu_B$) se encontra um valor aproximado de $6,7\mu_B$ (Kittel, 1986). É recomendado realizar o ajuste acima do valor absoluto da temperatura de Curie-Weiss, garantindo assim trabalhar na região paramagnética. O momento magnético do ajuste foi de $7,6(4)\mu_B$, e como notado este valor é maior do que o calculado; isto pode ser devido a que o número de pontos utilizados para a região paramagnética é pequeno e, a parte da região escolhida se assemelha mais com uma região de transição, onde o paramagnetismo pode estar apenas começando.

Na teoria do campo molecular aplicada a materiais antiferromagnéticos as redes dos íons magnéticos se dividem em duas sub-redes idênticas e apenas são consideradas as interações entre primeiros vizinhos (Cullity, 2009; Spaldin, 2011). Segundo esta teoria a relação θ/T_N deve ser igual a 1 (um) no regime antiferromagnético; não obstante, as observações experimentais revelam valores maiores, como o presente caso. Isto não significa que as suposições da teoria de Weiss estejam erradas, pelo contrário mostra que outros tipos de interações precisam ser inclusas no sistema.

Neste manganato de itérbio uma frustração antiferromagnética é favorecida devido ao arranjo triangular dos spins que formam um ângulo de 120° entre si. Este tipo de arranjos,

sobretudo em sistemas hexagonais $RMnO_3$, frequentemente levam à utilização de um critério aplicado por Katsafuji *et al.* (2001) que considera a razão entre $|\theta|$ e T_N como uma medida da frustração magnética; ele estabelece que um sistema de spins tem forte frustração magnética quando $|\theta|/T_N > 10$. Para o presente caso a relação $|\theta|/T_N$ é próxima de 3, que provavelmente indica que a frustração magnética se debilita pela diminuição da distância entre íons do arranjo triangular, observada nas medidas de difração com síncrotron (tabela 4.13). Neste caso, acabam se considerando significativos outro tipo de efeitos magnéticos como a interação de supertroca que se afetam com estas mudanças nas posições dos íons Mn^{3+} .

Um efeito adicional são as interações a segundo vizinhos. O íon Yb^{3+} comparado com outros íons terras raras trivalentes como Y , Lu ou Sc , possui um valor menor de $|\theta|/T_N$; mas, o íon Yb^{3+} é magneticamente mais ativo que os outros três, pois estes não possuem momentos magnéticos localizados. Portanto, a frustração na rede basal destas estruturas hexagonais seria mais forte, diferentemente do que acontece para o $YbMnO_3$, onde uma interação entre Yb^{3+} e Mn^{3+} debilitaria a frustração magnética. Esta interação foi provada por Fabrèges *et al.* (2008) por meio de uma análise de campo molecular encontrando uma interação de supertroca entre Mn - Yb , além da já conhecida entre os Mn - Mn .

Abramov *et al.* (2011), reportaram um ordenamento ferromagnético dos íons Yb^{3+} localizados na posição $2a$, abaixo de 3,5 K. Fabrèges (2008) relata que entre 3,5K e 86 K se estabelece o ordenamento magnético para o Yb^{3+} localizado em $4b$ e, logo abaixo de 3,5 K só o Yb^{3+} da posição $2a$ se ordena. O aumento acentuado na susceptibilidade abaixo de 3,5 K, junto às medidas de calor específico confirmaram este valor como temperatura de transição. No presente trabalho as temperaturas de ordenamento do Yb^{3+} não foram identificadas diretamente na curva de magnetização; mas, o composto apresenta um ponto de inflexão na magnetização em ~ 12 K (Figura 5,7), e abaixo deste valor a magnetização cresce imitando um comportamento FM, como já foi discutido.

Dos resultados de difração com radiação síncrotron em 17 K foi possível determinar razoavelmente a estrutura, encontrando-se a fase hexagonal $P6_3cm$. Mudanças nos parâmetros de rede influenciam os valores das distâncias Mn - O - Mn , e foi observada uma distorção poliédrica muito grande comparada às encontradas para TA (subseção 4.2.1). Tudo isto é refletido em alterações magnéticas como é visto em baixas temperaturas. As mudanças dos oxigênios que intermediam a interação de supertroca nos Mn^{3+} , afetam diretamente a

interação antissimétrica de Dzyaloshinskii-Moriya (DM) que produz inclinação nos spins (*spin canting*), e facilita o surgimento do ferromagnetismo fraco, visto nas curvas de magnetização e discutido anteriormente.

5.2.2 Análise da Magnetização em função do campo aplicado

As medidas de magnetização com aplicação de campo foram realizadas em 1,8 K e 4,8 K, variando o campo aplicado entre ± 6 T. Na figura 5.10 são observados pequenos ciclos de histerese nas duas temperaturas que indicam a presença de uma tendência leve ao ferromagnetismo. Como é observado na figura, a temperatura maior diminuiu o efeito de histerese sem eliminá-lo. O fenômeno de histerese não é comum em materiais antiferromagnéticos e, assim, a constatação desta histerese indica que abaixo de 4,8K acontece algum tipo de ferromagnetismo; podendo ser um caso de ferromagnetismo fraco. Em ambas as temperaturas não se observou saturação na magnetização até o campo máximo aplicado, mas parece que ela acontece logo acima de 6 T (ou abaixo de -6 T).

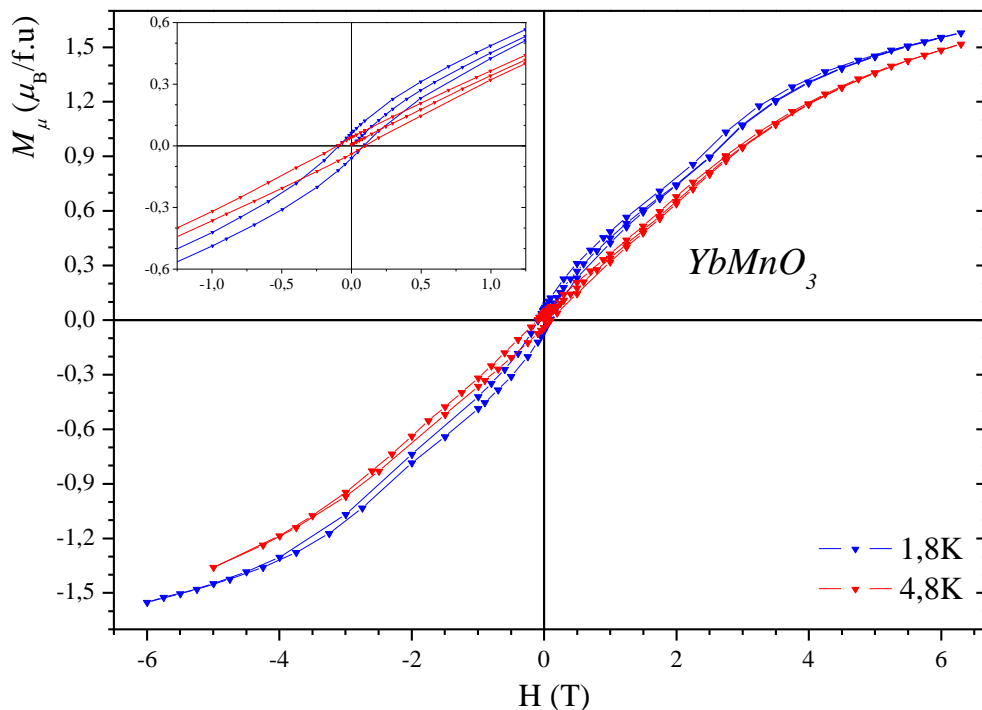


Figura 5.10. Magnetizações contra campo aplicado medidas em 1,8 K e 4,8 K.

