



Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciências Exatas e da Natureza

Pós-Graduação em Ciências de Materiais

**Caracterização estrutural,
microestrutural e magnética de amostras
tipo $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$**

Maria Danielle Rodrigues Marques

Dissertação de Mestrado

Recife

maio de 2010

Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciências Exatas e da Natureza

Maria Danielle Rodrigues Marques

**Caracterização estrutural, microestrutural e magnética de
amostras tipo $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$**

*Trabalho apresentado ao Programa de Pós-Graduação em
Ciências de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da
Natureza da Universidade Federal de Pernambuco como
requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em
Ciência de Materiais.*

Orientador: *Prof. José Albino Oliveira de Aguiar*

Co-orientador: *Prof. André Galembeck/Prof. Petrucio Barrozo da Silva*
Recife

maio de 2010

Marques, Maria Danielle Rodrigues.

Caracterização estrutural, microestrutural e magnética de amostras tipo $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$ / Maria Danielle Rodrigues Marques.- Recife: O Autor, 2010. xvi, 76 folhas : il. fig. tab.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais, 2010.

Inclui bibliografia.

1.Física do estado sólido. 2.Materiais magnéticos. 3.Magnetismo. Título.

530.41

(22.ed.)

FQ 2010-055



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DE MATERIAIS

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

MARIA DANIELLE RODRIGUES MARQUES

**"PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, MICROESTRUTURAL E
MAGNÉTICA DE AMOSTRAS TIPO $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$ "**

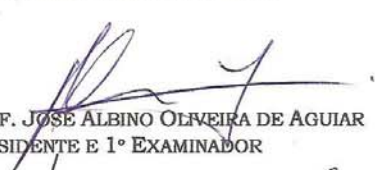
A Banca composta pelos Professores: JOSÉ ALBINO OLIVEIRA DE AGUIAR (Presidente da Banca Examinadora), do Departamento de Física da UFPE; FERNANDO LUÍS DE ARAÚJO MACHADO, do Departamento de Física da UFPE; e LEONARDO RIBEIRO EULÁLIO CABRAL, do Departamento de Física da UFPE; considera a Dissertação da candidata:

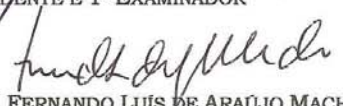
☒ APROVADA

☐ EM EXIGÊNCIA

☐ REPROVADA

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco, aos 25 dias do mês de maio de 2010.


PROF. JOSÉ ALBINO OLIVEIRA DE AGUIAR
PRESIDENTE E 1º EXAMINADOR


PROF. FERNANDO LUÍS DE ARAÚJO MACHADO
2º EXAMINADOR


PROF. LEONARDO RIBEIRO EULÁLIO CABRAL
3º EXAMINADOR

A meu pai Dimas

À minha mãe Elza

Às minhas irmãs Denise e Tereza

Agradecimentos

A Deus por tudo que consegui até hoje em minha vida, e pelo desenvolvimento e conclusão deste trabalho.

Ao Professor José Albino Oliveira de Aguiar, pela oportunidade, paciência e orientação desde a iniciação científica. Obrigada professor, por me ajudar a ser a profissional que eu sou hoje.

A Petrucio, companheiro de grupo de Supercondutividade e Materiais Avançados, participante ativo desse trabalho através das orientações e discussões dos resultados desse trabalho. Obrigada Petrucio, por toda a paciência durante a correção desse trabalho.

À companheira de trabalho e amiga Flávia Santos Portela, pela ajuda incondicional na realização dos experimentos e na discussão dos mesmos. O companheirismo, lealdade, dedicação, paciência são os adjetivos construtores de nossa amizade que nasceu na graduação.

Ao professor Walter Mendes de Azevêdo, por deixar usar os fornos de seu laboratório no momento que mais precisamos.

À Ana Augusta, pela colaboração no início do desenvolvimento experimental deste trabalho e a valiosa ajuda no treinamento do SQUID. Espero que a distância não estrague a amizade que nós construímos. E espero ansiosa a nossa ida ao sushi!

À companheira de grupo e amiga Mylena Pinto, pela paciência e compreensão nos momentos difíceis da pesquisa. Eu acho que a amizade verdadeira é aquela que tem muita discussão, mas mesmo assim muito amor.

Aos técnicos do Departamento de Física que sempre se mostraram extremamente prestativos: João Carlos (Raios-X), Virginia (Laboratório de Química), Pedro (Microscópio Eletrônico), Gustavo e Berlinck (Criogenia), Marcos e Cristina (Eletrônica).

Ao amigo Sérgio, pela amizade. Obrigada, por nunca deixar desanimar durante toda a graduação e todo o mestrado.

Ao amigo Messias, pela amizade e conversas que sempre foram acompanhadas de comentários estimulantes e sensatos.

Aos colegas do Grupo de Supercondutividade e Materiais Avançados, pela amizade e pelas valiosas colaborações prestadas, principalmente a Pedro Linhares, Priscila, Valdeene, João Victor e Clécio Maia.

Aos meus pais Dimas e Elza por acreditarem em mim e nunca me deixar desanimar nos momentos difíceis. Obrigada Painha e Mainha por todo o amor que vocês me têm.

Às minhas irmãs Denise e Tereza pelo amor, amizade e força nos momentos de aflição. Obrigada manas, por tudo de bom que vocês representam em minha vida.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram na execução deste trabalho.

Às agências de fomento CNPq e CAPES.

Resumo

Materiais que apresentam estrutura tipo pirocloro tem sido objeto de estudos intensivos nos anos recentes. Estes materiais possuem fórmula geral $A_2B_2O_6O'$, onde A é uma terra rara e B é geralmente um metal de transição. Estudos anteriores mostraram que estes compostos têm muitas propriedades interessantes tais como condução iônica, condução elétrica, fluorescência, supercondutividade e atividade catalítica. O presente trabalho descreve os estudos realizados para a síntese e caracterização dos pirocloros $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$, com $x = 0,0, 0,1, 0,2, 1,0$ e $2,0$. As amostras foram preparadas pelo método de reação de estado sólido, onde quantidades dos óxidos Gd_2O_3 , RuO_2 e Ho_2O_3 foram pesados nas proporções estequiométricas, misturados, homogeneizados em ácido nítrico concentrado e submetidas a tratamento térmico. Em seguida, foram caracterizadas estruturalmente por difração de raios X e morfologicamente por microscopia eletrônica de varredura. Os difratogramas de raios X foram analisados pelo método de Rietveld, que possibilitou a identificação da estrutura e a determinação do parâmetro de rede. O refinamento indicou que as amostras cristalizam em uma rede cúbica de face centrada, onde o parâmetro de rede sofre uma contração com o aumento da dopagem, de acordo com a lei de Vegard. As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura revelaram uma morfologia com tamanhos de grãos mais uniformes e homogêneos. Esse resultado foi atribuído ao fato de se ter diluído os grãos em ácido nítrico antes de submetê-los ao tratamento térmico. Um estudo das propriedades magnéticas dos compostos foi realizado mediante medidas de susceptibilidade dc , onde o momento magnético foi obtido. A dependência da susceptibilidade com a temperatura apresentou um comportamento em acordo com a lei de Curie-Weiss no intervalo de 35 K a 300 K , para todas as amostras estudadas, Entretanto, dependendo da quantidade do dopante, foram observados desvios desse comportamento. Os resultados das diferentes caracterizações são discutidos em detalhes.

Palavras-chave: <Pirocloros, Refinamento Rietveld, Lei de Curie-Weiss>

Abstract

Materials with pyrochlore structure type have been the subject of intensive studies in recent years. These materials have the general formula $A_2B_2O_6O'$, where A is a rare earth and B is usually a transition metal. Previous studies show that these compounds have many interesting properties such as ionic conduction, electrical conduction, fluorescence, superconductivity and catalytic activity. This work describes the studies on the synthesis and characterization of pyrochlores $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$, with $x = 0.0, 0.1, 0.2, 1.0$ and 2.0 . The samples were prepared by the solid state reaction method, where quantities of oxides Gd_2O_3 , RuO_2 and Ho_2O_3 were weighed in stoichiometric proportions, mixed, homogenized in concentrated nitric acid and taken to heat treatment. Then, they were structurally and morphologically characterized by X-ray diffraction by Scanning Electron Microscopy, respectively. The X-ray diffraction patterns obtained were analyzed by Rietveld method, which enabled the identification of the crystalline structure of materials and also determine the lattice parameter of these samples. The refinement indicated that the samples crystallized in cubic face centered structure. It was observed a shrink of the lattice parameter with increasing of doping, according to the law of Vegard. The micrographs showed that the samples presents uniform grain sizes and homogeneous morphology. This result was attributed to grain size homogenization due to dilution in of the powder in nitric acid. A magnetic study was performed by dc magnetic susceptibility measurements, where the magnetic moment was obtained. For all the samples studied it was observed a paramagnetic Curie-Weiss law behavior for temperatures in the range 35 K to 300 K . Deviations to this behavior is observed to depend on the dopant content. The results of the different characterizations are discussed in detail.

Keywords: <Pyrochlores, Rietveld refinement, Curie-Weiss law>

Sumário

1	Introdução	1
2	Revisão Conceitual	3
2.1	Os Pirocloros	3
2.1.1	Descrição da estrutura cristalina	4
2.1.2	Descrição da estrutura magnética	7
2.1.3	Interesses e aplicações	8
2.1.4	A família $TR_2Ru_2O_7$	10
3	Materiais e métodos	12
3.1	Preparação das amostras	12
3.1.1	Grupo 1	13
3.1.2	Grupo 2	14
3.1.3	Grupo 3	14
3.2	Técnicas de caracterização utilizadas	16
3.2.1	Difração de raios X	16
3.2.2	Método de refinamento de Rietveld	18
3.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	20
3.2.4	Susceptibilidade magnética e magnetização	22
4	Caracterização estrutural e microestrutural	24
4.1	Grupo 1	24
4.2	Caracterização por Difração de Raios X e Refinamento de Rietveld	27
4.3	Análise microestrutural	41

5	Estudo das propriedades magnéticas	47
5.1	Abordagem teórica dos resultados	47
5.2	Caracterização magnética: $Gd_2Ru_2O_7$	51
5.2.1	$Gd_2Ru_2O_7$ pertencente ao Grupo 2	52
5.2.2	Gd_3RuO_7	53
5.2.3	$Gd_2Ru_2O_7$ pertencente ao Grupo 3	56
5.3	Caracterização magnética: $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$, para $x = 0,1$, $0,2$ e $2,0$	59
6	Conclusões e perspectivas	68

Lista de Figuras

2.1	<i>Tabela Periódica mostrando os elementos relatados que ocupam as posições A e B (ou ambas) em compostos pirocloro.</i>	4
2.2	<i>Estrutura do pirocloro baseada na fórmula geral $A_2B_2O_7$, exibindo a coordenação 6 do átomo B e a coordenação 8 do átomo A [12].</i>	5
2.3	<i>Ilustração da célula unitária da estrutura pirocloro cúbica, mostrando arranjos B_2O_6 interconectados pelas extremidades, cátions posicionados no centro dos octaedros BO_6 e $O'A_2$ interconectados pelas extremidades.</i>	6
2.4	<i>Estrutura do cristal $A_2Ru_2O_6O'$ mostrando somente a sub-rede tetraédrica dos átomos magnéticos de rutênio.</i>	6
2.5	<i>Seis arranjos de spin identicamente frustrados, numa rede triangular.</i>	7
2.6	<i>Estruturas Frustradas: o triângulo equilátero (a), o tetraedro (b).</i>	8
2.7	<i>Redes geometricamente frustradas: hexagonal (a); Kagome (b); tetraédrica (c); pirocloro (d) [22].</i>	9
3.1	<i>Esquema da difração de raios X em um cristal [63].</i>	17
3.2	<i>Esquema de um difratômetro de raios X, T é a fonte de raios X, S é a amostra, C é o detector e O é o eixo em torno do qual a amostra e detector giram [63].</i>	18
3.3	<i>Diagrama esquemático do processo de operação do MEV [49].</i>	21

3.4	<i>Esquema do magnetômetro SQUID contendo os seu principais componentes: 1—Suporte de amostra; 2—Mecanismo para girar a amostra; 3—Mecanismo para o transporte da amostra; 4—Visor; 5—Sensor de nível de hélio; 6—Magneto supercondutor; 7—Impedância de fluxo (para controle de temperatura); 8—Cápsula do sensor SQUID; 9 - Gabinete do container para Hélio ("Dewar"); 10 - container para Hélio ("Dewar"); 11 - Impressora; 12—Fonte do Magneto; 13—Controlador de temperatura; 14—Gabinete; 15—Unidade de distribuição de potência; 16—Controlador Geral; 17—Unidade de controle de fluxo de gás; 18— Computador; 19—Monitor (MPMS1990).</i>	23
4.1	<i>Difratograma de raios X para amostra $Gd_2Ru_2O_7$ do Grupo 1.</i>	25
4.2	<i>Difratograma de raios X para amostra $Gd_{1.8}Ho_{0.2}Ru_2O_7$ do Grupo 1.</i>	26
4.3	<i>Micrografias de superfícies de fratura da amostra $Gd_2Ru_2O_7$ do Grupo 1. (a) elétrons secundários e (b) elétrons retro-espalhados.</i>	27
4.4	<i>Micrografias de superfícies de fratura da amostra $Gd_{1.8}Ho_{0.2}Ru_2O_7$ do Grupo 1. (a) elétrons secundários e (b) elétrons retro-espalhados.</i>	27
4.5	<i>Difratogramas de raios X para amostras do Grupo 2.</i>	28
4.6	<i>Evolução dos difratogramas de raios X para a formação do composto com estrutura pirocloro da amostra $Gd_2Ru_2O_7$ do Grupo 3. O 2º tratamento é feito a 850°C por 24 horas e o 3º tratamento é feito a 1100°C por 24 horas.</i>	29
4.7	<i>Evolução dos difratogramas de raios X para a formação do composto com estrutura pirocloro da amostra $Gd_{1.9}Ho_{0.1}Ru_2O_7$ do Grupo 3. O 3º tratamento é feito a 1100°C por 24 horas, 4º tratamento é feito a 850°C por 24 horas e o 5º tratamento é feito a 850°C por 24 horas.</i>	30
4.8	<i>Evolução dos difratogramas de raios X para a formação do composto com estrutura pirocloro da amostra $Gd_{1.8}Ho_{0.2}Ru_2O_7$ do Grupo 3. O 3º tratamento é feito a 1100°C por 24 horas, 4º tratamento é feito a 850°C por 24 horas e o 5º tratamento é feito a 850°C por 24 horas.</i>	31