A figura 5.11(a) mostra a resposta da magnetização com aumento do campo de 0 a 6 T e pode se ver mudanças leves na inclinação da curva na medida em 1,8 K, uma se vê em campo baixo e outra próxima de 2,5 T, mas não são salientes para 4,8 K. Na figura 5.11(b), é vista a derivada da curva $M(H)$ entre 0 e 6 T, nesta figura as anomalias são melhor vistas para

$T = 1,8 \text{ K}$, a curva aqui possui dois máximos relacionados com possíveis transições metamagnéticas no material, em $2,5 \text{ T}$ se evidencia fortemente a transição, em campo baixo ($0,04 \text{ T}$). Falar desta anomalia como transição é complicado devido aos pequenos valores de campo; não obstante, Abramov *et al.* (2011) acharam duas transições metamagnéticas para $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$. É necessário lembrar que a medida realizada no presente composto é uma média de todas as orientações dos cristalitos, de forma que a transição de campo baixo não é facilmente percebida. Semelhantemente ao caso de $T = 1,8 \text{ K}$, a curva da derivada da magnetização medida em $T = 4,8 \text{ K}$ apresenta um pequeno pico em $0,1 \text{ T}$ (figura 5.11b) que não tem uma característica forte de transição metamagnética, já que toda a curva é bastante suave.

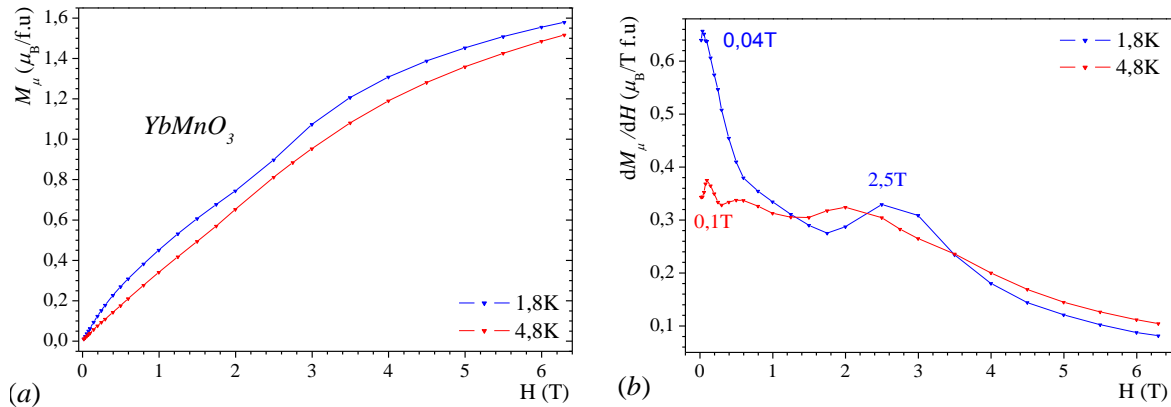


Figura 5.11 (a) Curva de $M(H)$ de 0 até 6 T. (b) Derivada da magnetização respeito do campo. As duas medidas em $1,8 \text{ K}$ e $4,8 \text{ K}$.

Os pequenos ciclos de histerese vistos na figura 5.10 e as características vistas nas figuras 5.11 para $1,8 \text{ K}$ revalidam a ideia de existência de um momento ferromagnético fraco. Junto com isto os ordenamentos descritos para os íons Yb^{3+} e Mn^{3+} permitem pensar que no material atuam concomitantemente características ferromagnéticas e antiferromagnéticas criando um tipo de competição.

5.3 Resultados de magnetização nos compostos $\text{Yb}_{1-x}\text{Tb}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,25; 0,50$ e $0,75$)

Na seção a seguir se apresentarão as características magnéticas observadas nos compostos policristalinos mistos $\text{Yb}_{1-x}\text{Tb}_x\text{MnO}_3$ com substituições $x = 0,25; 0,50$ e $0,75$. Também, se discutirão estes resultados a comparar com os vistos nos manganatos puros YbMnO_3 e TbMnO_3 tratados nas seções anteriores (5.1 e 5.2).

5.3.1 Análise da magnetização do $Yb_{0,75}Tb_{0,25}MnO_3$

A magnetização em função da temperatura é apresentada nas figuras 5.12. As curvas ZFC e FC foram medidas entre 2 K e 290 K para campo aplicado de 100 Oe; para o campo de 1000 Oe as medidas foram em uma faixa menor, de 2 K até 130 K. As medidas realizadas para 100 Oe mostram comportamento semelhante ao obtido para o $YbMnO_3$, seção 5.2.1. Neste campo se tem duas regiões de fortes aumentos na magnetização quando a temperatura diminui, observando-se uma primeira região de incremento entre 60 K e 30 K. Logo após aparece um pequeno patamar, e em temperaturas abaixo de ~ 15 K a magnetização começa a crescer a uma taxa maior. Este comportamento foi visto da mesma forma no $YbMnO_3$, portanto, os efeitos do ferromagnetismo fraco associados as regiões de aumento da magnetização aplicam também neste caso.

Torna-se evidente a forte ação do campo sob a magnetização, na figura 5.12(b) não aparece o patamar, mas, por outro lado, se percebe uma região única de aumento da magnetização com a diminuição da temperatura a partir de 60 K. Este comportamento assemelha-se ao comportamento observado para o $ScMnO_3$ policristalino, cuja curva de susceptibilidade rapidamente aumenta em função da queda da temperatura (Tomuta, *et al.*, 2001). Dos resultados destes autores se percebe a mesma forma de histerese nas curvas ZFC e FC do $Yb_{0,75}Tb_{0,25}MnO_3$, aquela anomalia (ou patamar) perto de 30 K também se vê desaparecer ao aumentar o campo aplicado.

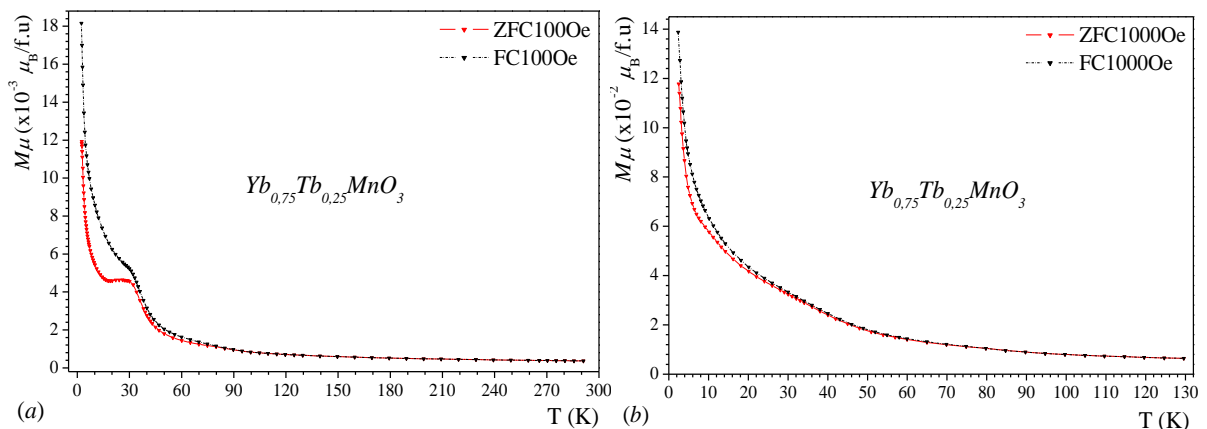


Figura 5.12. Magnetização em função da temperatura para $Yb_{0,75}Tb_{0,25}MnO_3$ para campo aplicado de (a) 100 Oe e (b) 1000 Oe.

A partir das curvas da figura 5.12 foram determinadas as temperaturas de irreversibilidade para os dois campos. Em 100 Oe T_{IR} é ~ 90 K, e está muito próxima da temperatura encontrada para o $YbMnO_3$. Comportamento semelhante se vê quando para o campo de

1000 Oe, a temperatura cai para ~80 K. Esta leve queda na temperatura de irreversibilidade causada pelo incremento no campo aplicado, aconteceu da mesma forma na medida da manganita pura. A temperatura de transição (T_N) não pôde ser determinada para este composto, porém, o comportamento da magnetização nas vizinhanças da temperatura de irreversibilidade sugere o início de um ordenamento como foi descrito para o $YbMnO_3$. O efeito do crescimento abrupto na magnetização está associado ao surgimento de um ferromagnetismo fraco, dominado pela interação Dzyaloshinskii-Moriya (DM).

Os resultados de difração de raios X mostraram o mesmo grupo de espaço $P6_3cm$, encontrado no $YbMnO_3$, com leves mudanças nos parâmetros de rede. Os sítios atômicos $2a$ e $4b$ são compartilhados com pelos íons Yb^{3+} e Tb^{3+} , conservando a proporção nominal. Cabe notar que os valores dos momentos magnéticos dos íons Tb^{3+} e Yb^{3+} diferem significativamente, os efeitos destes valores são percebidos como aumentos leves na magnitude da magnetização nas curvas $M(T)$. Para a amostra $x = 0,25$ foi evidente a redução na irreversibilidade, vista como a diferença entre as medidas ZFC e FC, nas medidas de magnetização realizadas nos campos 100 Oe e 1000 Oe, sendo maior no campo mais alto.

É interessante observar que, para o composto com substituição de 25% de Tb^{3+} ($x = 0,25$) não há modificação significativa nem na estrutura cristalina nem no comportamento magnético, comparados ao $YbMnO_3$. Assim, no presente caso, o arranjo triangular basal de MnO_2 é também a causa do comportamento de frustração magnética e, como consequência, do aparecimento dos efeitos do ferromagnetismo fraco relacionados com a interação DM (Katsufuji, *et al.*, 2001).

O inverso da susceptibilidade magnética ($1/\chi$) em função da temperatura para 100 Oe é apresentado na figura 5.13. A região paramagnética foi considerada acima de 200 K, cuja aproximação ao modelo de Curie-Weiss é bastante razoável, como fica em evidência na figura. Abaixo da faixa paramagnética, chama atenção o fato de que a curva não segue um comportamento antiferromagnético convencional, pelo contrário, há regiões que mostram diminuições abruptas e fortes no inverso da magnetização. Além disso, no intervalo entre 10 e 30 K se vê um comportamento quase invariável da curva. Estas características também foram vistas no $YbMnO_3$, mas neste caso, as regiões abaixo da faixa paramagnética revelam comportamentos mais complexos que não podem ser determinados apenas com as medidas realizadas, e sim sugerem ordenamentos mais complicados nos íons, associados com algum tipo de ferromagnetismo, dado o aumento súbito e contrastes da magnetização.

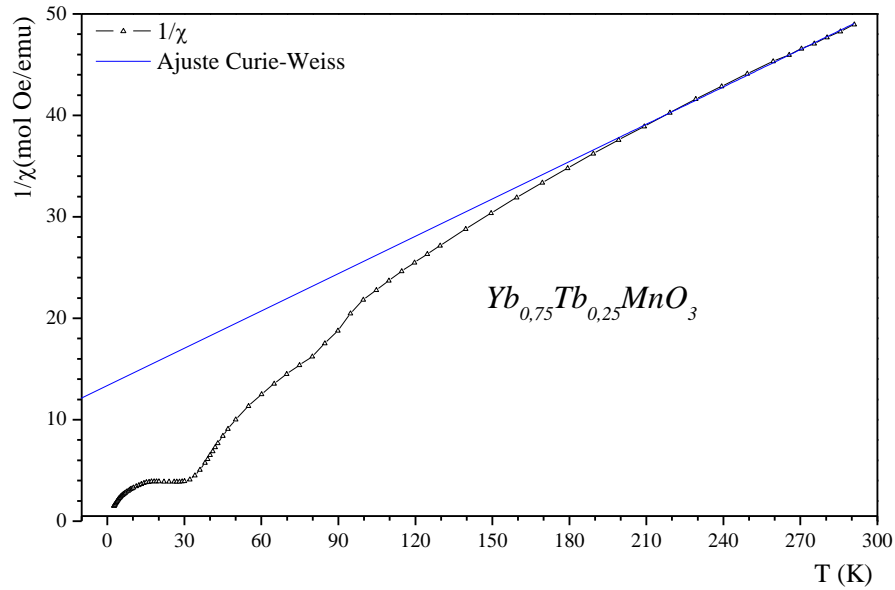


Figura 5.13. Ajuste de Curie-Weiss do inverso da suscetibilidade para o $Yb_{0,75}Tb_{0,25}MnO_3$.

O ajuste linear foi feito supondo um comportamento de Curie-Weiss entre 200 e 290 K. Os valores calculados para a constante de Curie-Weiss (C), a temperatura de Weiss (θ) e o momentos magnético efetivo (m_{eff}) são 8,2(4) emu K/mol Oe; -108(11) K e 8,1(3) μ_B , respectivamente. O valor negativo de θ confirma o comportamento antiferromagnético, visto também no $YbMnO_3$. Pode-se dizer que a substituição de Yb por Tb , nesse caso, produz uma queda importante na temperatura θ e um aumento no momento magnético efetivo, principalmente causado pela presença do íon Tb^{3+} na rede.

O momento paramagnético efetivo teórico foi calculado substituindo os valores dos números L , S , J , e o fator de Landé para cada íon na equação (5.2). A contribuição de cada íon corresponde com a composição nominal do composto, portanto, o momento magnético resultante para $Yb_{0,75}Tb_{0,25}MnO_3$ é 7,9 μ_B . Produto do ajuste o momento magnético é 8,1 μ_B e está em boa concordância com os valores teóricos.

Uma vez que este composto conserva a estrutura hexagonal do $YbMnO_3$ e a conformação de base triangular de MnO_2 era de ser esperar um valor de $|\theta|/T_N$ ($\sim 1,2$ nesse caso) próximo ao do $YbMnO_3$ (~ 3). Isto significa que a interação antiferromagnética frustrada se enfraqueceu com a presença dos íons Tb^{3+} . Embora a concentração de térbio na estrutura seja tal que não modifica o grupo de espaço, os parâmetros de rede e as distancias no plano basal triangular mudaram e, com isto, é bem provável que interação da rede frustrada se veja enfraquecida,

isto também pode ser efeito do surgimento de outras interações com segundos vizinhos devido à presença do íon Tb^{3+} , que tem um momento magnético que dobra o dos outros íons.

A magnetização $M(H)$ em função de campos aplicados entre ± 6 T. para 1,8 K e 4,8 K, é mostrada na figura 5.14. Em aumento são mostrados os ciclos de histerese, indicando indícios de comportamento ferromagnético, nas duas temperaturas. Nos compostos até agora analisados, o aumento na temperatura tende a diminuir o efeito de histerese. O presente composto apresenta nas duas temperaturas um valor de magnetização máxima entre os vistos para os compostos puros $YbMnO_3$ e $TbMnO_3$. Até ± 6 T não há sinal de saturação para nenhuma das duas temperaturas.

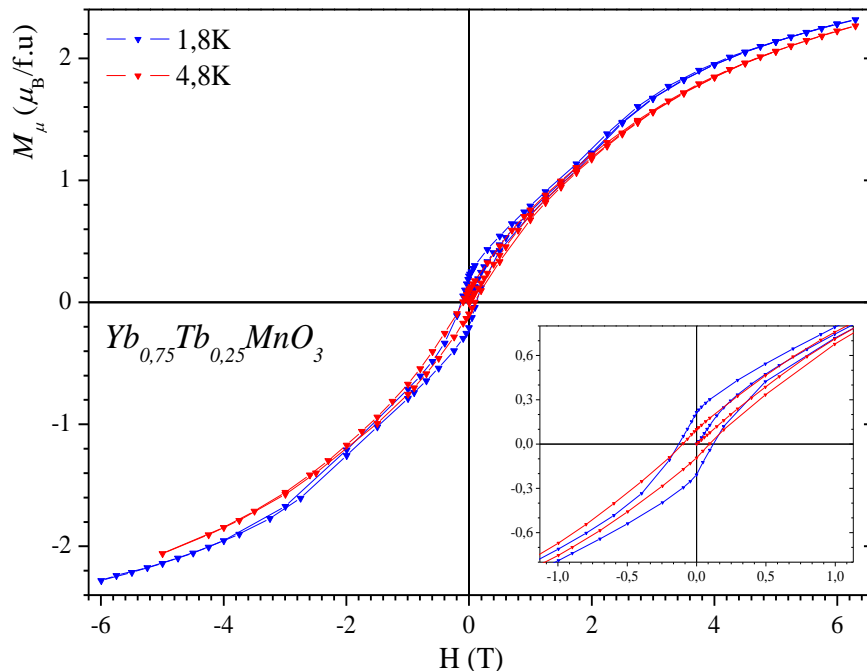


Figura 5.14. Magnetização contra campo aplicado medida em 1,8 K e 4,8 K.