- 4.9 *Evolução dos difratogramas de raios X para a formação do composto com estrutura pirocloro da amostra $GdHoRu_2O_7$ do Grupo 3. O 2º tratamento é feito a 850°C por 24 horas e o 3º tratamento é feito a 1100°C por 24 horas.* 32
- 4.10 *Evolução dos difratogramas de raios X para a formação do composto com estrutura pirocloro da amostra $Ho_2Ru_2O_7$ do Grupo 3. O 2º tratamento é feito a 850°C por 24 horas e o 3º tratamento é feito a 1100°C por 24 horas.* 33
- 4.11 *Análise Rietveld (linha vermelha) para a amostra $Gd_2Ru_2O_7$ do Grupo 3. A linha verde mostra a diferença entre os dados experimentais e seus respectivos ajustes, obtidos a partir da análise Rietveld.* 34
- 4.12 *Análise Rietveld (linha vermelha) para a amostra $Gd_{1.9}Ho_{0.1}Ru_2O_7$ do Grupo 3. A linha verde mostra a diferença entre os dados experimentais e seus respectivos ajustes, obtidos a partir da análise Rietveld. Há cerca de 1,4% de Gd_3RuO_7 detectado pelo refinamento Rietveld na posição $2\theta = 29,5^\circ$.* 35
- 4.13 *Análise Rietveld (linha vermelha) para a amostra $Gd_{1.8}Ho_{0.2}Ru_2O_7$ do Grupo 3. A linha verde mostra a diferença entre os dados experimentais e seus respectivos ajustes, obtidos a partir da análise Rietveld. Há cerca de 3,0% de Gd_3RuO_7 detectado pelo refinamento Rietveld na posição $2\theta = 29,5^\circ$.* 36
- 4.14 *Análise Rietveld (linha vermelha) para a amostra $GdHoRu_2O_7$ do Grupo 3. A linha verde mostra a diferença entre os dados experimentais e seus respectivos ajustes, obtidos a partir da análise Rietveld.* 37
- 4.15 *Análise Rietveld (linha vermelha) para a amostra $Ho_2Ru_2O_7$ do Grupo 3. A linha verde mostra a diferença entre os dados experimentais e seus respectivos ajustes, obtidos a partir da análise Rietveld.* 38
- 4.16 *Parâmetros de rede de $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$ em função da fração do Ho e ajuste linear para os dados experimentais. Para amostras pertencentes ao Grupo 3.* 39
- 4.17 *Análise Rietveld (linha vermelha) para a amostra Gd_3RuO_7 . A linha verde mostra a diferença entre os dados experimentais e seus respectivos ajustes, obtidos a partir da análise Rietveld.* 40

4.18	Micrografias obtidas por MEV com elétrons secundários de superfícies de fratura das amostras do Grupo 2, (a) $Gd_2Ru_2O_7$, (b) $Gd_{1.9}Ho_{0.1}Ru_2O_7$ e (c) $Gd_{1.8}Ho_{0.2}Ru_2O_7$.	42
4.19	Micrografias de superfícies de fratura da amostra $Gd_2Ru_2O_7$ do Grupo 3. (a) e (b) elétrons secundários, e (c) elétrons retro-espalhados.	43
4.20	Micrografias com elétrons secundários de superfícies de fratura da amostra $Gd_{1.9}Ho_{0.1}Ru_2O_7$ do Grupo 3.	44
4.21	Micrografias com elétrons secundários de superfícies de fratura da amostra $Gd_{1.8}Ho_{0.2}Ru_2O_7$ do Grupo 3.	44
4.22	Micrografias com elétrons secundários de superfícies de fratura da amostra $GdHoRu_2O_7$ do Grupo 3.	45
4.23	Micrografias com elétrons secundários de superfícies de fratura da amostra $Ho_2Ru_2O_7$ do Grupo 3.	45
4.24	Micrografias com elétrons secundários de superfícies de fratura da amostra Gd_3RuO_7 do Grupo 3.	46
5.1	<i>Diagrama dos níveis de energia dos orbitais d num campo octaédrico.</i>	48
5.2	<i>Desdobramento dos níveis de energia do orbital d do rutênio devido a um campo cristalino octaédrico. a) Arranjo d^4 de alto spin (campo ligante fraco); b) Arranjo d^4 de baixo spin (campo ligante forte).</i>	51
5.3	<i>Curva da susceptibilidade magnética dc da amostra $Gd_2Ru_2O_7$ pertencente ao Grupo 2, com campo aplicado de 100 Oe. Na ampliação é mostrada em detalhe a dependência de χ_{dc} com a temperatura em um alcance de $2,5K \leq T \leq 20K$.</i>	52
5.4	<i>Curva da susceptibilidade magnética dc da amostra $Gd_2Ru_2O_7$ pertencente ao Grupo 2, com campo aplicado de 1000 Oe. Na ampliação é mostrada em detalhe a dependência de χ_{dc} com a temperatura em um alcance de $2,5K \leq T \leq 20K$.</i>	53

- 5.5 Curva do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura, para a amostra $Gd_2Ru_2O_7$ pertencente ao Grupo 2, com campo aplicado de 1000 Oe. A linha vermelha representa o ajuste utilizando a lei de Curie-Weiss. 54
- 5.6 Curva da susceptibilidade magnética dc da amostra Gd_3RuO_7 , com campo aplicado de 1000 Oe. Na ampliação é mostrado em detalhe a dependência da temperatura em um alcance de $2,5K \leq T \leq 20K$. 55
- 5.7 Curva da susceptibilidade magnética dc da amostra $Gd_2Ru_2O_7$ pertencente ao Grupo 3, com campo aplicado de 50 Oe. Na ampliação é mostrada em detalhe a dependência da temperatura em uma faixa de temperatura de $2,5K \leq T \leq 20K$. 56
- 5.8 Curva da susceptibilidade magnética dc da amostra $Gd_2Ru_2O_7$ pertencente ao Grupo 3, com campo aplicado de 1000 Oe. 57
- 5.9 Curva do inverso da susceptibilidade magnética dc em função da temperatura, da amostra $Gd_2Ru_2O_7$ pertencente ao Grupo 3, com campo aplicado de 1000 Oe. A linha vermelha representa o ajuste de acordo com a equação de Curie-Weiss. 58
- 5.10 Curva da susceptibilidade magnética dc da amostra $Gd_{1,9}Ho_{0,1}Ru_2O_7$ pertencente ao Grupo 3, com campo aplicado de 50 Oe e 1000 Oe. Em destaque está a curva do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura. A linha vermelha representa o ajuste utilizando a lei de Curie-Weiss. 60
- 5.11 Curva da susceptibilidade magnética dc da amostra $Gd_{1,9}Ho_{0,1}Ru_2O_7$ pertencente ao Grupo 3, com campo aplicado de 50 Oe. Na ampliação é mostrada em detalhe a dependência da temperatura em $2,5 K \leq T \leq 20 K$. 61
- 5.12 Curva da susceptibilidade magnética dc da amostra $Gd_{1,8}Ho_{0,2}Ru_2O_7$ pertencente ao Grupo 3, com campo aplicado de 50 Oe. Na ampliação é mostrada em detalhe a dependência da temperatura em $2,5 K \leq T \leq 20 K$. 62
- 5.13 Curva da susceptibilidade magnética dc da amostra $Gd_{1,8}Ho_{0,2}Ru_2O_7$ pertencente ao Grupo 3, com campo aplicado de 50 Oe e 1000 Oe. Em destaque está a curva do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura. A linha vermelha representa o ajuste utilizando a lei de Curie-Weiss. 63

- 5.14 *Curva da susceptibilidade magnética dc da amostra $\text{Ho}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ pertencente ao Grupo 3, com campo aplicado de 50 Oe e 1000 Oe. Em destaque está a curva do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura. A linha vermelha representa o ajuste com a equação de Curie-Weiss.* 64
- 5.15 *Curva da susceptibilidade magnética dc das amostras $\text{Gd}_{2-x}\text{Ho}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$, sendo $x = 0,0, 0,1, 0,2$ e $2,0$, com campo aplicado de 1000 Oe.* 66

Lista de Tabelas

3.1	<i>Reagentes utilizados para a produção das amostras.</i>	13
3.2	<i>Resumo de tratamentos térmicos utilizados para preparação das amostras. No Grupo 3 apenas as amostras $Gd_{1.9}Ho_{0.1}Ru_2O_7$ e $Gd_{1.8}Ho_{0.2}Ru_2O_7$ foram submetidas aos 4° e 5° tratamentos térmicos.</i>	15
3.3	<i>Resumo do tratamento térmico utilizado para preparação da amostra Gd_3RuO_7.</i>	16
4.1	<i>Parâmetros obtidos por análise de Rietveld para as amostras do Grupo 3.</i>	33
4.2	<i>Raios iônicos para os cátions coordenados octaedricamente [13].</i>	34
4.3	<i>Indicadores dos refinamentos de Rietveld para as amostras do Grupo 3.</i>	37
4.4	<i>Indicadores do refinamento de Rietveld para a amostra Gd_3RuO_7.</i>	39
4.5	<i>Parâmetros obtidos por análise de Rietveld para a amostra Gd_3RuO_7.</i>	40
5.1	<i>Valores Calculados para os números quânticos, o fator g e os momentos magnéticos efetivos para configurações dos íons Gd^{3+}, Ho^{3+} e Ru^{4+}.</i>	51
5.2	<i>Resultados de ajustes das curvas do inverso da susceptibilidade para amostra $Gd_2Ru_2O_7$ pertencente ao Grupo 3, medidos com campos de 50 e 1000 Oe.</i>	58
5.3	<i>Resultados de ajustes das curvas do inverso da susceptibilidade para amostras $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$ pertencente ao Grupo 3 medidos com campos de 50 e 1000 Oe.</i>	65

Introdução

Inúmeros avanços científicos e tecnológicos têm sido obtidos com materiais cerâmicos, que até então eram comumente conhecidos por suas propriedades isolantes. Na prática, a condutividade dos materiais cerâmicos pode variar significativamente, variando desde $\sigma \rightarrow \infty$ (supercondutores [1]) a $\sigma \rightarrow 10^{-10} - 10^{-20} (\Omega m)^{-1}$ (isolantes [2]). Além disso, materiais cerâmicos podem apresentar diversos tipos de ordenamento magnético, tais como: vidros de spin [3], gelo de spin [4], e líquidos de spin [5], entre outros. Uma grande quantidade de estudos em materiais com estrutura tipo pirocloro realizados durante as últimas décadas está mais do que justificada, dada a variedade de disposições cristalográficas que originam inúmeras propriedades elétricas e magnéticas [6], entre outras, abrindo novas linhas de pesquisa em novos materiais. A perspectiva de produzir novos materiais, com características particulares relacionadas com requerimentos tecnológicos específicos, são fatores que se constituem na maior motivação para o estudo das propriedades estruturais, morfológicas, magnéticas e de transporte de materiais pertencentes a esta família. Isto é conferido pela grande proporção das pesquisas experimentais na área da matéria condensada hoje em dia que tem relação com estudos deste tipo de estruturas.

Propriedades estruturais e magnéticas, envolvendo ou não frustração, podem ser reveladas nestes óxidos. Enormes esforços foram empreendidos com o intuito de compreender e explicar essa fase magnética. Através de experimentos procurou-se identificar e discutir a exata natureza do comportamento observado. Por sua vez, abordagens teóricas buscaram demonstrar, da melhor e da forma mais simples, um modelo que descrevesse tal estado, fornecendo-nos uma quantidade de novos conceitos e teorias para tratar desses sistemas desordenados.

Inicialmente, os objetivos gerais deste trabalho estiveram voltados à obtenção de estruturas do tipo pirocloro, avaliando possíveis reduções de tempo e temperatura das reações de estado

sólido e determinar a influência da introdução de átomos de hólmio na rede originalmente ternária destes compostos. A escolha pelo estudo destes sistemas, em particular, justifica-se, por serem óxidos magnéticos. Além disto, são poucos os pirocloros de $Gd_2Ru_2O_7$ sintetizados até então, como atesta o reduzido número de trabalhos na literatura que dizem respeito a estes compostos. Isto torna instigante a investigação destes sistemas, já que pioneiramente vários compostos podem ser sintetizados.

Esta dissertação possui os seus capítulos elaborados da seguinte forma:

No capítulo 2, como elemento auxiliar na compreensão de todo este trabalho, apresenta-se uma revisão bibliográfica sobre os pirocloros, onde são comentados resultados reportados na literatura, que podem constituir informações importantes na análise dos resultados presentes. No capítulo 3 é feita uma descrição dos procedimentos experimentais de preparação e caracterização das amostras, bem como uma breve descrição das técnicas experimentais utilizadas. No capítulo 4, mostramos um estudo aprofundado dos difratogramas de raios X e das imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura. Estes estudos possibilitaram obter informações da estrutura cristalina e da microestrutura dos compostos estudados. No capítulo 5 apresentamos a caracterização magnética das amostras e o cálculo do momento magnético dos compostos. Nas conclusões são discutidas as implicações dos resultados obtidos, tanto na parte de produção como de caracterização das amostras, visando perspectivas imediatas para a otimização das propriedades das amostras estudadas.

Revisão Conceitual

2.1 Os Pirocloros

Os materiais denominados Pirocloros são formados por compostos isoestruturais ao mineral deste nome, o $(NaCa)(NbTa)O_6F$ (F pode ser substituído por OH). Este mineral foi descoberto por Woehler em 1826 e seu nome é derivado do grego pyros, que significa fogo, e khloros, que significa verde, já que o mineral adquire esta coloração quando é aquecido [7].

O composto com estrutura tipo pirocloro, representado por $A_2B_2X_6Y$, cristaliza numa estrutura cúbica de face centrada (grupo espacial Fd3m) com oito moléculas de $A_2B_2X_6Y$ no seu interior [8]. Em geral o elemento X pode ser: O, S e F; o elemento Y pode ser: O^{2-} , OH^{1-} , F^{2-} e H_2O ; na classe dos óxidos pirocloros $A_2B_2O_6Y$, o elemento B apresenta ampla possibilidade de estados de oxidação: III (*Al e Fe*), IV (*Si, Ti, Zr, Mn, Rh, Ir, Os, Ru, Pd e Pt*), V (*Sb, V, Nb, Ta, Ir, Os e U*) e VI (*Te, Cr, Mo e W*). Finalmente o elemento A pode variar desde os elementos com estado de oxidação I (*Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag e H*), passando por II (*Ca, Sr, Ba, Sn, Pb, Cd e Hg*) e III (*In, Tl, Bi, Sc e Ln*) até IV (*Pb*) [9].

Na tabela periódica apresentada na Figura 2.1, destacamos os elementos relatados acima que podem ocupar as posições A e B na estrutura dos pirocloros. Portanto, devido ao grande número de espécies atômicas que podem ocupar os diferentes sítios da estrutura dos pirocloros, muitos compostos possuem esta estrutura, permitindo que diversas propriedades físicas sejam observadas nesta família. Nesta dissertação, só os cátions A^{3+} e B^{4+} são estudados. A natureza elétrica do pirocloro varia de altamente isolante, passando por semicondutores e indo ao comportamento metálico, com alguns compostos exibindo uma transição metal para semicondutor, outros são supercondutores. Em relação ao caráter magnético, vários comportamentos foram

relatados, tais como: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos e antiferromagnéticos [10, 11].

Tabela Periódica dos Elementos

1 H																	1 H	2 He					
3 Li	4 Be																	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg																	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr						
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe						
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn						
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt					114		116		118						

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

 Posição A
  Posição B
  Posição A ou B

Figura 2.1 Tabela Periódica mostrando os elementos relatados que ocupam as posições A e B (ou ambas) em compostos pirocloro.

2.1.1 Descrição da estrutura cristalina

Alguns compostos pertencentes ao grupo de materiais com estrutura pirocloro III-IV podem ser representados genericamente pela fórmula química $A_2B_2O_7$ (Figura 2.2).

Como pode ser visto na Figura 2.2, o sítio A é geralmente ocupado por um elemento terra rara (trivalente) coordenado com oito íons de oxigênio como vizinhos mais próximos, enquanto que o sítio B é ocupado por um metal de transição tetravalente coordenado com seis oxigênios como vizinhos mais próximos [12]. Há um grande número destes compostos reportados na literatura. Isto se deve à existência de muitos cátions A^{3+} e B^{4+} com raios iônicos adequados para

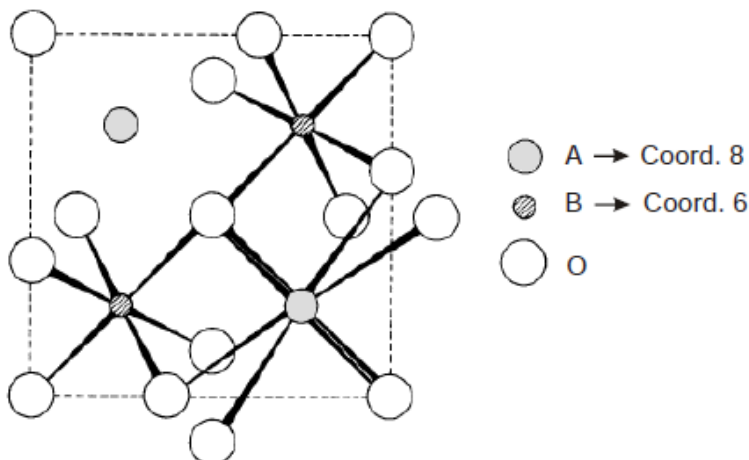


Figura 2.2 Estrutura do pirocloro baseada na fórmula geral $A_2B_2O_7$, exibindo a coordenação 6 do átomo B e a coordenação 8 do átomo A [12].

a formação da estrutura do pirocloro que satisfazem o critério de estabilidade de Shannon [13], onde a razão entre os raios iônicos $RR = (r_{A^{3+}}/r_{B^{4+}})$ deve estar entre 1,46 e 1,80. A estrutura pirocloro é composta por dois tipos de poliedros de coordenação; tetraedros e octaedros.

A célula unitária da estrutura pirocloro cúbica ilustrada na Figura 2.3, consiste de octaedros de B_2O_6 conectados pelos vértices, onde o cátion B está localizado no centro desses octaedros e os oxigênios localizados nos vértices e os cátions A estão ligados a um par de átomos O' interconectados pelas extremidades [14].

Outra maneira de definir um pirocloro é descrevendo a sua estrutura como uma rede de tetraedros interligados [15], onde os sítios A e B conformam duas sub-redes tetraédricas que se entrelaçam mutuamente. Na Figura 2.4 apresentamos a estrutura do cristal, somente com a sub-rede tetraédrica dos átomos de rutênio ocupando o sítio B. Os rutênios formam tetraedros regulares (B_4), vazios no centro, onde cada átomo está localizado em um vértice. Cada tetraedro é ligado pelo vértice a outro B_4 . Semelhantemente aos átomos B, os átomos A posicionam-se em vértices de tetraedros cujos centros contêm um átomo O' . Assim, a estrutura é considerada como baseada em duas redes B_4 e A_4O' que se interpenetram. No caso em que o sítio B esteja ocupado por um íon magnético uma elevada frustração magnética conduz a estados eletrônicos não convencionais.

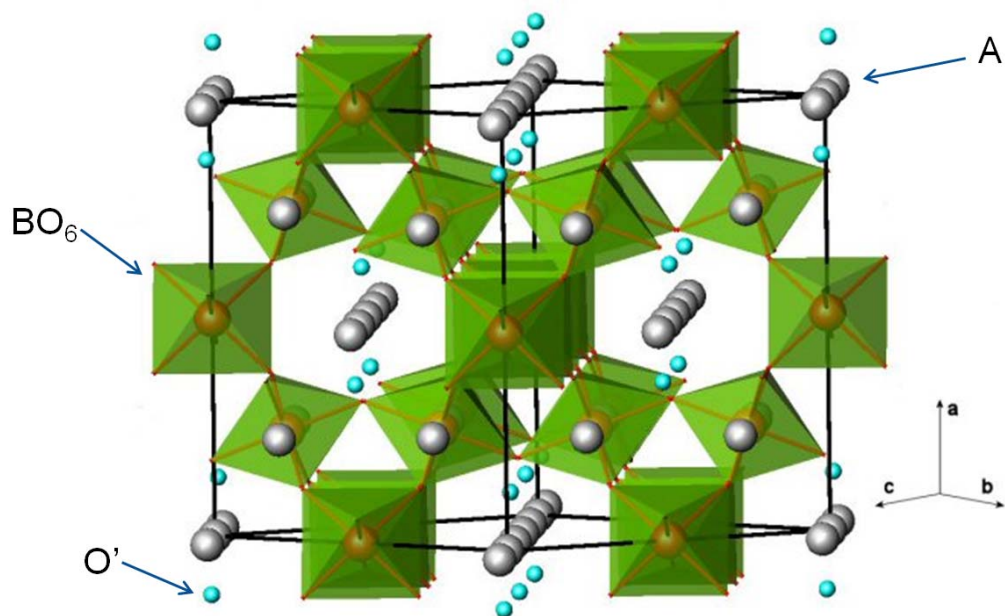


Figura 2.3 Ilustração da célula unitária da estrutura pirocloro cúbica, mostrando arranjos B_2O_6 interconectados pelas extremidades, cátions posicionados no centro dos octaedros BO_6 e $O'A_2$ interconectados pelas extremidades.

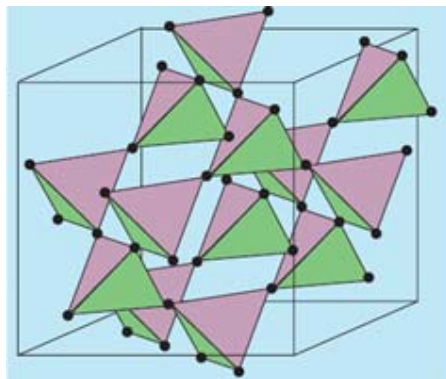


Figura 2.4 Estrutura do cristal $A_2Ru_2O_6O'$ mostrando somente a sub-rede tetraédrica dos átomos magnéticos de rutênio.

2.1.2 Descrição da estrutura magnética

Em anos recentes, os pirocloros têm sido extensivamente estudados. Esta atenção é devido principalmente ao fato de muitos compostos desta família apresentarem interessantes propriedades elétricas e magnéticas que podem vir a ser usadas em aplicações tecnológicas [16, 17, 18].

Suas propriedades magnéticas também apresentam um grande número de efeitos incomuns devido a estreita relação da sua estrutura e da dinâmica de spin. O mais notável é que muitos compostos apresentam uma transição vidro de spin com ausência de ordenamento magnético de longo alcance [19]. Isto porque os íons magnéticos se localizam nos vértices de uma rede tetraédrica; como consequência, observa-se um grau extremamente elevado de frustração magnética por conta da geometria, comumente denominada frustração geométrica [20, 21, 22, 23], pois nenhuma configuração de spin pode satisfazer às seis possíveis interações antiferromagnéticas com os vizinhos mais próximos em um único tetraedro.

Por exemplo, um caso simples de frustração magnética local é um arranjo de três spins idênticos num triângulo equilátero, como mostrado na Figura 2.5. A energia de interação entre dois spins é minimizada quando eles estão antiparalelos, porém a energia de interação dos três pares de spin não pode ser minimizada simultaneamente. Entretanto a energia total do tripleto é a mesma para as seis prováveis configurações de spin.

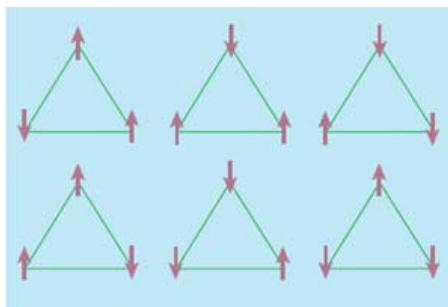


Figura 2.5 Seis arranjos de spin idênticamente frustrados, numa rede triangular.

A palavra frustração foi introduzida para descrever a situação onde um spin (ou certo número de spins) no sistema não encontra uma orientação que satisfaça inteiramente a todas as

interações com os seus spins vizinhos. A configuração de spins do estado fundamental depende da estrutura da rede.

Para redes contendo elementos não-triangulares, tais como redes quadradas, rede cúbica simples, o estado fundamental é a configuração em que cada spin é antiparalelo aos vizinhos, isto é, todas as interações são satisfeitas completamente. Para redes contendo triângulos elementares, tais como as redes triangulares e a rede fcc (cúbica de face centrada), não é possível construir um estado fundamental onde todas as interações sejam completamente satisfeitas (Figura 2.6). Diz-se, então, que o sistema é frustrado. Neste caso, o estado fundamental não corresponde ao mínimo de interação entre todos os pares de spins.

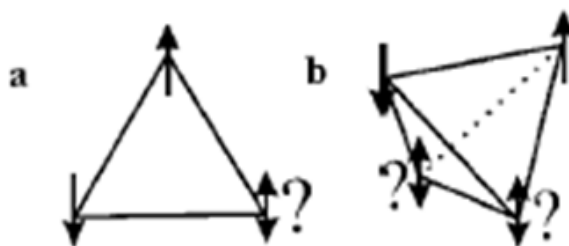


Figura 2.6 Estruturas Frustradas: o triângulo equilátero (a), o tetraedro (b).

Alguns exemplos de redes hexagonais e tetraédricas frustradas são mostrados na Figura 2.7. Nestas configurações termos especializados para três das redes são tomadas como padrão, entre elas encontram-se, a rede Kagome, a rede tetraédrica e a rede de tetraedros pirocloro propriamente dita [22].

2.1.3 Interesses e aplicações

Hoje em dia os pirocloros representam uma parte importante das atuais pesquisas tanto em física do estado sólido, quanto em química e materiais. A utilidade destes óxidos aparece em vários dispositivos e outras aplicações, sendo devido as suas propriedades, elétricas, magnéticas, ópticas e seu comportamento catalítico. Essas propriedades são normalmente contro-

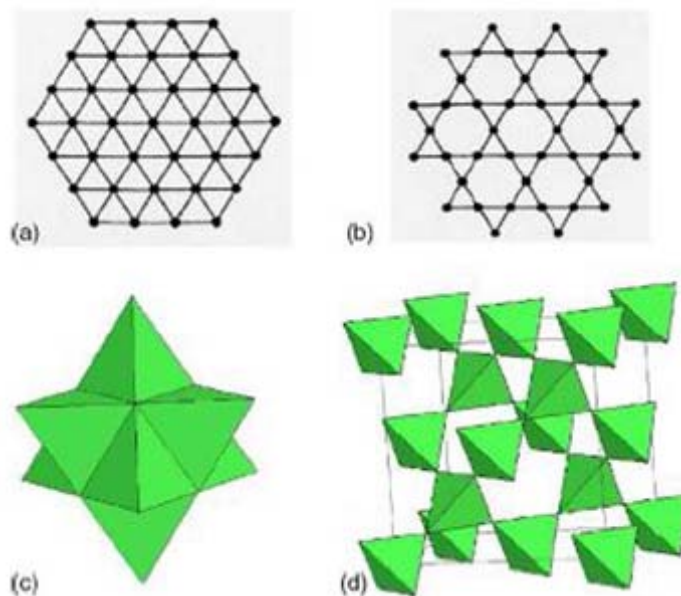


Figura 2.7 Redes geometricamente frustradas: hexagonal (a); Kagome (b); tetraédrica (c); pirocloro (d) [22].

ladas pelos seguintes parâmetros: tamanho iônico, polarizabilidade dos íons, e configuração eletrônica. Estes parâmetros podem ser controlados pelas condições de preparo (por exemplo, tamanho de partícula). Atualmente, uma considerável atenção tem sido dada para a pesquisa sobre os novos catalisadores sem os metais nobres para a conversão dos gases provenientes dos motores de veículos. Em aplicações práticas, os catalisadores para a conversão desses gases devem trabalhar por muito tempo a uma temperatura muito alta. Sistemas de novos pirocloros com $TR_2M_{2/3}Nb_{4/3}O_7$ ($TR = Nd, Sm, Eu$; $M = Cu, Co, Zn$), foram desenvolvidos para possuir uma determinada atividade catalítica para a reação de oxidação do monóxido de carbono e do propileno [24].