A magnetização apenas no ciclo de campo aplicado entre 0 e 6 T é mostrada na figura 5.15(a), onde são observadas algumas irregularidades, mais acentuadas nas medidas em 1,8 K. A figura 5.15(b) mostra a derivada da curva $M(H)$ em relação ao campo aplicado e, novamente, as anomalias são mais significativas para $T = 1,8$ K. Para as medidas nesta temperatura se percebem dois máximos, um deles aparece em 0,06T e o outro no campo 2 T relacionados a transições metamagnéticas. Abramov, *et al.*(2011) relatam duas transições metamagnéticas aplicando-se campo paralelo ao eixo c . Embora as medidas com policristal forneçam uma informação média de toda as orientações dos cristalitos, as transições de reorientação, ou metamagnéticas, foram percebidas na curva da derivada $dM(H)/dH$ em 1,8 K

(figura 5.15), uma em campo de 2T e outra em campo de 0,06T. Por outro lado, em $T = 4,8$ K, observa-se apenas um máximo em 0,14 T, que indica o desaparecimento de uma das transições metamagnéticas vistas em 1,8 K.

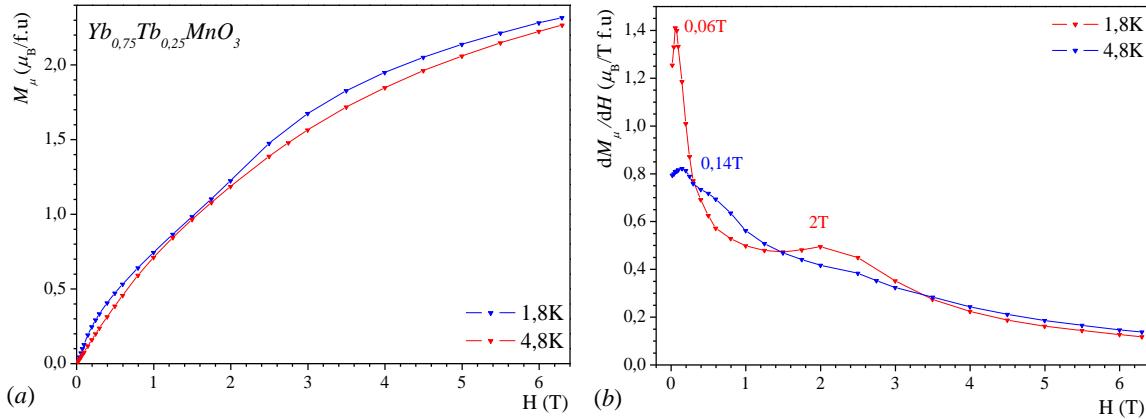


Figura 5.15 (a) Magnetização contra campo, (b) derivada da magnetização contra temperatura, para 1,8 K e 4,8 K.

A ocupação compartilhada dos sítios do íon Yb^{3+} com íons Tb^{3+} na estrutura hexagonal modifica as posições atômicas, distâncias interatômicas e os parâmetros de rede. Isto se reflete nas propriedades magnéticas como um enfraquecimento da frustração magnética e um aumento da resposta ferromagnética vista tanto no ciclo de histerese quanto nas curvas de magnetização que cresce com taxas maiores em menores temperaturas.

5.3.2 Análise da Magnetização do $Yb_{0,50}Tb_{0,50}MnO_3$

A magnetização em função de temperatura no intervalo de 4 a 18 K é apresentada nas figuras 5.16(a) e (b). As medidas foram realizadas com aplicação de campos de 100 Oe a 1000 Oe. Aqui se podem ver mais claramente as diferenças entre ZFC e FC e também as diferenças na dependência da magnetização com o valor do campo aplicado. É importante lembrar que esta amostra contém duas fases cristalográficas, ortorrômbica e hexagonal, e na fase hexagonal os sítios $2a$ e $4b$ de Wickoff são compartilhados por Yb^{3+} e Tb^{3+} . Magneticamente, se vê que este composto tem comportamento diferente ao observado tanto para o manganato puro de itérbio quanto para o manganato puro de térbio, analisados anteriormente.

Nas curvas da figura 5.16 se observa a diminuição na irreversibilidade – diferença entre as curvas ZFC e FC – com o aumento do campo aplicado, similar aos casos anteriores. A

irreversibilidade inicia em $T_{IR} \sim 85$ K para o campo de 100 Oe e em $T_{IR} \sim 46$ K para 1000 Oe, sendo bem mais significativa para baixo campo.

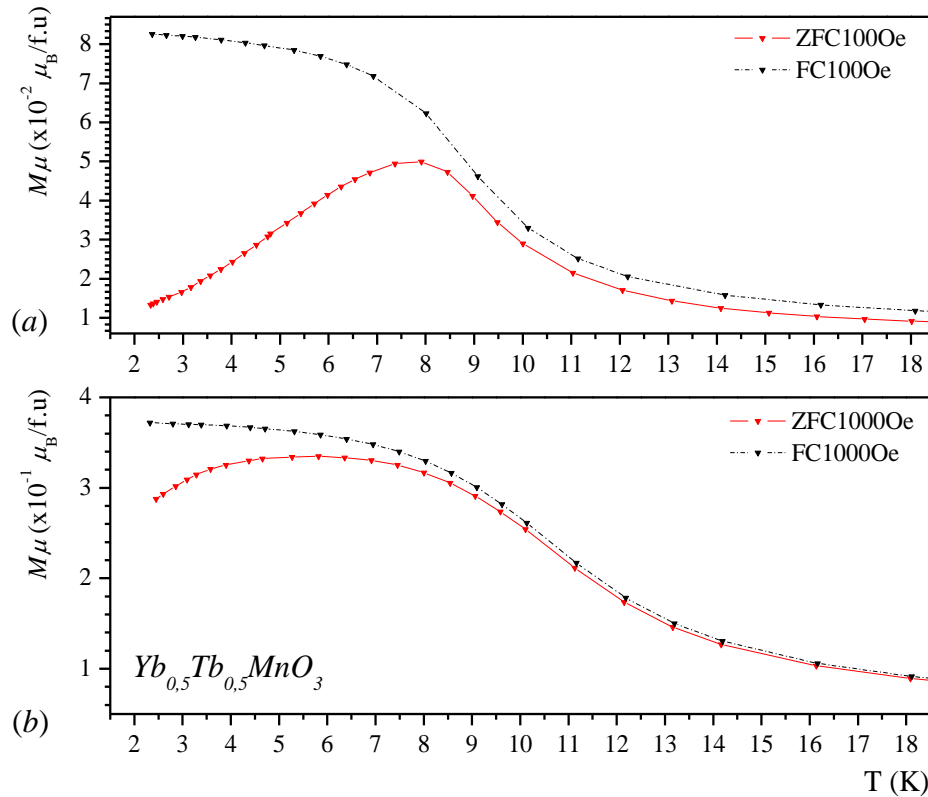


Figura 5.16 Magnetização contra temperatura no intervalo de 2 K até 18,5 K na amostra $Yb_{0,5}Tb_{0,5}MnO_3$, medida nos campos aplicados (a) 100 Oe e (b) 1000 Oe.

Nas medidas com 100 Oe se percebe uma diferença pequena entre as curvas ZFC e FC, desde T_{IR} até um pico visto em 8 K; abaixo desta temperatura a diferença se torna muito maior. Para 1000 Oe, a diferença entre as curvas é menor e não se define claramente a presença de um pico. Alguns trabalhos, principalmente em manganitas com substituições do íon Tb^{3+} , registraram que comportamentos como visto na figura 5.16(a) para a magnetização DC, ZFC e FC, são característicos de vidros de spin¹¹.