A célula combustível (constituídas por eletrólitos à base de zircônia) é outra tecnologia que utiliza o hidrogênio e o oxigênio para gerar eletricidade com alta eficiência, liberando também vapor d'água quente resultante do processo químico na célula combustível, eliminando a emissão de poluentes na atmosfera. Sólidos eletrólitos à base de Zircônia continuam a ser objeto de estudo, porque zircônia dopada com terras-raras ou de óxidos alcalino-terrosos possui

alta condutividade iônica, sendo amplamente usados para produzir essas células combustíveis. Os materiais apropriados para células combustíveis são os que possuem alta condutividade iônica, como por exemplo, $Gd_2(Ti_{1-x}Zr_x)_2O_7$ [25, 26].

Existem também outros interesses nos pirocloros que vêm crescendo nos últimos anos, entre eles, o Recobrimento para Barreira Térmica (RBT). Os pirocloros zirconatos com terra raras [27, 28, 29] são uma classe de cerâmica de baixa condutividade térmica, usados para proteger e isolar componentes de metal quente em pré-seção de turbina a gás. Seu uso pode resultar em uma diminuição da temperatura de até 300°C na superfície do metal, melhorando a durabilidade do componente metálico e o desempenho do motor. A durabilidade destes recobrimentos, quando submetidos a condições de serviço, é determinada por sua resistência à fadiga térmica.

Outro interesse substancial no uso da estrutura do tipo pirocloro ($A_2B_2O_7$) é nas usinas de produção de energia nuclear. Elas têm um impacto importante sobre os ciclos de combustível nuclear e eliminação de resíduos radioativos, tendo uma implicação direta nos problemas de conservação de lixo radioativo. Assim, a fabricação de cerâmicas para imobilização de actínídeos, particularmente plutônio é de suma importância, sobretudo de um ponto de vista ambiental. Os materiais que podem facilmente acomodar plutônio são os pirocloros Zirconatos, $Gd_2Zr_2O_7$ e $Er_2Zr_2O_7$ [30].

2.1.4 A família $TR_2Ru_2O_7$

A estrutura do pirocloro, com rutênio ocupando o sítio B (Ru-pirocloro) e uma terra rara ocupando o sítio A, foi extensamente estudada devido a sua estabilidade e propriedades físicas diversas, excelentes para aplicações tecnológicas [31, 32]. Por exemplo, o $Y_2Ru_2O_7$ é um isolante e o $Bi_2Ru_2O_7$ é um metal. Por outro lado, $Tl_2Ru_2O_7$ mostra uma transição metal-isolante acompanhado por uma mudança estrutural em $T \sim 125\text{ K}$ [33]. Os estudos feitos indicam que, em geral, os rutenatos com estrutura tipo pirocloro apresentam transições metal-semicondutor dependendo da quantidade de vacâncias do oxigênio e das condições de síntese [34].

Quando ambos os sítios A e B são ocupados por íons magnéticos, estes compostos apre-

sentam notáveis características magnéticas, causadas pela interação magnética acoplada entre os elétrons $4f$ de terras raras, aqueles que estão entre os elétrons d dos metais de transição, e aqueles entre os elétrons d e f [35].

Foi reportado que os compostos $Nd_2Ru_2O_7$, $Sm_2Ru_2O_7$ e $Eu_2Ru_2O_7$ apresentaram um comportamento de vidro de spin abaixo da temperatura de transição de 150 K, 135 K e 120 K, respectivamente. E esse estado pode coexistir com um fraco estado ferromagnético quando a temperatura é ainda mais reduzida abaixo de 20 K [36, 37]. Além disso, estes compostos apresentam momentos magnéticos localizados em ambas as posições A e B , com exceção para $A = Y, Lu$. Medidas de transporte elétrico revelaram que o rutenatos terras raras com $A = Pr, Nd, Tb, Y, Yb, Lu$ exibem um comportamento usual de semicondutores [31, 32].

Embora uma ampla variedade de rutenatos terras raras tenha sido explorada, um pequeno número de estudos envolvendo o composto $Gd_2Ru_2O_7$ tem sido conduzido. Sabe-se que este composto tem uma transição magnética de um estado paramagnético para antiferromagnético acompanhada por uma pequena diferença entre as susceptibilidades magnéticas FC e ZFC [38]. Em um dos poucos relatos sobre o comportamento magnético desse material é feito um estudo Mössbauer a baixa temperatura. Neste estudo tanto rutênio e gadolínio foram analisados e concluiu-se que eles são magneticamente ordenados [38].

Concluindo, óxidos tipo pirocloros desempenham a cada dia um papel mais importante em várias áreas de pesquisa. Esta é a principal razão do interesse deste trabalho, onde é proposta a produção de dois pirocloros já conhecidos, o $Gd_2Ru_2O_7$ e o $Ho_2Ru_2O_7$, e de três, até o nosso conhecimento, inexistentes: $Gd_{1.9}Ho_{0.1}Ru_2O_7$, $Gd_{1.8}Ho_{0.2}Ru_2O_7$ e $GdHoRu_2O_7$. A possibilidade de fazer estes materiais por um método de estado sólido que leve a uma melhoria das propriedades morfológicas e estruturais dos óxidos, torna-se o objetivo inicial.

Materiais e métodos

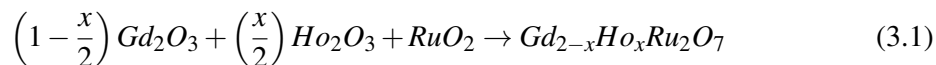
3.1 Preparação das amostras

Os materiais aqui estudados podem ser descritos pela fórmula $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$, com $x = 0,0, 0,1, 0,2, 1,0$ e $2,0$. O ponto de partida deste trabalho foi a preparação do material $Gd_2Ru_2O_7$, segundo métodos já conhecidos na literatura [37, 38, 39]. Os compostos dopados com hólmio, $Gd_{1,9}Ho_{0,1}Ru_2O_7$, $Gd_{1,8}Ho_{0,2}Ru_2O_7$ e $GdHoRu_2O_7$, preparados pela primeira vez neste trabalho, foram obtidos por tratamentos térmicos semelhantes ao descrito na literatura para o composto $Gd_2Ru_2O_7$. Por último, preparamos o material $Ho_2Ru_2O_7$, também já estudado por outros autores [17, 40, 41, 42]. Com a preparação destes materiais foi possível estudar as mudanças estruturais, microestruturais e magnéticas introduzidas pela mistura do Gd com o Ho no sítio da estrutura pirocloro.

À preparação de compostos à base de rutênio no sítio B (rutenatos), faz-se necessária habilidade, visto que a volatilidade do Ru, bem como variações nos tratamentos térmicos, podem introduzir fases secundárias e alterar completamente as propriedades desses materiais [12]. É importante notar que as variações dos componentes com estrutura pirocloro, através de substituições e dopagens, introduz novas propriedades completamente diferentes nestes materiais [18, 2, 43]. Devido ao complexo diagrama de fase dos compostos aqui estudados, foi feito um intenso estudo, resultando na preparação de três séries de amostras, onde variamos o tratamento térmico durante a preparação de cada série. As séries dessas amostras foram nomeadas como: Grupo 1, Grupo 2 e Grupo 3.

As amostras aqui estudadas foram preparadas usando o método de reação de estado sólido: quantidades estequiométricas dos óxidos Gd_2O_3 , RuO_2 e Ho_2O_3 foram pesados, misturados e vigorosamente moídos para obtenção de um pó fino e homogêneo. A preparação das amostras

seguir a estequiometria da reação:



os reagentes utilizados para a produção dos materiais são listados na tabela 3.1.

O método de reação de estado sólido (também conhecido como método cerâmico) é muito utilizado na produção de cerâmicas, é um método simples e geralmente utiliza-se altas temperaturas de sinterização e longos tempos de tratamento para se obter uma melhor quantidade cristalina.

Reagentes	Marca	Pureza
Óxido de gadolínio (Gd_2O_3)	Aldrich	99,9%
Óxido de rutênio (RuO_2)	Aldrich	99,9%
Óxido de hólmio (Ho_2O_3)	REacton	99,99%

Tabela 3.1 Reagentes utilizados para a produção das amostras.

3.1.1 Grupo 1

As amostras do Grupo 1 foram preparadas segundo o método proposto por Gurgul *et al.* [38]. O processo de moagem dos óxidos serviu para refinar o pó e misturá-los a fim de uniformizar e homogeneizar o composto. O pó resultante da moagem dos óxidos foi submetido a um primeiro tratamento térmico (800 °C por 12 horas). Em seguida, o pó foi moído novamente, prensado em forma de uma pastilha e sinterizada a 1150 °C por 48 horas, com quatro moagens intermediárias em intervalos de 12 horas.

As amostras preparadas no Grupo 1 foram: $Gd_2Ru_2O_7$ e $Gd_{1,8}Ho_{0,2}Ru_2O_7$. Não preparamos as demais amostras da série proposta utilizando o método acima, pois as caracterizações realizadas do ponto de vista estrutural e morfológica, permitiu verificar que as amostras citadas não apresentaram-se monofásicas.

3.1.2 Grupo 2

No Grupo 2, as amostras foram preparadas fazendo algumas modificações no processo utilizado pelo Grupo 1. O pó resultante da moagem dos óxidos foi submetido à pressão para formar uma pastilha e, em seguida, o primeiro tratamento térmico foi feito em fluxo de nitrogênio a 1000 °C, durante 24 horas. Acreditamos que este procedimento poderia evitar a possível oxidação e a sublimação do óxido de rutênio [44]. Em seguida, as pastilhas foram trituradas e moídas para serem submetidas à pressão novamente e tratadas a 1050 °C por 72 horas em atmosfera de ar. Na sequência, as pastilhas foram trituradas e moídas novamente, o pó resultante foi transformado em uma pastilha e sinterizado a 1150 °C por 144 horas, com três moagens intermediárias em intervalos de 48 horas, em atmosfera de ar. As amostras que foram preparadas no Grupo 2 são: $Gd_2Ru_2O_7$, $Gd_{1.9}Ho_{0.1}Ru_2O_7$ e $Gd_{1.8}Ho_{0.2}Ru_2O_7$.

3.1.3 Grupo 3

Para as amostras do Grupo 3 seguimos o método de preparação proposto por Taira *et al.* [39], onde o precursor em forma de pó foi diluído em ácido nítrico concentrado (HNO_3), proporcionando uma melhor homogeneização dos óxidos. Em seguida, a mistura foi levada a uma chapa aquecedora, removendo assim o excesso de ácido. A remoção completa do ácido foi alcançada após tratamento térmico a 400 °C por 3 horas. Em seguida, o pó foi moído e calcinado a 850 °C por 24 horas; então, o pó resultante foi novamente moído e submetido à pressão para formar uma pastilha, e sinterizado a 1100 °C por 24 horas. As amostras $Gd_{1.9}Ho_{0.1}Ru_2O_7$ e $Gd_{1.8}Ho_{0.2}Ru_2O_7$, pertencentes a esse grupo, necessitaram de mais dois tratamentos térmicos sendo de 850 °C por 24 horas e outro de também 850 °C por também 24 horas, onde entre estes tratamentos as amostras foram trituradas e pastilhadas. Na Tabela 3.2 é mostrado um esquema detalhando o processo de preparação das amostras do Grupo 1, Grupo 2 e Grupo 3.

Nos resultados de difração de raios X, para todas as amostras pertencentes ao Grupo 1 e Grupo 2 e algumas amostras do Grupo 3, foram encontradas pequenas frações de uma segunda fase identificada como Gd_3RuO_7 . Então, para efeito de comparação e avaliação, o Gd_3RuO_7 também foi preparado. A rota de preparação escolhida foi a mesma adotada por D. Harada e

	Tratamentos Térmicos	Amostras preparadas
Grupo 1	1° tratamento: 800 °C por 12 horas 2° tratamento: 1150 °C por 12 horas 3° tratamento: 1150 °C por 12 horas 4° tratamento: 1150 °C por 12 horas 5° tratamento: 1150 °C por 12 horas	$Gd_2Ru_2O_7$ $Gd_{1.8}Ho_{0.2}Ru_2O_7$
Grupo 2	1° tratamento: 1000 °C por 24 horas em N_2 2° tratamento: 1050 °C por 72 horas em ar 3° tratamento: 1050 °C por 48 horas em ar 4° tratamento: 1050 °C por 48 horas em ar 5° tratamento: 1050 °C por 48 horas em ar	$Gd_2Ru_2O_7$ $Gd_{1.9}Ho_{0.1}Ru_2O_7$ $Gd_{1.8}Ho_{0.2}Ru_2O_7$
Grupo 3	1° tratamento: 400 °C por 3 horas 2° tratamento: 850 °C por 24 horas 3° tratamento: 1100 °C por 24 horas 4° tratamento: 850 °C por 24 horas 5° tratamento: 850 °C por 24 horas	$Gd_2Ru_2O_7$ $Gd_{1.9}Ho_{0.1}Ru_2O_7$ $Gd_{1.8}Ho_{0.2}Ru_2O_7$ $GdHoRu_2O_7$ $Ho_2Ru_2O_7$

Tabela 3.2 Resumo de tratamentos térmicos utilizados para preparação das amostras. No Grupo 3 apenas as amostras $Gd_{1.9}Ho_{0.1}Ru_2O_7$ e $Gd_{1.8}Ho_{0.2}Ru_2O_7$ foram submetidas aos 4° e 5° tratamentos térmicos.

Y. Hinatsu [45]. O método utilizado foi o de reação de estado sólido, onde quantidades estequiométricas dos óxidos Gd_2O_3 e RuO_2 , foram pesados, misturados e vigorosamente moídos para obter amostras do produto final com massa de 1 g. O pó foi submetido à pressão para formar uma pastilha e, em seguida, submetida a um tratamento térmico a 1200 °C por 60 horas, com moagens intermediárias a cada 12 horas. Na Tabela 3.3 é mostrado um esquema detalhando o processo de preparação da amostra Gd_3RuO_7 .