Blasco, *et al.*(2000), em medidas de magnetização AC em função da temperatura no composto $Tb_{1-x}Ca_xMnO_3$, encontraram características típicas de vidro de spin. Medidas de

¹¹ Vidro de spin é um estado magnético que surge como resultados de interações competitivas antiferromagnéticas e ferromagnéticas. Algumas das características experimentais se destacam a seguir: (i) pico agudo na susceptibilidade AC que depende da frequência do campo magnético aplicado, (ii) ausência da ordem magnética de longo alcance abaixo a temperatura de transição, T_f , (iii) congelamento dos momentos magnéticos em direções aleatórias abaixo de T_f , (iv) efeitos de histerese e remanência magnética que decai com tempo, (v) efeito de irreversibilidade da magnetização e da susceptibilidade DC abaixo da temperatura de transição, entre outros (Huang, *et al.*, 1985). Em medidas de calor específico se apresenta um pico arredondado em uma temperatura acima da T_f .

magnetização DC, ZFC–FC em $(Tb_{1/3}La_{2/3})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ relatadas por de Teresa *et al.* (1997), apresentaram comportamentos que se assemelham muito ao resultado da figura 5.16(a). Pekala, *et al.*, (2009) analisaram amostras de $TbMnO_3$ dopadas com Sn e, para algumas substituições, observaram o mesmo pico na curva de magnetização ZFC; estes autores associam esse resultado a um comportamento tipo vidro de spin.

Nos manganatos puros, $x = 0$ e 1 , as curvas de magnetização ZFC e FC têm formas semelhantes abaixo da T_{IR} , o que não acontece com o composto em questão, o qual apresenta o pico ZFC visto em 100 Oe. Conforme relatado na literatura, isto é uma das características dos vidros de spin. Não se pode afirmar de forma contundente que o $Yb_{0,50}Tb_{0,50}MnO_3$ é um vidro de spin, pois não se tem as informações que determinem outras características de tal propriedade (ver rodapé da página anterior). Porém, considerando o que foi relatado, há fortes indícios de que a amostra de $Yb_{0,50}Tb_{0,50}MnO_3$ tem características de um vidro de spin. Outros tipos de caracterizações magnéticas são necessários para complementar e confirmar este comportamento.

O inverso da susceptibilidade magnética para $Yb_{0,50}Tb_{0,50}MnO_3$ é mostrado na figura 5.17. O ajuste de Curie-Weiss foi realizado no intervalo de 150 K até 290 K. A temperatura de Weiss calculada a partir do ajuste é $-52(8)$ K, sendo que o valor negativo caracteriza um comportamento antiferromagnético, comum à maioria dos compostos analisados. Os valores calculados para a constante de Curie-Weiss (C) e para o momento magnético efetivo (m_{eff}) são 10,3(4) emu K/mol Oe e 9,1(3) μ_B , respectivamente. O momento magnético efetivo teórico foi calculado utilizando a equação (2), considerando a contribuição magnética dos íons Yb^{3+} e Tb^{3+} , correspondente à composição nominal $x = 0,50$, e se encontrou o valor de 9,0 μ_B . No presente caso, o número de pontos considerados para realizar o ajuste contribuiu na sua boa qualidade.

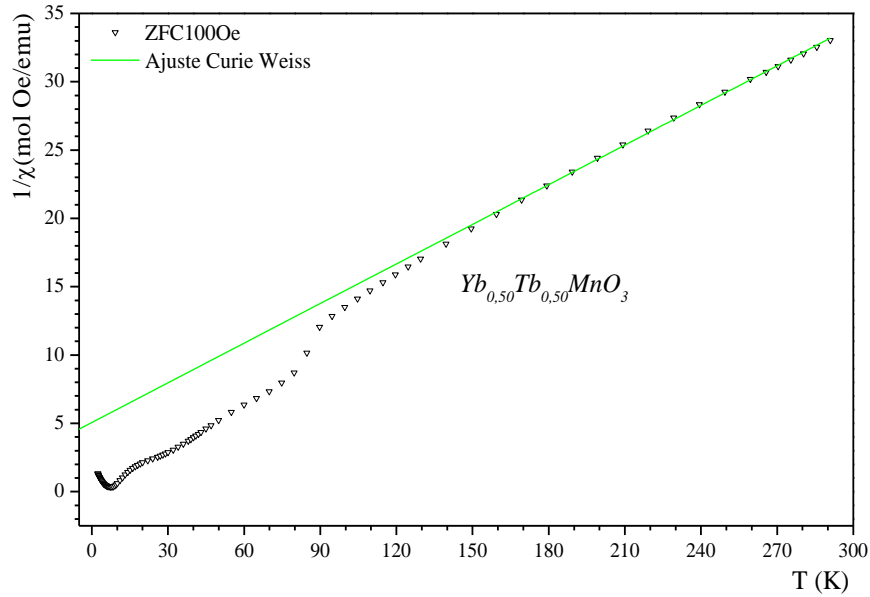


Figura 5.17 Ajuste de Curie-Weiss da amostra $Yb_{0,50}Tb_{0,50}MnO_3$.

O valor da temperatura de Weiss indica que o composto $Yb_{0,50}Tb_{0,50}MnO_3$ apresenta interação antiferromagnética. Porém, abaixo da região paramagnética, o comportamento do inverso da susceptibilidade $1/\chi$ não é típico de antiferromagnetismo puro e algumas anomalias observadas sugerem outro tipo de interações. Em temperaturas < 10 K, esse composto se comporta de maneira semelhante ao $TbMnO_3$ que é um material antiferromagnético.

As isotermas da magnetização contra campo medidas entre em 1,8 K e 4,8 K são vistas na figura 5.18(a). Até ± 6 T não se observa saturação no composto para nenhuma temperatura (figura 5.18b). As duas curvas seguem um comportamento similar durante a medida. O ciclo de histerese é visto entre ± 3 T para as duas temperaturas, sendo mais amplo no caso de 1,8 K. Para este ciclo os valores de campo coercitivo e magnetização remanente são aproximadamente 0,129 T e 0,49 μ_B /f.u., o campo coercitivo encontrado é comparável com alguns tipos de ímãs permanentes como Alnico.

Da figura 5.18(b) se observa em campo baixo algumas irregularidades no comportamento de $M(H)$ que são mais claras na derivada da magnetização $dM(H)/dH$. Na figura 5.18c se vê um único máximo apenas em 1,8 K. Este pico é semelhante aos vistos nas anteriores discussões e está relacionado com transições metamagnéticas por reorientação de spin. Diferentemente dos anteriores compostos, a transição é bem marcante e acontece em campo baixo, $\sim 0,08$ T.

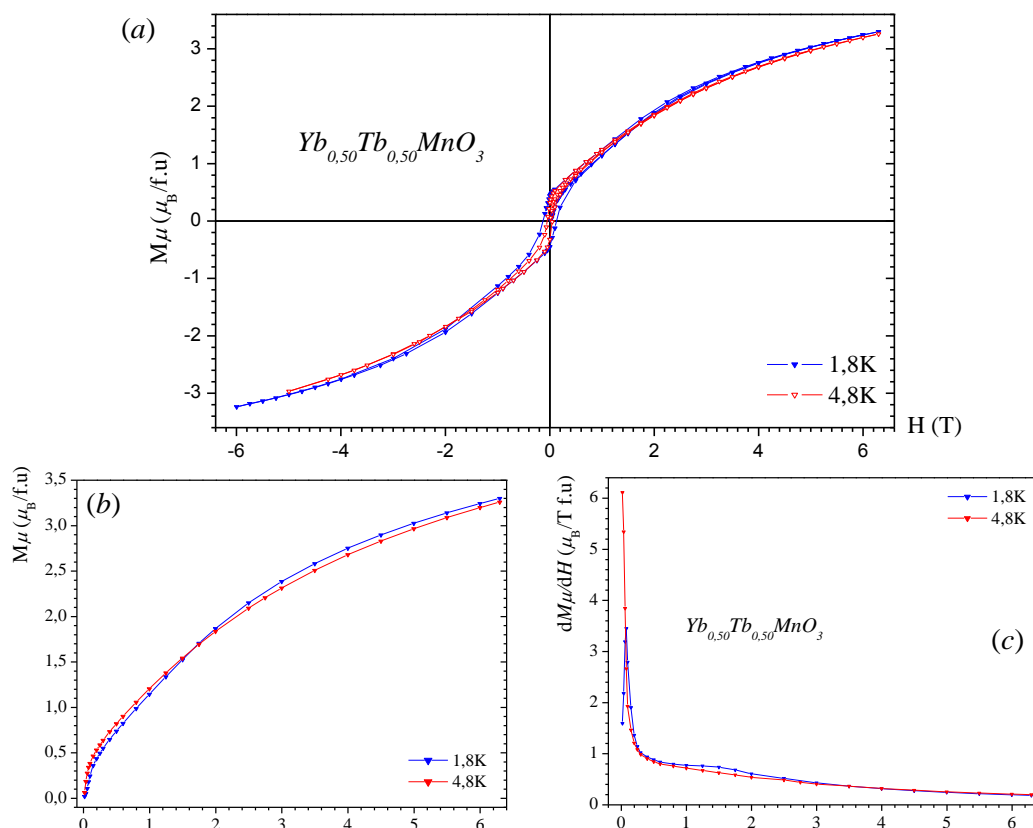


Figura 5.18 Amostra $Yb_{0,50}Tb_{0,50}MnO_3$ medida em função do campo magnético. (a) Magnetização com campo magnético entre ± 6 T. (b) Magnetização de 0 até 6 T e (c) Derivada da magnetização respeito ao campo.