Amostra preparada	Tratamentos Térmicos
Gd_3RuO_7	1° tratamento: 1200 °C por 12 horas
	2° tratamento: 1200 °C por 12 horas
	3° tratamento: 1200 °C por 12 horas
	4° tratamento: 1200 °C por 12 horas
	5° tratamento: 1200 °C por 12 horas

Tabela 3.3 *Resumo do tratamento térmico utilizado para preparação da amostra Gd_3RuO_7 .*

3.2 Técnicas de caracterização utilizadas

As amostras foram caracterizadas estruturalmente por difração de raios X. Os difratogramas de raios X, foram refinados pelo método de Rietveld, usando o programa GSAS. O estudo microestrutural foi realizado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As propriedades magnéticas dos compostos foram estudadas mediante medidas de magnetização *dc*. Nas seções seguintes cada uma dessas técnicas é brevemente descrita.

3.2.1 Difração de raios X

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios X é a mais indicada para a determinação das fases cristalinas presentes nos materiais. Essa técnica permite determinar a simetria da rede cristalina da estrutura, determinar as fases presentes, calcular parâmetros de rede da célula cristalina, medir tamanho de grão, estudar defeitos da rede cristalina, verificar se um material é amorfo, etc.

A primeira explicação para o fenômeno da difração de raios X foi dada pelo físico australiano W. L. Bragg. Ele demonstrou que a difração de raios X obedecia a lei:

$$m\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.2)$$

hoje conhecida como Lei de Bragg. Na Eq.(3.2), θ é o ângulo de incidência, chamado ângulo de Bragg, m é um múltiplo inteiro, λ é o comprimento de onda do feixe de radiação e d é a

distância interplanar.

A lei de Bragg nos diz que se a diferença de caminho entre dois feixes difratados por diferentes planos cristalinos (Figura 3.1) for um múltiplo inteiro de comprimento de onda ocorrerá uma interferência construtiva de ondas, produzindo um máximo na intensidade dos feixes difratados.

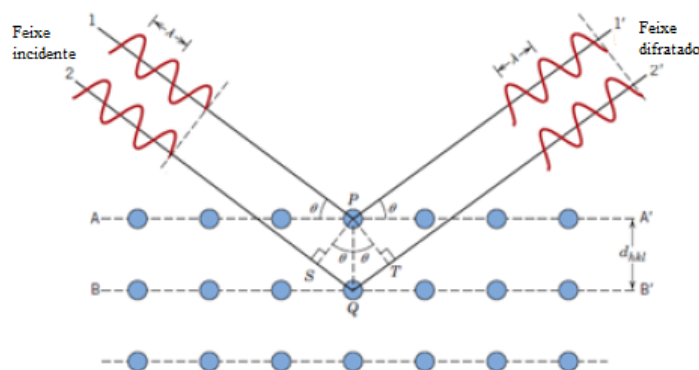


Figura 3.1 Esquema da difração de raios X em um cristal [63].

Existem vários métodos de difratometria de raios X utilizados para caracterizar amostras. O mais utilizado é a geometria de Bragg-Brentano, também conhecida como θ - 2θ . É usada para caracterizar amostras com uma orientação preferencial ou orientadas aleatoriamente. A figura 3.2 mostra o funcionamento desse difratômetro. Verifica-se que o feixe de raios X, que tem sua origem na fonte T, é colimado e incide na amostra S, a qual se encontra no suporte S. A amostra está num ângulo θ e os raios X difratados num ângulo 2θ em relação à fonte T. Na medida a amostra sofre movimento de rotação em torno de seu eixo O.

Para observar a evolução das fases cristalinas de nossos materiais e comprovar a formação dos compostos, todas as amostras foram analisadas por difração de raios X, utilizando um difratômetro Siemens D-5000 com radiação $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$), em temperatura ambiente. Para avaliação de fases cristalográficas presentes e grau de cristalinidade, os difratogramas foram coletados numa varredura do ângulo de dispersão 2θ entre 20° e 80° , com um passo de $0,02^\circ$ e tempo de aquisição de 1 segundo.

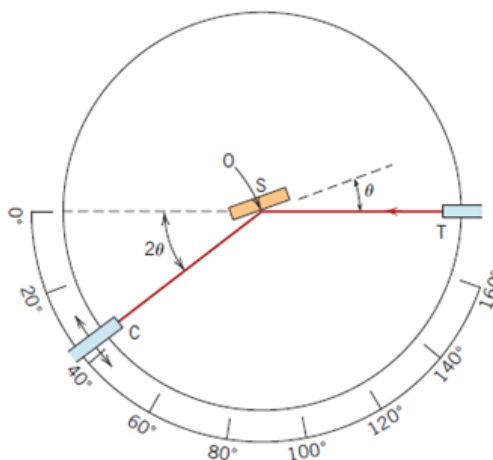


Figura 3.2 Esquema de um difratômetro de raios X, T é a fonte de raios X, S é a amostra, C é o detector e O é o eixo em torno do qual a amostra e detector giram [63].

3.2.2 Método de refinamento de Rietveld

O método de Rietveld é uma técnica utilizada para a determinação da estrutura cristalina e análise quantitativa de fases, através dos espectros de difração de raios X ou de nêutrons. Este método é baseado na comparação do espectro de difração de raios X obtido com um espectro calculado a partir dos dados de estruturas (parâmetros cristalográficos) das fases existentes [46].

O método consiste basicamente em obter-se um padrão de difração representado por expressões analíticas e ajustá-lo ao padrão medido, pelo método de mínimos quadrados. Ele permite realizar refinamento de um difratograma de uma estrutura regular, o que permite obter: refinamento de célula unitária, refinamento de estrutura cristalina, análise de microestrutura, análise quantitativa de fases e determinação de orientação preferencial [46].

Uma importante vantagem do método é a obtenção de um padrão de difração por modelos matemáticos, eliminando a necessidade de preparação de amostras padrão para comparação das intensidades dos picos. A introdução de modelos matemáticos permite também a correção de efeitos de aberrações sistemáticas provenientes da estrutura da amostra e da geometria do difratômetro de raios X.

A convergência do refinamento é verificada ciclo a ciclo, através de indicadores estatísticos

numéricos que são utilizados durante o processo de cálculo e após o término deste. Esses indicadores são os valores de R_p , R_{wp} , R_{exp} , R_{Bragg} e o χ^2 (qualidade do ajuste), descritos nas equações abaixo. O R_p é definido por:

$$R_p = \frac{\sum_j |y_{oj} - y_j|}{\sum_j y_{oj}}; \quad (3.3)$$

e o R_{wp} é definido por:

$$R_{wp} = 100 \left(\frac{\sum_j w_j (y_{oj} - y_j)^2}{\sum_j w_j y_{oj}^2} \right); \quad (3.4)$$

onde, y_{oj} é a intensidade obtida no i -ésimo passo, o y_j é a intensidade calculada no i -ésimo passo e o $w_j = 1/y_{oj}$.

O R_{wp} compara ponto a ponto o difratograma calculado com o obtido experimentalmente, devendo ir diminuindo a cada ciclo. No final do refinamento, quando o mínimo é atingido, ele permanece constante.

O R_{exp} é o valor estatisticamente esperado para o R_{wp} , ou seja,

$$R_{exp} = 100 \left[\frac{(N - P)}{\sum w_j y_{oj}^2} \right]^{1/2}; \quad (3.5)$$

onde, N é o número de observações e P é o número de parâmetros ajustados.

Os valores para R_{wp} e R_{exp} para bons resultados devem estar entre 2% e 10%, embora os valores aceitos variem de 10%-20%. Outro indicador importante é o χ^2 , definido por:

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}. \quad (3.6)$$

Ele é conhecido por “goodness of fit” e deve estar próximo de 1,0 ao final do refinamento, significando que nada mais pode ser melhorado, pois o R_{wp} já atingiu o limite que se pode esperar para aqueles dados de difração medidos. Entretanto, os valores aceitos variam de 1 a 3.

Para avaliar a qualidade do modelo estrutural refinado, deve-se calcular o R_{Bragg} , que é descrito como uma função das intensidades integradas dos picos,

$$R_{Bragg} = 100 \left(\frac{\sum |I''_0 - I_c|}{\sum I''_0} \right). \quad (3.7)$$

Embora todos esses índices forneçam subsídios para julgar a qualidade do refinamento, nenhum deles está relacionado com a estrutura cristalina e sim apenas com o perfil do difratograma.

Com o objetivo de identificar e quantificar as fases presentes nas amostras, fizemos o refinamento pelo método de Rietveld. Os dados iniciais dos parâmetros de rede e das posições atômicas (x,y,z) foram retirados do banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) [47]. A partir desses parâmetros usados como referencial, realizou-se o refinamento para obter o perfil do difratograma calculado. Os programas utilizados foram o Powder Cell e o General Structure Analysis System (GSAS) com a interface EXPGUI [48]. Os difratogramas aqui refinados foram obtidos com ângulo de dispersão 2θ , entre 20° e 80° , com um passo de $0,02^\circ$ e tempo de aquisição de 20 segundos.

3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica muito poderosa para visualização e caracterização de materiais. Pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e a identificação de elementos químicos de amostras sólidas, é capaz de produzir imagens com alta ampliação (até 300.000 x) e resolução [49]. Esta técnica pode fornecer informações sobre o tamanho dos grãos, rugosidade e impurezas na superfície. Pode também produzir mapas, distinguindo elementos com alto e baixo número atômico, defeitos e domínios magnéticos.

O princípio de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica. A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra e os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados.

Os elétrons secundários (SE- Secondary Electron) resultam da interação do feixe eletrônico

com o material da amostra. Estes elétrons resultantes são de baixa energia ($< 50 \text{ eV}$), e formarão imagens com alta resolução ($3 - 5 \text{ nm}$).

Os elétrons retro-espalhados (BE- Backscattered Electron), por definição, possuem energia que varia entre 50 eV até o valor da energia do elétron primário. A imagem gerada por esses elétrons fornece diferentes informações em relação ao contraste que apresentam: além de uma imagem topográfica (contraste em função do relevo), também se obtém uma imagem de composição (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra).

O MEV convencional apresenta uma coluna óptico-eletrônica adaptada a uma câmara com porta-amostra aterrado, sistema eletrônico, detectores e sistema de vácuo. Na Figura 3.3 está apresentando um desenho esquemático dos componentes básicos do MEV.

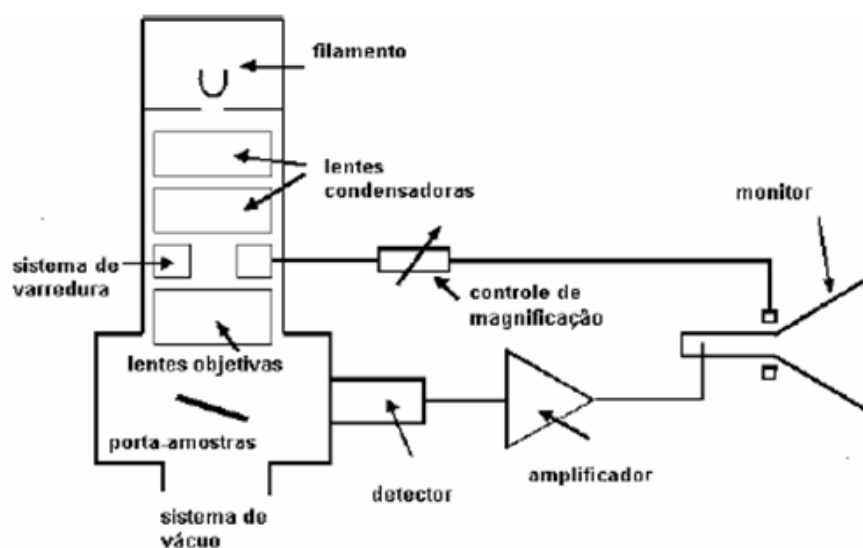


Figura 3.3 Diagrama esquemático do processo de operação do MEV [49].

Devido à interação do feixe eletrônico com a amostra, alguns elétrons são absorvidos pela amostra, que deve conduzi-los para o fio terra. Por isso, é preciso que as amostras sejam condutoras. Caso isto não ocorra, é possível torná-las condutoras através de vários processos físicos como evaporação ou a deposição de íons (sputtering). Outro motivo para o recobrimento das amostras é que as camadas depositadas podem melhorar o nível de emissão de elétrons, pois emitem mais elétrons que o material da amostra, facilitando a construção da imagem.

O estudo microestrutural para a observação da superfície da pastilha foi realizado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando o microscópio produzido pela JEOL modelo *JSM – 5900*. Para análise da superfície de fratura, as amostras foram coladas em suportes de alumínio e recobertas com fina camada de ouro. Imagens MEV das amostras foram observadas, tanto por elétrons secundários (Secondary Electron Image, SEI) quanto por elétrons retroespalhados (BE). As imagens SEI permitem observar a morfologia da amostra, porosidade, tamanho de grão, e em geral, a disposição dos aglomerados dentro da estrutura. Por outro lado, as imagens BE provém informações das diferentes fases presentes na amostra, mediante contraste de cores em escala de cinzas, dependendo da composição na região observada.

3.2.4 Susceptibilidade magnética e magnetização

Medidas de magnetização dc foram obtidas usando um magnetômetro *MPMS – 5S* (Magnetic Property Measurement System) da Quantum Design, com sensor SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) [50]. O software do sistema fornecido pelo fabricante permite controlar todas as funções do equipamento, cujos principais componentes são mostrados na Figura 3.4.

O *MPMS* (Magnetic Property Measurement System) é um sistema de instrumentação de alta tecnologia, projetado para o estudo de propriedades magnéticas de amostras com momento magnético da ordem de até 10^{-9} *emu* graças ao sensor SQUID presente neste equipamento. O qual permite efetuar medidas magnéticas em modo *ac* e *dc*, na faixa de temperatura de 1,7 *K* a 400 *K*, em campos magnéticos estáticos de -50 *kOe* a 50 *kOe*, com campo *ac* variando de 10^{-4} *Oe* a 4,52 *Oe*, em uma faixa de frequência de 0,0003 *Hz* a 1512 *Hz*.

Para estudo do comportamento magnético no sistema $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$ foram realizadas medidas de magnetização *dc* (*M*) como função da temperatura, no intervalo entre 4 *K* até 300 *K*. As medidas *dc* foram feitas com as amostras em forma de pó, usando as sequências FC (do inglês field cooling) cujo esfriamento para a medida é realizado na presença de campo magnético e ZFC (do inglês zero field cooling), em que o esfriamento para as medidas é feito sem campo magnético. Os campos magnéticos aplicados foram iguais a 50 *Oe* e 1000 *Oe*. A

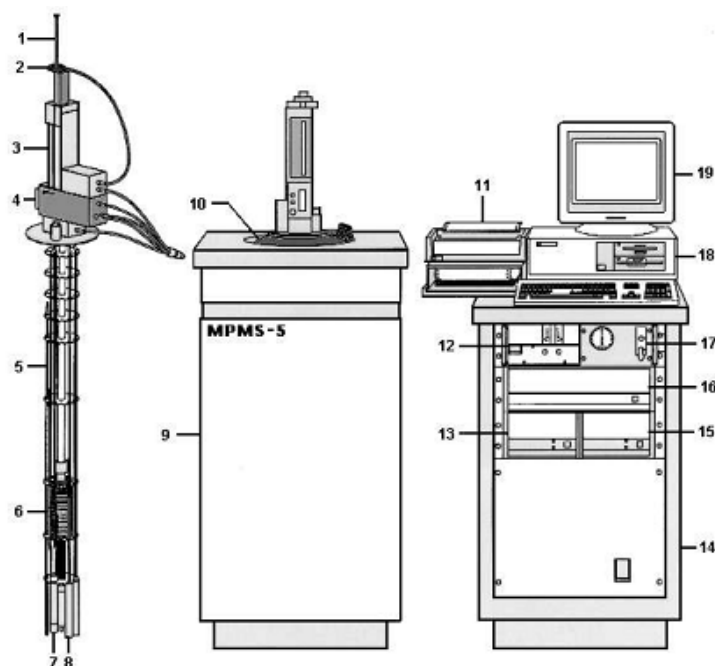


Figura 3.4 Esquema do magnetômetro SQUID contendo os seu principais componentes: 1—Suporte de amostra; 2—Mecanismo para girar a amostra; 3—Mecanismo para o transporte da amostra; 4—Visor; 5—Sensor de nível de hélio; 6—Magneto supercondutor; 7—Impedância de fluxo (para controle de temperatura); 8— Cápsula do sensor SQUID; 9 - Gabinete do container para Hélio ("Dewar"); 10 - container para Hélio ("Dewar"); 11 - Impressora; 12—Fonte do Magneto; 13—Controlador de temperatura; 14—Gabinete; 15—Unidade de distribuição de potência; 16—Controlador Geral; 17—Unidade de controle de fluxo de gás; 18— Computador; 19—Monitor (MPMS1990).

susceptibilidade magnética χ_{dc} foi obtida através da razão entre os valores de magnetização e o campo magnético aplicado.

Caracterização estrutural e microestrutural

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados da caracterização estrutural e microestrutural obtidos para os compostos pirocloros $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$. A caracterização estrutural foi realizada através da técnica de difração de raios X acompanhadas por refinamento pelo método de Rietveld. A caracterização microestrutural foi realizada através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Com as imagens obtidas por esta técnica, estudamos a morfologia e o processo de crescimento dos grãos. O capítulo é dividido da seguinte forma: Na seção 4.1, mostraremos os resultados para as amostras do Grupo 1. Na seção 4.2, serão apresentados os difratogramas de raios X e os respectivos refinamentos Rietveld para cada sistema estudado nos Grupos 2 e 3. Na seção 4.3, mostraremos os resultados das micrografias das amostras pertencentes aos Grupos 2 e 3.

4.1 Grupo 1

Nas Figuras 4.1 e 4.2, estão apresentados os resultados de difração de raios X das amostras pertencentes ao Grupo 1. Os resultados revelaram, de maneira geral, a formação da fase pirocloro com presença de fases secundárias. Gurgul *et al.* [38] afirma que o $Gd_2Ru_2O_7$ sintetizado por eles não contém qualquer fase impura, dentro de uma precisão de cerca de 3%. Porém, no nosso composto, não conseguimos obter boas amostras com esse método, apresentando fases secundárias.

O tratamento térmico ao qual foram submetidas as amostras foi descrito na seção 3.1.1, cuja temperatura de preparação foi 1150°C. A temperatura de fusão do óxido de rutênio é de 1200°C. Então, possivelmente, uma pequena quantidade de óxido de rutênio (RuO_2) tenha sublimado, causando um desequilíbrio na estequiometria, gerando fases ricas em óxido de

gadolínio (Gd_2O_3) e Gd_3RuO_7 . Embora sempre estivessem presentes os picos das fases de Gd_2O_3 e de Gd_3RuO_7 em grande proporção, a fase pirocloro manteve-se como fase principal nesses compostos estudados.

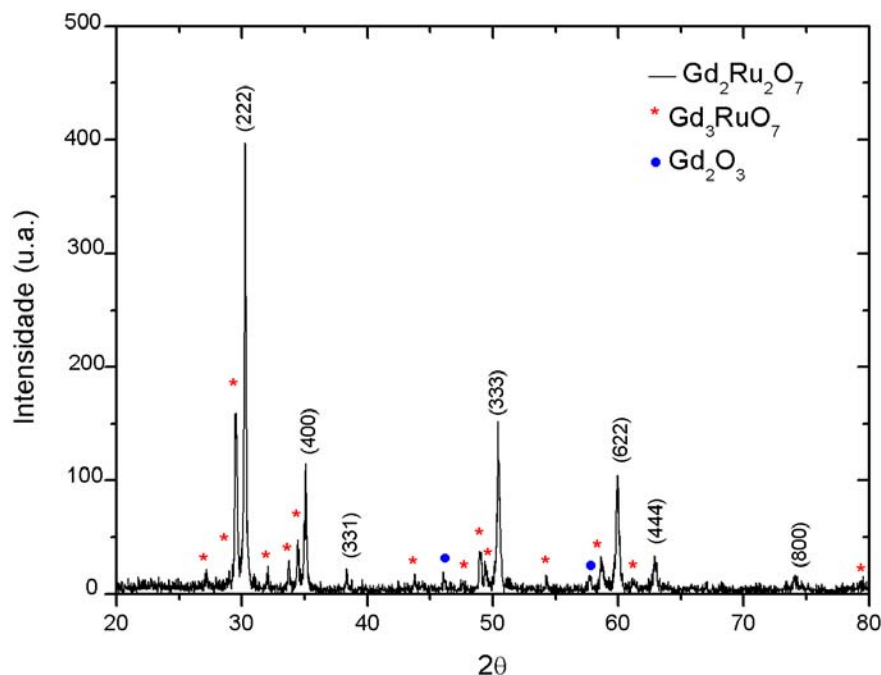


Figura 4.1 Difratoograma de raios X para amostra $Gd_2Ru_2O_7$ do Grupo 1.

Como se pode observar, o difratograma para amostra dopada com óxido de hólmio (Ho_2O_3) apresenta um comportamento similar ao anteriormente discutido, mantendo a estrutura típica de um pirocloro com presença das mesmas fases secundárias. Tais fases foram identificadas, como é indicado na Figura 4.2. Pode se pensar que, nesse caso, o método não traz muitas vantagens, visto que a temperatura de tratamento é elevada. Portanto, é necessária uma temperatura mais baixa, com tempo maior de sinterização, evitando, assim, a sublimação do RuO_2 . Por essa razão, foram projetados outros grupos de experimentos variando os parâmetros da reação, buscando uma melhora na estrutura do material.

Para analisar as microestruturas dos pirocloros $Gd_2Ru_2O_7$ e $Gd_{1.8}Ho_{0.2}Ru_2O_7$, utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura nas superfícies das fraturas, empregando-se elétrons secundários e elétrons retro-espalhados, sendo possível analisar a microestrutura em

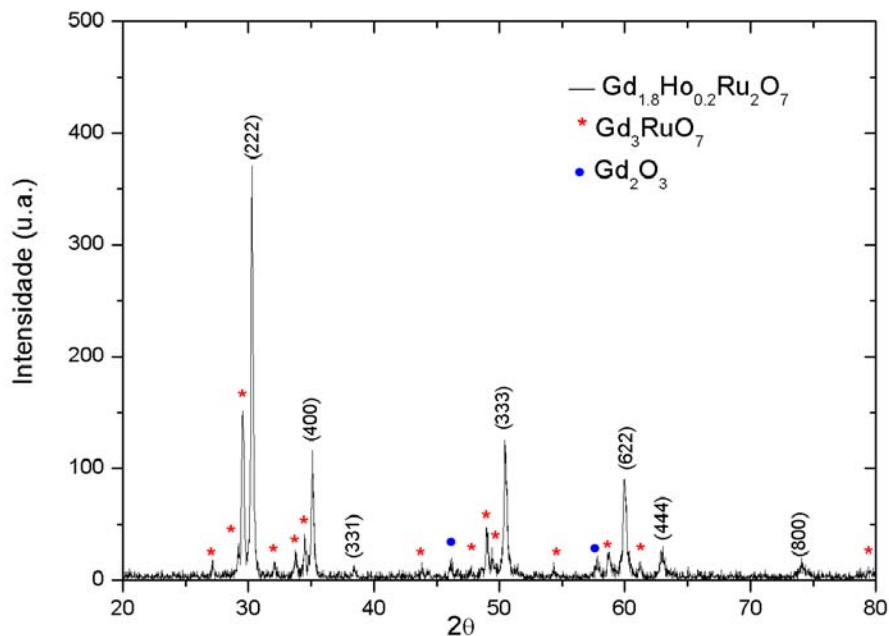


Figura 4.2 Difratograma de raios X para amostra $Gd_{1.8}Ho_{0.2}Ru_2O_7$ do Grupo 1.

relação à homogeneidade, tamanho e distribuição de grãos e porosidade.

Observando as micrografias das Figuras 4.3 e 4.4, as amostras apresentam uma microestrutura com tamanhos e formatos de grãos heterogêneos. Deduzimos que essa heterogeneidade de grão ocorreu devido à temperatura de sinterização ter ultrapassado o limite máximo permitido para sinterização dessas cerâmicas. Pode-se observar que as amostras apresentam efeitos de porosidade aparente.

Não foi possível comparar os resultados com a literatura, pois publicações referentes ao composto $Gd_2Ru_2O_7$ são focados em estudos magnéticos, deixando de apresentar a caracterização estrutural desse composto.

Portanto, como pode ser visto, os resultados das amostras pertencentes ao Grupo 1 não foram de boa qualidade. Por isso, de agora em diante o estudo será conduzido nos resultados dos Grupos 2 e 3.

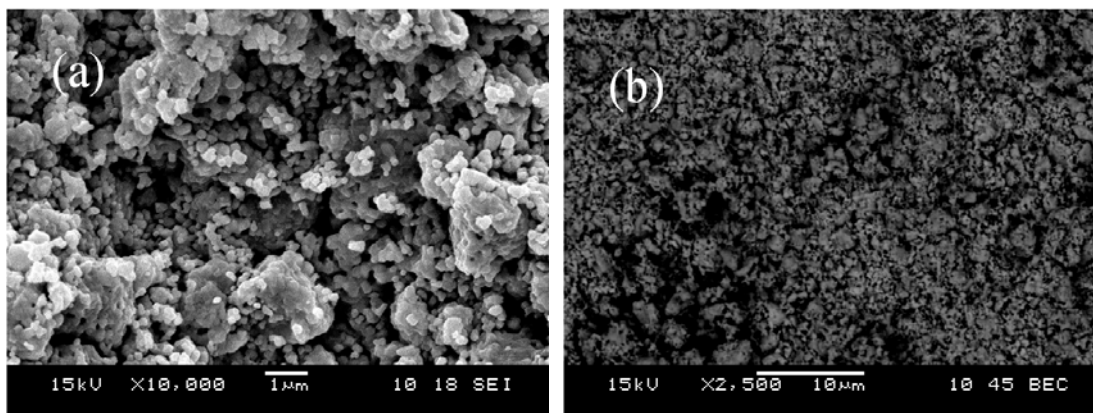


Figura 4.3 Micrografias de superfícies de fratura da amostra $Gd_2Ru_2O_7$ do Grupo 1. (a) elétrons secundários e (b) elétrons retro-espalhados.

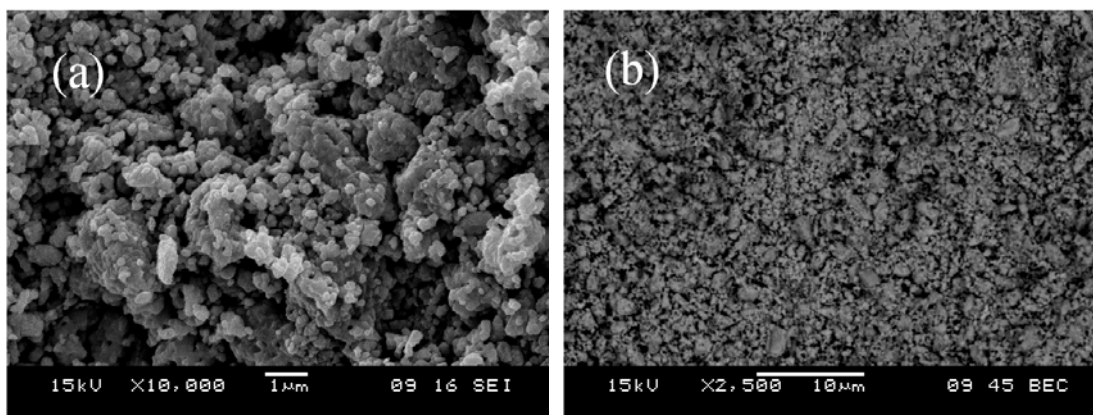


Figura 4.4 Micrografias de superfícies de fratura da amostra $Gd_{1.8}Ho_{0.2}Ru_2O_7$ do Grupo 1. (a) elétrons secundários e (b) elétrons retro-espalhados.