Da mesma forma que se observou competição estrutural no composto com $x = 0,50$ também se evidenciou competição nas características magnéticas. Esta última competição foi evidente: na curva de magnetização contra temperatura onde foi vista uma proximidade com um comportamento tipo vidro de spin, no inverso da susceptibilidade que sugeriu um comportamento antiferromagnético, nas anomalias em $1/\chi(T)$ que deram indícios de ordenamentos não definidos, e nos ciclos $M(H)$ que revelaram interações com tendências ferromagnéticas em baixas temperaturas.

5.3.3 Análise da Magnetização do $Yb_{0,25}Tb_{0,75}MnO_3$

As curvas de magnetização em função da temperatura, medidas em campos aplicados de 100 Oe e 1000 Oe, são apresentadas nas figuras 5.19(a) e (b). As temperaturas de irreversibilidade para 100 Oe e 1000 Oe são 70 K e 60 K respectivamente. Esta diminuição da T_{IR} com o aumento do campo foi sistemática em todos os compostos.

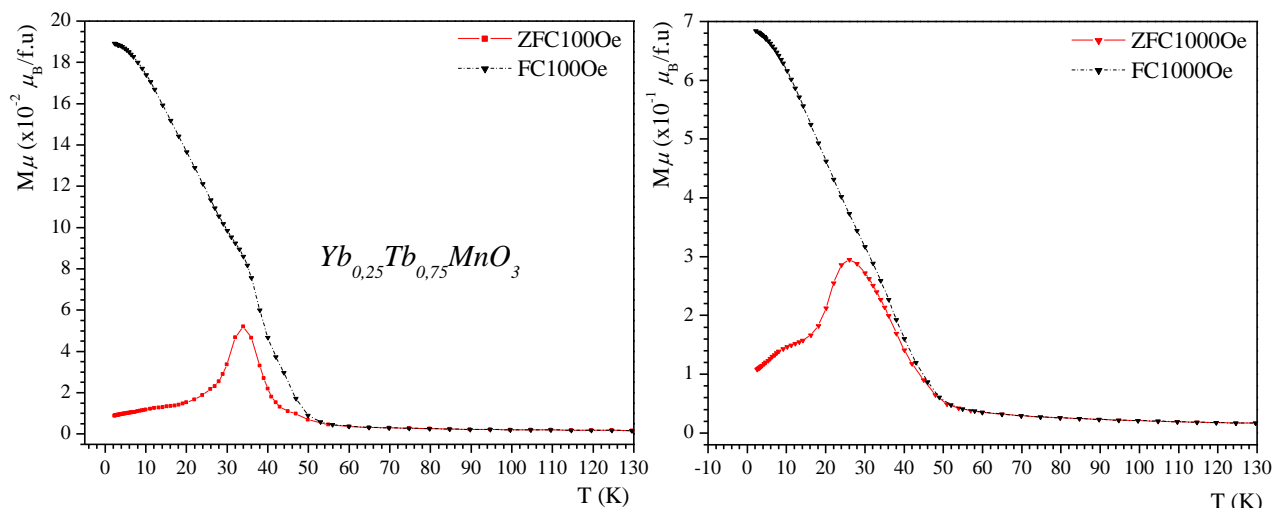


Figura 5.19 Magnetização contra temperatura para amostra $Yb_{0,25}Tb_{0,75}MnO_3$, medida em (a) 100 Oe e (b) 1000 Oe.

As curvas ZFC e FC nos dois campos deixam ver comportamentos com forte irreversibilidade. Abaixo da T_{IR} , para o campo de 100 Oe, foi observado o pico em ~ 35 K, enquanto que para 1000 Oe o pico aparece em ~ 26 K. Diferentemente da amostra anterior ($x = 0,50$) este pico foi visto apenas em 100 Oe e se apresentou em uma temperatura menor. Da mesma forma que foi discutido na seção anterior, este composto apresenta na curva $M(T)$ uma característica que sugere um comportamento de vidro de spin. No presente caso, o incremento da concentração do íon Tb^{3+} , que possui um momento magnético maior do que Mn^{3+} e Yb^{3+} , aumenta a irreversibilidade o que, possivelmente, indicaria o aumento da competição de interações.

O ajuste de Curie-Weiss na faixa entre 125 K e 290 K leva a valores da constante de Curie-Weiss, da temperatura de Weiss θ e do momento magnético efetivo de 16,0(6) emu K/mol Oe, $-41(8)$ K e 11,3(2) μ_B , respectivamente. O valor de θ confirma um comportamento antiferromagnético e esse resultado reafirma a sua diminuição com o aumento da concentração x . O momento magnético efetivo calculado é 10,0 μ_B , valor um pouco maior do que o obtido no ajuste.

As medidas de magnetização em função do campo nas duas temperaturas revelaram um ciclo de histerese (figura 5.20a) com o maior valor de campo coercitivo entre todos compostos. Por exemplo, para a temperatura $T = 1,8$ K, o campo coercitivo é $\sim 0,64$ T e a magnetização remanente $\sim 1,06 \mu_B/f.u.$, valores que chamam atenção por serem comparáveis com valores de ímãs permanentes comuns. A saturação ainda em 6 T não é observada.

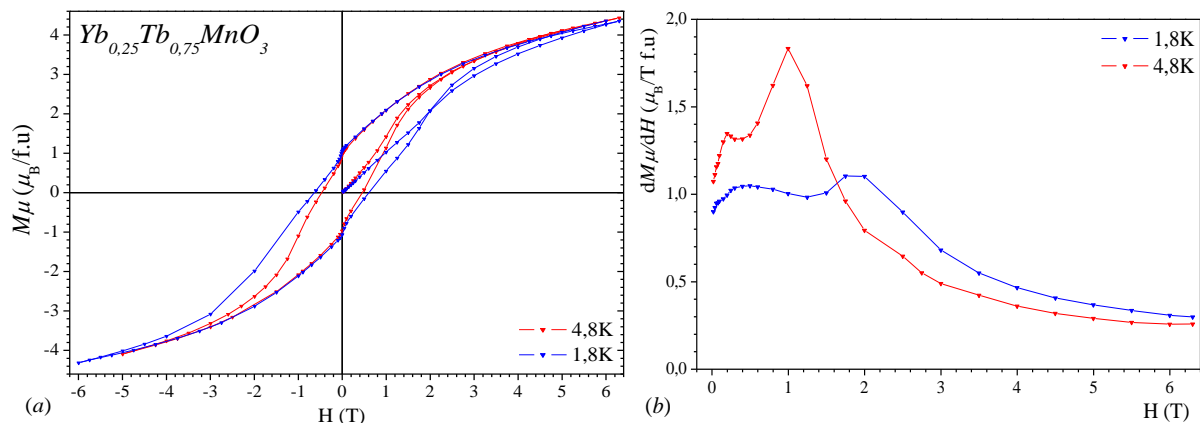


Figura 5.20 (a) Magnetização contra campo em 1,8 K e 4,8 K (b) Derivada dM/dH , no intervalo de 0 T a 6 T, nas duas temperaturas.

A derivada da magnetização com campo é observada na figura 5.20(b). O pico mais abrupto que se vê perto de 4,8 K pode ser associado a uma transição metamagnética (de primeira ordem) enquanto que em 1,8 K o pico é muito largo para se associar a uma tal transição. Isto contrasta com as transições metamagnéticas da maioria dos compostos, que claramente acontecem na temperatura de 1,8 K, e havendo caso em que não estão presente nas medidas em 4,8 K.