4.2 Caracterização por Difração de Raios X e Refinamento de Rietveld

Na Figura 4.5, estão apresentados os difratogramas de raios X dos pirocloros $Gd_2Ru_2O_7$, $Gd_{1.9}Ho_{0.1}Ru_2O_7$ e $Gd_{1.8}Ho_{0.2}Ru_2O_7$ pertencentes ao Grupo 2. Foram introduzidas modificações no procedimento proposto por Gurgul *et al.*[38], uma vez que seguindo esse processo não foram obtidas amostras de boa qualidade, como mostrado na seção 4.1.

Os difratogramas são melhores que os do Grupo 1, com uma visível diminuição de fases

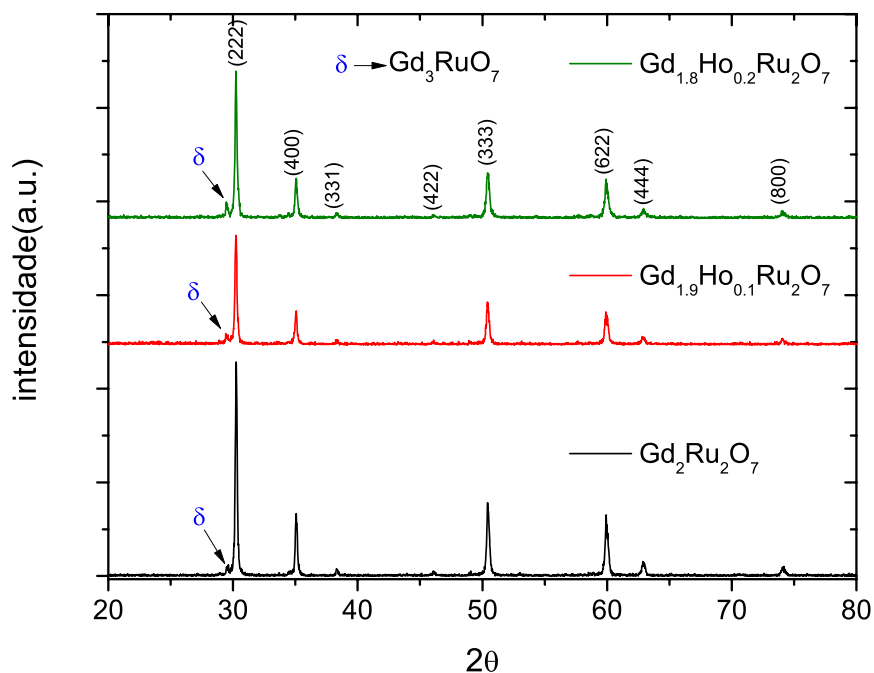


Figura 4.5 Difratomogramas de raios X para amostras do Grupo 2.

secundárias, apresentando, assim, um difratograma mais limpo.

Para este Grupo 2 foi realizado o refinamento de Rietveld utilizando o programa Powder Cell, para análise das fases existentes. Embora os difratogramas estejam mais limpos, a fase Gd_3RuO_7 (δ) ainda persiste na estrutura, como indicado na Figura 4.5, ou seja, a fase pirocloro foi obtida pelo método de reação de estado sólido, não totalmente livre de impurezas. Nota-se que a fase secundária aumenta à medida que a porcentagem de hólmio aumenta, sendo evidenciado pela intensidade do pico indicado no difratograma e pela porcentagem de fase secundária estimada pelo programa Powder Cell. O programa indicou a presença de aproximadamente 4,1%, 8,0% e 8,7% da fase secundária Gd_3RuO_7 para as amostras $Gd_2Ru_2O_7$, $Gd_{1,9}Ho_{0,1}Ru_2O_7$ e $Gd_{1,8}Ho_{0,2}Ru_2O_7$, respectivamente. Isto sugere possíveis perdas de estequiometria devido à volatilização de reagentes em altas temperaturas.

A ocorrência da fase Gd_3RuO_7 mostra que as condições empregadas no tratamento térmico

não foram as mais adequadas para a síntese monofásica do pirocloro. Portanto, foi necessária a realização de outra série de amostras para otimização da síntese de preparação.

As Figuras 4.6, 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10 apresentam, respectivamente, uma sequência de difratogramas obtidos na evolução da estrutura pirocloro das amostras $Gd_2Ru_2O_7$, $Gd_{1.9}Ho_{0.1}Ru_2O_7$, $Gd_{1.8}Ho_{0.2}Ru_2O_7$, $GdHoRu_2O_7$ e $Ho_2Ru_2O_7$, pertencentes ao Grupo 3. Com a técnica de caracterização por difração de raios X também foi possível acompanhar o processo de formação do composto durante sua preparação, até a obtenção de amostras de elevada pureza, como indicado nos difratogramas.

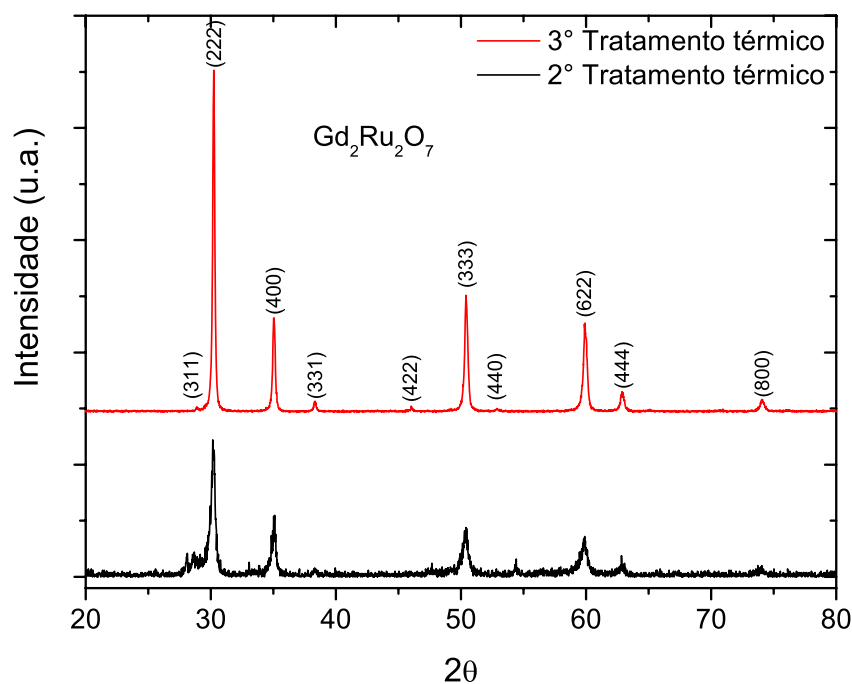


Figura 4.6 Evolução dos difratogramas de raios X para a formação do composto com estrutura pirocloro da amostra $Gd_2Ru_2O_7$ do Grupo 3. O 2º tratamento é feito a 850°C por 24 horas e o 3º tratamento é feito a 1100°C por 24 horas.

O 1º tratamento térmico é para remoção completa do ácido nítrico, contendo apenas os óxidos misturados. No 2º tratamento térmico, o difratograma corresponde à mistura dos reagentes

e início da formação de picos relativos às reflexões de planos da estrutura pirocloro. Os outros tratamentos térmicos são para formação completa da estrutura pirocloro. Pode-se observar a evolução da fase $Gd_2Ru_2O_7$, começando com um difratograma com impurezas que diminuem em quantidade à medida que os tratamentos térmicos são realizados. Portanto, os picos tornam-se mais finos e intensos mostrando o aumento da cristalinidade do material.

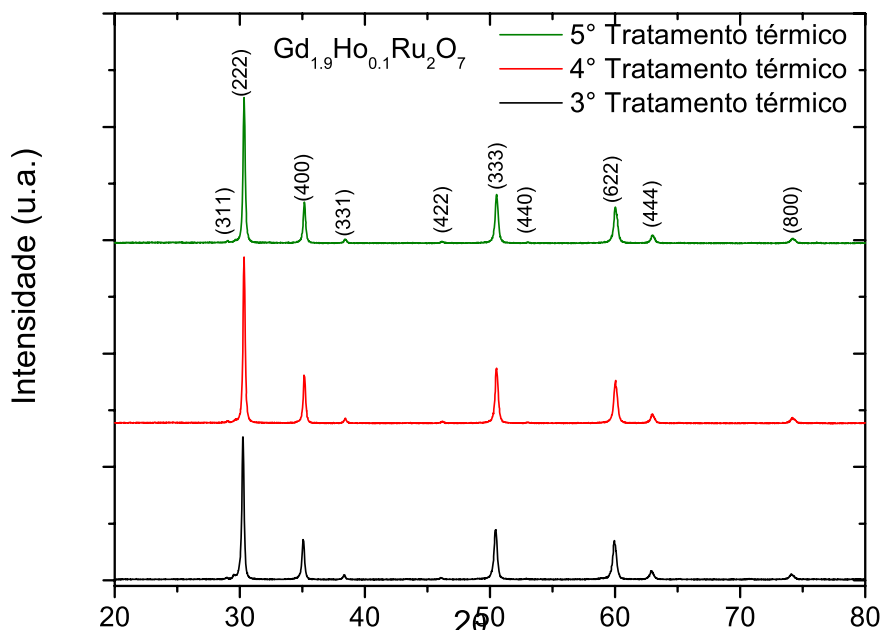


Figura 4.7 Evolução dos difratogramas de raios X para a formação do composto com estrutura pirocloro da amostra $Gd_{1.9}Ho_{0.1}Ru_2O_7$ do Grupo 3. O 3º tratamento é feito a 1100°C por 24 horas, 4º tratamento é feito a 850°C por 24 horas e o 5º tratamento é feito a 850°C por 24 horas.

Nota-se que uma homogeneização dos óxidos precursores bem feita e temperaturas mais baixas no início do tratamento auxiliam na formação completa da estrutura pirocloro, ficando evidente que pequenas mudanças nas condições de preparo das amostras influenciam altamente o resultado final. Estas amostras apresentaram um difratograma típico da fase pirocloro sem a presença de picos que possam ser atribuídos a outras fases, devido à adição de óxido de

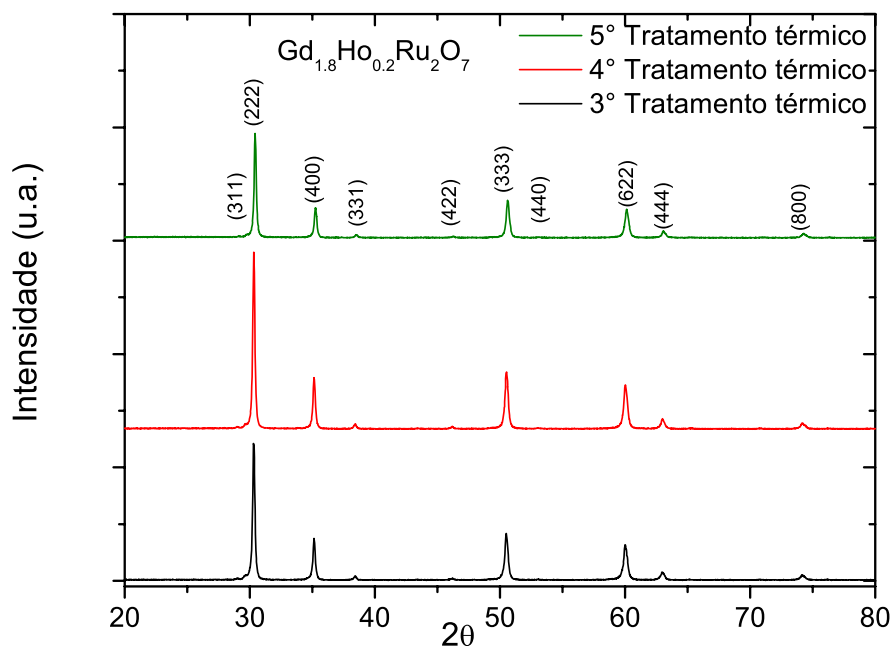


Figura 4.8 Evolução dos difratogramas de raios X para a formação do composto com estrutura pirocloro da amostra $Gd_{1.8}Ho_{0.2}Ru_2O_7$ do Grupo 3. O 3° tratamento é feito a $1100^\circ C$ por 24 horas, 4° tratamento é feito a $850^\circ C$ por 24 horas e o 5° tratamento é feito a $850^\circ C$ por 24 horas.

hólmio (Ho_2O_3) às cerâmicas. Estes resultados mostraram que as estruturas das amostras não se alteraram, ou seja, mantiveram a estrutura típica $A_2B_2O_7$ quando se adicionou o Ho_2O_3 .

Os resultados obtidos das amostras pertencentes ao Grupo 3 são satisfatórios, portanto pode-se afirmar que foi conseguida a síntese destes novos materiais.

Nas Figuras 4.11, 4.12, 4.13, 4.14 e 4.15 são mostrados o difratograma de raios X e a análise Rietveld para as amostras pertencentes ao Grupo 3, ou seja, $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$, com $x = 0,0, 0,1, 0,2, 1,0$ e $2,0$, respectivamente. O programa utilizado para a análise destas amostras foi GSAS. Os refinamentos mostraram-se de boa qualidade, visto que a variação do "goodness of fit" (χ^2), índice que auxilia no julgamento da qualidade do refinamento, variou apenas entre $\chi^2 = 1,391$ a $\chi^2 = 2,642$. De acordo com os resultados da Figura 4.11, as amostras revelaram a

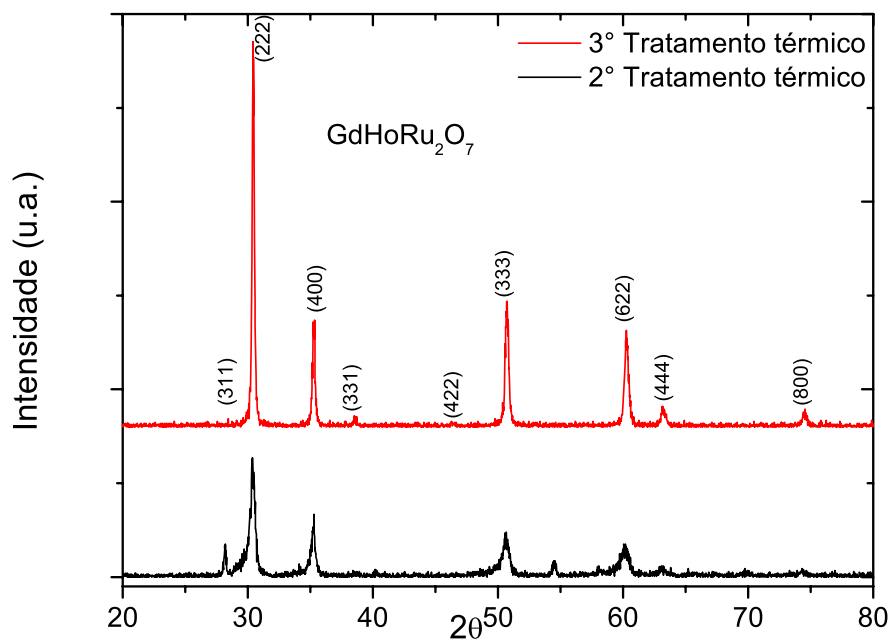


Figura 4.9 Evolução dos difratogramas de raios X para a formação do composto com estrutura pirocloro da amostra $GdHoRu_2O_7$ do Grupo 3. O 2º tratamento é feito a 850°C por 24 horas e o 3º tratamento é feito a 1100°C por 24 horas.

cristalização da fase (majoritária) $Gd_2Ru_2O_7$, sem qualquer fração da fase impura.