5.4 Comentários finais

Em resumo, os compostos $TbMnO_3$ e $YbMnO_3$ apresentam duas tendências magnéticas diferentes, apesar de os dois serem materiais antiferromagnéticos. O primeiro apresenta a transição antiferromagnética em ~ 9 K, enquanto o segundo em uma temperatura de ~ 90 K. Para o $YbMnO_3$ foram evidentes as participações dos dois íons nos fenômenos magnéticos, embora tenha sido pouca a precisão na determinação das temperatura de ordenamento de cada um. Já no caso do $TbMnO_3$ um único indício de transição foi observado para o íon Tb^{3+} . Além disto, nos gráficos da susceptibilidade em função da temperatura é evidente que as diferenças entre as curvas FC e ZFC são maiores para o $YbMnO_3$. Nos dois compostos destacam-se algumas regiões nas quais os spins interagem de forma ferromagnética fraca, por causa da interação antissimétrica DM que reacomoda os spins, produzindo *spin canting* e gerando um momento magnético não nulo.

No $YbMnO_3$ o efeito do ferromagnetismo fraco foi maior que no $TbMnO_3$, o que leva a acreditar que este efeito esteja relacionado com as distorções poliédricas devido ao deslocamento dos átomos de manganês, constatado pelas análises das medidas de difração em temperaturas baixas (seção 4.2.1). O ferromagnetismo fraco é causado pelas reorientações dos

spins da rede basal antiferromagnéticas de íons de manganês, geradas principalmente por causa da interação DM.

Os compostos de concentração $x = 0,25$, $0,50$ e $0,75$ apresentaram um aumento na resposta ferromagnética. Isto foi observado no aumento da histerese, ou seja, nos valores do campo coercitivo e da magnetização de saturação. Estes parâmetros, além de aumentar com a concentração, apresentam valores significativamente comparáveis com valores de ímãs permanentes. Os resultados das medidas de difração em baixa temperatura nos compostos com $x = 0,50$ e $0,75$ não permitiram ver mudanças estruturais relativas às estruturas encontradas em temperatura ambiente. Porém, se observa que os compostos que possuem coexistência de duas fases apresentam indícios de competição de comportamentos magnéticos.

Nos compostos contendo duas fases cristalinas podia-se esperar que as contribuições magnéticas de cada uma das fases fossem observadas independentemente uma da outra, mas isto não aconteceu. Por exemplo, não se observou a manifestação do ferromagnetismo fraco por efeitos das mudanças nas posições dos íons da rede triangular, vista na estrutura hexagonal. Também, não foi visto o antiferromagnetismo forte dos íons Tb^{3+} da estrutura ortorrômbica. Ou seja, as medidas de magnetização não permitiram discriminar as contribuições de cada fase; ao contrário, os resultados mostram uma mistura de várias interações. Os comportamentos observados podem ser resultado das interações intercrystalitos além das que, naturalmente, seriam interatômicas.

5.5 Referências Bibliográficas

- Abramov, N., Chichkov, N., Lofland, S.E. & Mukovskii, Y.M. (2011). *J. Appl. Phys.* **109**, 07D9121-07D9123.
- Blasco, J., Ritter, C., García, J. de Teresa, J. M., Pérez-Cacho, J & Ibarra, M. R. (2000). *Phys. Rev. B.* **62**, 5609-5618.
- Dyakonov, V., Szytuła, A., Szymczak, R., Zubov, E., Szewczyk, A., Kravchenko, Z., Bazela, W., Dyakonov, K., Zarzycki, A., Varyukhin, V. & Szymczak, H. (2012). *Low Temp. Phys.* **38**, 216-220.
- Dyzaloshinskii, I. (1958). *J. Phys. Chem. Solids*, **4**, 241-255.
- De Teresa, J.M., Ibarra, M.R., Garcia, J., Blasco, J., Ritter, C., Algarabel, P., Marquina, C. & del Mora, A. (1996) *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3392-3395.
- Fabréges, X., Mirebeau, I., Bonville, P., Petit, S., Lebras-Jasmin, G., Forget, A., Andre, G. & Pailhes, S. (2008). *Phys. Rev. B.* **78**, 214421-214428.
- Fontcuberta, J., Gospodinov, M. & Skumryev, V. (2008). *J. Appl. Phys.* **103**,07B7221-07B7223.
- Huang, Y.H., Fjellvåg, H., Karppinen, M., Hauback, B.C., Yamauchi, H., & Goodenough, J.B. (2006). *Chem. Mat.* **18**, 2130-2134.
- Huang, C.Y. (1985) *J. Mag. Mag. Mat.* **51**, 1-74.
- Jin, J-L., Zhang, X-Q., Li, G-K., Cheng, Z-H., Zheng, L. & Lu, Y. (2011). *Phys. Rev. B*, **83**, 184431-1844314.
- Kajimoto, R., Yoshizawa, H., Shintani, H., Kimura, T. & Tokura, Y. (2004). *Phys. Rev. B.* **70**, 0124011-0124014.
- Katsafuji, T., Mori, S., Masaki, M., Morimoto, Y., Yamamoto, N. & Takagi, H. (2001). *Phys. Rev. B.* **64**, 1044191-1044196.
- Kenzelmann, M., Harris, A. B., Jonas, S., Broholm, C., Schefer, J., Kim, S. B., Zhang, C. L., Cheong, S.-W., Vajk, O. P., & Lynn, J. W. (2005). *Phys. Rev. Lett.* **95**, 0872061-0872064.
- Kimura, T., Goto, T., Shintani, H., Ishizaka, K., Arima, T., & Tokura, Y. (2003). *Nature*, **426**, 55-58.
- Kittel, C. (1986). *Introduction to Solid State Physics*. Wiley & Sons. USA.
- Moriya, T. (1960). *Phys. Rev.* **120**, 91-98.
- Pekala, M., Drozd, V., Fagnard, J.F., Vanderbemden, Ph. & Ausloss, M. (2009). *J. Alloy. Comp.* **407**, 35-40.

- Peña, O., Antunes, A.B., Baibich, M.N., Lisboa-Filho, P.N., Gil, V. & Moure, C. (2007). *J. Magn. Magn. Mater.* **312**, 78-90.
- Quezel, S., Tcheou, F., Rosst-Mignod, J., Quezel, G & Roudaout, E. (1977). *Physica B* **86-88**, 916-918.
- Spaldin, N. (2011). *Magnetic materials Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press. UK.
- Staruch, M., Violette, D. & Jain, M. (2013). *Mat. Chem. Phys.* **139**, 897-900.
- Sugie, H., Iwata, N. & Kohn, K. (2002). *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 1558–1564.
- Tomuta, D.G., Ramakrishnan, S., Nieuwenhuys, G.J. & Mydosh, J.A.(2001). *J. Phys. Condens. Matter*, **13**, 4543–4552.
- Yoshii, K. & Abe, H. (2002). *J. Solid State Chem.* **165**,131-135.

6. Conclusões

A proposta inicial do trabalho de tese incluía a síntese de manganitas do tipo $Yb_{1-x}Tb_xMnO_3$ por meio de reação de estado sólido. Para isto, misturas de estequiometrias adequadas foram tratadas em forno tubular em condições de tempo e temperaturas convenientes para obter os compostos nas concentrações $x = 0, 0,25; 0,50; 0,75$ e 1. Outra etapa do projeto, a mais significativa, consistiu na realização de estudos estruturais e magnéticos.

Os estudos estruturais envolveram medidas de difração de raios X em equipamento de laboratório (realizadas no *LabCri* – UFMG) e também medidas de difração utilizando radiação síncrotron (realizadas na linha D10B-XPD do *LNLS*). Os dados de difração foram analisados empregando-se o método de Rietveld. Para as concentrações $x = 0$ e $x = 0,25$ foi encontrada uma fase única hexagonal com simetria $P6_3cm$, enquanto que para a substituição $x = 1$ se obteve uma fase única ortorrômbica $Pnma$. Nos compostos de concentrações $x = 0,50$ e $x = 0,75$ foi observada a coexistência das duas fases; as frações relativas foram encontradas. A presença do itérbio nos compostos mostrou favorecer produção da fase hexagonal. Os sítios de Wyckoff $2a$ e $4b$ na estrutura hexagonal $P6_3cm$ são compartilhados por Tb e Yb e a ocupação é dependente da concentração x ; por outro lado o sítio $4c$ na fase ortorrômbica $Pnma$ se mostrou ser ocupado apenas pelo Tb . Os refinamentos dos parâmetros de ocupação, com as restrições pertinentes, convergiram para valores estáveis e corroboram as hipóteses iniciais da ocupação nos sítios $2a$ e $4b$ compartilhadas pelos íons Tb^{3+} e Yb^{3+} .

Nos compostos foi percebida uma frustração no aumento do volume da célula unitária quando Tb substituir o Yb na fase hexagonal; este efeito também foi visto na fase ortorrômbica, quando $x = 0,75$. É evidente que deve ser feita alguma melhoria no modelo de distribuição dos sítios atômicos que explique este comportamento. Uma primeira hipótese poderia ser, por exemplo, considerar que o sítio do Tb^{3+} na fase ortorrômbica poderia ser parcialmente ocupado por íons Yb^{3+} .

Foi constatado que as distorções e inclinações dos poliedros MnO_5 e MnO_6 tornaram-se maiores com o aumento na concentração x , particularmente na fase hexagonal. Para as distorções, poliédrica e de Jahn-Teller, na fase ortorrômbica os valores encontrados foram bem significativos. O maior valor de distorção hexagonal ocorreu na concentração $x = 0,75$ e no caso ortorrômbico foi para o $TbMnO_3$. Foram notáveis as grandes diferenças entre as

distorções das amostras com concentrações $x = 0,50$ e $0,75$; as quais superaram o 70%. O anterior efeito, junto à frustração do volume, leva a pensar na reformulação da hipótese de ocupação dos sítios Tb e Yb nas duas fases. Parece ser que a entrada do íon Yb^{3+} , cujo raio iônico é menor, nas duas estruturas provoque tanto a frustração do volume, quanto a grande distorção poliédrica.

As medidas com fonte síncrotron, apesar de apresentarem resultados pouco satisfatórios por caudas dos problemas na coleta, permitiram inferir que os modelos estruturais utilizados para refinar os dados em temperatura ambiente dos cinco compostos foram adequados. O $YbMnO_3$ foi medido em TA e em 17 K, apesar de não ter resultados ótimos no refinamento permitiu ver a diminuição dos parâmetros de rede a e b , e encontrar para a distorção poliédrica e a inclinação valores consideravelmente maiores aos vistos em TA. Nas outras medidas algumas mudanças nos parâmetros de rede foram observadas tanto no caso de TA quanto em baixas temperaturas. Os problemas nas intensidades dos picos, ruído de fundo e ajustes da forma do pico não permitiram quantificar adequadamente as mudanças estruturais nas medidas em baixa temperatura. Alguns picos extras que se observaram nessas medidas deixando aberta a ideia de possíveis mudanças na estrutura em baixa temperatura, para os compostos com concentração $x = 0,50$; $0,75$ e 1 . Concluiu-se ser necessário um entendimento e a solução dos problemas detectados nas coletas que permitam determinar de maneira precisa estas hipotéticas alterações estruturais.

Os resultados da caracterização magnética obtidos para o $TbMnO_3$ mostraram comportamentos que eram de se esperar. Foi observado um comportamento antiferromagnético geral para o composto. Em ~ 9 K foi observado um máximo na magnetização associado à uma transição antiferromagnética dos íons Tb^{3+} ; ao contrário, não foram observadas manifestações das transições do Mn^{3+} . As medidas de $M(H)$ neste composto permitiram observar transições de origem metamagnética, que sugerem uma reorientação dos spins (*spin-flop*). A magnetização em função da temperatura revelou um leve aumento na curva $M(T)$ abaixo de ~ 5 K, nos dois campos aplicados, esta pode estar relacionada com uma reorientação de spins como observado em $M(H)$. Para este composto os resultados da difração em baixas temperaturas não permitiram determinar com precisão os parâmetros de rede nem quantificar as distorções da rede, mas, há suspeitas de mudanças estruturais em temperaturas menores de 40 K, que estudadas com minúcia permitiriam explicar as reorientações de spin e o efeito magnetoelétrico que desenvolve este composto nestas temperaturas.

Medidas magnéticas no $YbMnO_3$ mostraram um comportamento antiferromagnético com uma temperatura de Curie-Weiss alta, em relação a T_N , que sugere a existência de frustração antiferromagnética. Os relatos da literatura indicam que este comportamento é provocado principalmente pela rede formada pelos íons Mn^{3+} . Não foi possível determinar a temperatura de transição para este composto, porém foi vista uma forte irreversibilidade ZFC-FC que marcaria o início de um ordenamento, provavelmente, antiferromagnético abaixo de ~ 90 K. Em 17 K foi vista uma pequena redução no volume da célula unitária que, entretanto, conduziram a uma distorção significativa da estrutura. Das análises de difração, ficou um pouco mais claro que as mudanças observadas nos parâmetros de rede poderiam provocar o ferromagnetismo fraco visto em uma faixa ampla de temperaturas ($T \leq 60$ K). A distorção da rede provoca mudanças na interação de supertroca Dzyaloshinskii-Moriya que, por sua vez, modifica a orientação dos spins, produzindo um aumento no momento magnético. Este comportamento também foi observado para $x = 0,25$ que cristalizou em fase hexagonal, as diferenças foram mínimas e principalmente apontam a relacionar a diminuição da frustração magnética com o aumento na concentração dos íons Tb na estrutura.

Nos compostos com $x = 0,50$ e $0,75$ foi possível observar usando o modelo clássico de Curie-Weiss que estes possuem comportamento antiferromagnético. Por outro lado, a irreversibilidade na magnetização ZFC-FC, um pico em ZFC, alguns relatos de substituições em manganitas do mesmo tipo e, uma resposta similar a um ferromagnetismo em $M(H)$ sugerem que o comportamento magnético mais próximo é de vidro de spin. Apesar de serem poucos os indícios encontrados para determinar com certeza esse tipo de magnetismo, dos estudos se evidenciou uma coexistência de interações. Nos compostos, duas fases –hexagonal e ortorrômbica– estavam presentes e, cada uma independentemente estava relacionada com um comportamento antiferromagnético distinto. Portanto, não era estranho pensar que estes compostos poderiam ter uma coexistência entre os comportamentos observados: frustração magnética, ordenamentos antiferromagnéticos associados aos íons Tb^{3+} , e ferromagnetismo fraco. Algo que também chama atenção nestes compostos são os valores do campo coercitivo e da magnetização remanente; estes resultados deixaram observar que o aumento na concentração induz propriedades típicas ferromagnéticas em materiais com característica antiferromagnética, principalmente nos casos $x = 0,25$; $0,50$ e $0,75$.

Em resumo, os compostos conservam a fase única hexagonal ($x = 0$ e $0,25$) apresentam comportamentos magnéticos muito similares e, aqueles que apresentam coexistência de duas

fases revelam competição de comportamentos magnéticos variados. Algumas possibilidades de análise e de conclusões foram limitadas pelo fato de se estar trabalhando com amostras policristalinas. É interessante pensar em se obter monocristais dos compostos produzidos para determinar com mais precisão a anisotropia magnética e poder, assim, estudar melhor os efeitos e as relações entre estrutura e magnetismo. Também seria interessante tentar observar, no monocristal de um material com competição de respostas magnéticas, se em tais respostas se observam os comportamentos de maneira mais independente e bem definida.

Ainda restam questões sem resposta, mas fica evidente que a estrutura e o comportamento magnético têm uma forte correlação. Análises estruturais em baixas temperaturas, usando medidas com boa precisão e boas amostras são necessárias para estabelecer melhor estes vínculos e, possivelmente, outros efeitos não observados. Ficaram por corroborar as mudanças nas simetrias cristalinas, assim como as definições mais acertadas nos comportamentos magnéticos observados para as amostras com $x = 0,50$ e $0,75$. É importante salientar que alguns cálculos complementares, baseados em resultados das análises de difração, poderão permitir encontrar parâmetros elétricos (p.ex., polarização) os quais poderão ser comparados a futuros resultados de medidas elétricas, desafios que no futuro serão abordados.