Pelo refinamento Rietveld também foi possível analisar dados cristalográficos, tais como os parâmetros de rede do material. A análise dos parâmetros da célula unitária revela que os resultados encontrados no refinamento para as amostras $Gd_2Ru_2O_7$ e $Ho_2Ru_2O_7$ estão coerentes com aqueles citados na literatura [37], como indicado na Tabela 4.1. Para os compostos com $x = 0,1$, $0,2$ e $1,0$, os parâmetros medidos são razoáveis pelo fato do raio iônico do hólmio ser menor que o do gadolínio.

Nota-se que quanto maior é a adição de hólmio, menor é o parâmetro de rede de célula unitária do pirocloro (veja a Tabela 4.1). Vamos interpretar isso em função dos raios iônicos do gadolínio e do hólmio [13]. O raio iônico do Gd^{3+} é maior que o Ho^{3+} (Tabela 4.2).

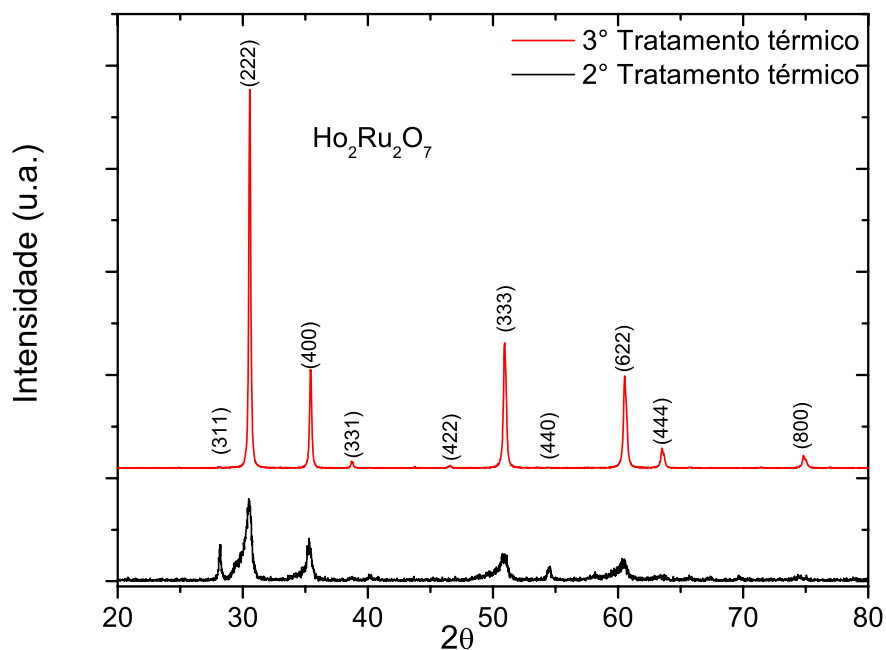


Figura 4.10 Evolução dos difratogramas de raios X para a formação do composto com estrutura pirocloro da amostra $\text{Ho}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ do Grupo 3. O 2º tratamento é feito a 850°C por 24 horas e o 3º tratamento é feito a 1100°C por 24 horas.

Composto	Simetria	Parâmetros ($\text{\AA}$)	Parâmetros da literatura ($\text{\AA}$)
$\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$	Cúbica	$a=10,2371$	$a=10,2357$ [37]
$\text{Gd}_{1.9}\text{Ho}_{0.1}\text{Ru}_2\text{O}_7$	Cúbica	$a=10,2352$	-
$\text{Gd}_{1.8}\text{Ho}_{0.2}\text{Ru}_2\text{O}_7$	Cúbica	$a=10,2297$	-
$\text{GdHoRu}_2\text{O}_7$	Cúbica	$a=10,1945$	-
$\text{Ho}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$	Cúbica	$a=10,1489$	$a=10,1468$ [37]

Tabela 4.1 Parâmetros obtidos por análise de Rietveld para as amostras do Grupo 3.

Assim, quando o hólmio é adicionado, passa a substituir o gadolínio. Com isso, a célula unitária diminui. No caso de soluções sólidas, ocorre com frequência que a célula unitária sofra

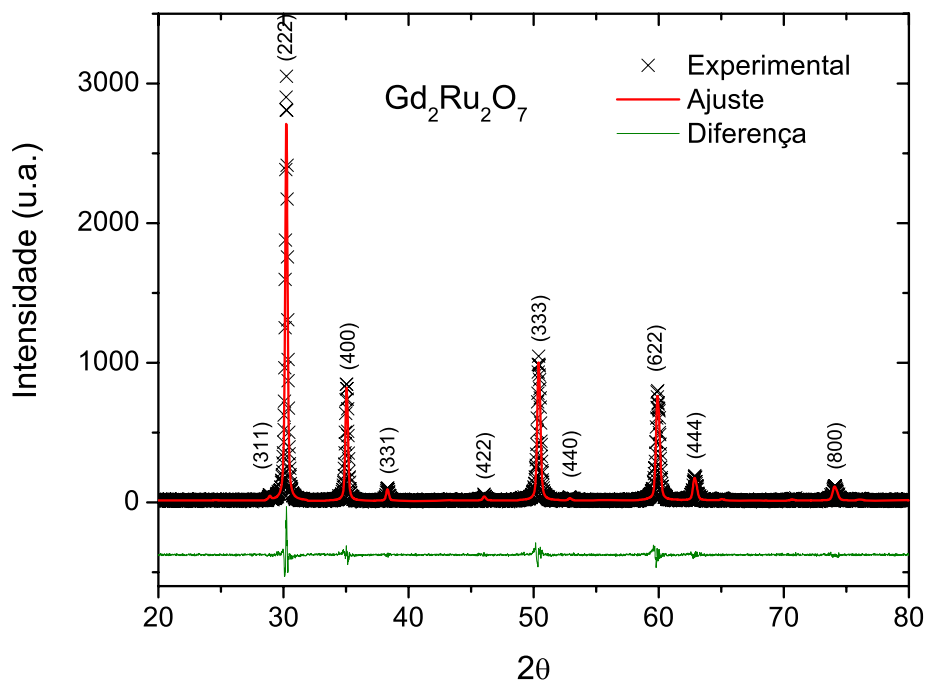


Figura 4.11 Análise Rietveld (linha vermelha) para a amostra $Gd_2Ru_2O_7$ do Grupo 3. A linha verde mostra a diferença entre os dados experimentais e seus respectivos ajustes, obtidos a partir da análise Rietveld.

Íons	Número de coordenação	Raio iônico (Å)
Gd^{3+}	8	1.053
Ho^{3+}	8	1,015
Ru^{4+}	6	0.620

Tabela 4.2 Raios iônicos para os cátions coordenados octaetricamente [13].

uma contração ou uma expansão com a mudança de composição. Essa variação do tamanho da célula unitária com íons substituídos por outros, muitas vezes obedece a uma relação linear, conhecida como lei de Vegard [51].

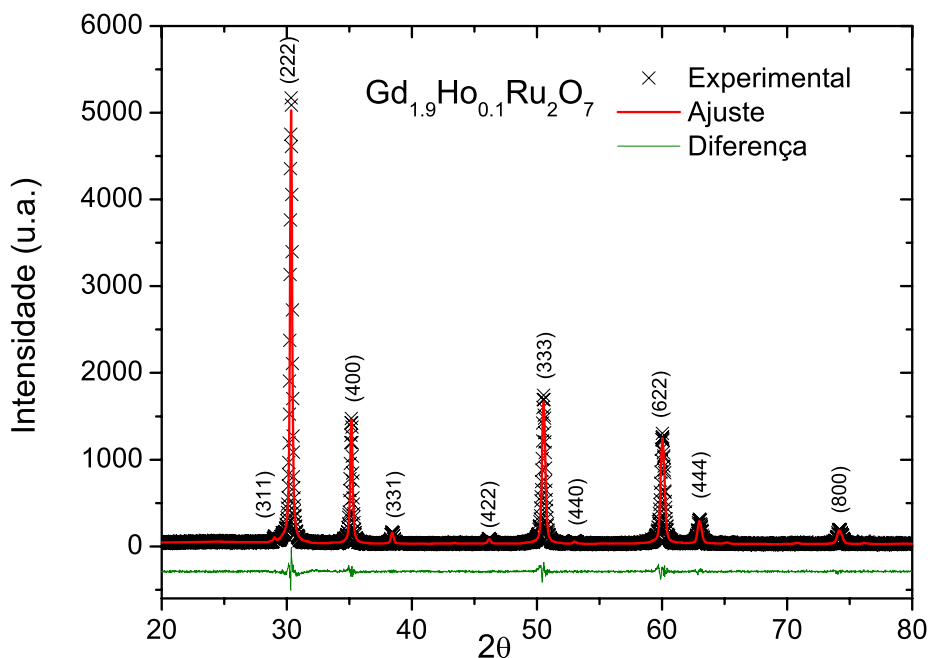


Figura 4.12 Análise Rietveld (linha vermelha) para a amostra $Gd_{1.9}Ho_{0.1}Ru_2O_7$ do Grupo 3. A linha verde mostra a diferença entre os dados experimentais e seus respectivos ajustes, obtidos a partir da análise Rietveld. Há cerca de 1,4% de Gd_3RuO_7 detectado pelo refinamento Rietveld na posição $2\theta = 29,5^\circ$.

A lei de Vegard é uma generalização que se aplica a soluções sólidas formadas por substituição ou distribuição aleatória de íons. Assume-se implicitamente que as mudanças nos parâmetros da célula unitária com a composição são regidas unicamente pelo tamanho relativo dos átomos ou íons que atuam no mecanismo de solução sólida, por exemplo, os íons que substituem uns aos outros em um simples mecanismo de substituição [52]. Na Figura 4.16 apresentamos a dependência do parâmetro de rede das amostras $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$ com a fração de hólmio, os quais estão em excelente concordância com lei de Vegard.

Pode-se então concluir que Ho^{3+} substituiu Gd^{3+} nos mesmos sítios da rede ocupados por estes. Isto concorda com resultados já publicados com base em estrutura pirocloro com outros

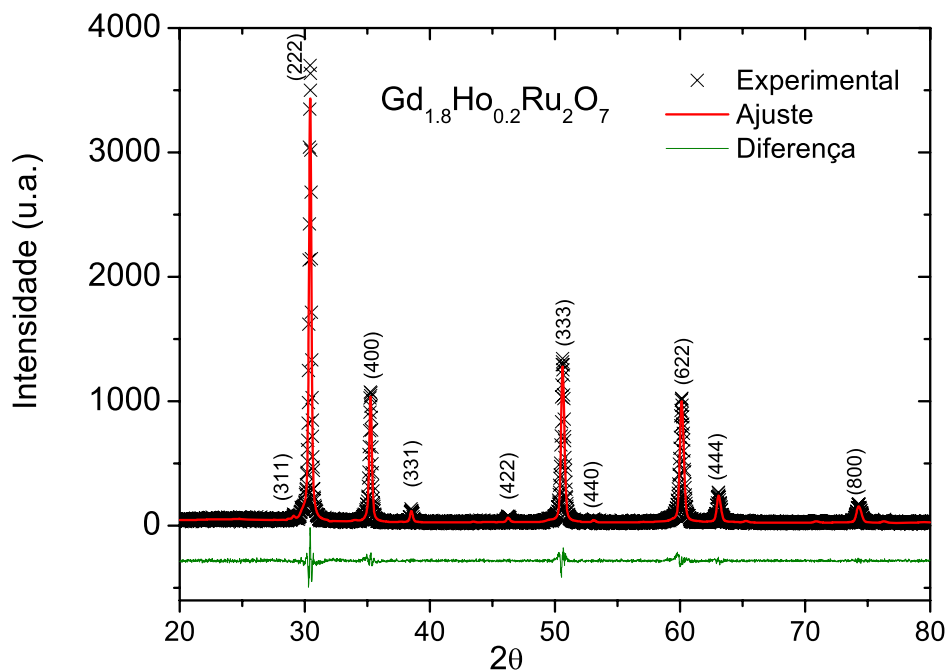


Figura 4.13 Análise Rietveld (linha vermelha) para a amostra $Gd_{1.8}Ho_{0.2}Ru_2O_7$ do Grupo 3. A linha verde mostra a diferença entre os dados experimentais e seus respectivos ajustes, obtidos a partir da análise Rietveld. Há cerca de 3,0% de Gd_3RuO_7 detectado pelo refinamento Rietveld na posição $2\theta = 29,5^\circ$.

cátions [53, 54, 55].

Na Tabela 4.3, são mostrados os parâmetros indicativos para um bom refinamento de Rietveld para as amostras do Grupo 3. Os resultados confirmam a boa qualidade dos ajustes realizados e a confiabilidade dos resultados, onde os valores para R_p e R_{wp} para bons resultados devem estar entre 2% e 20%, o χ^2 deve estar próximo de 1,0 ao final do refinamento e finalmente o R_F^2 deve estar em torno de 5%.

De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 4.1 e 4.3, as amostras revelaram a cristalização da fase $Gd_2Ru_2O_7$, com simetria cúbica Fd-3m (mesma dos pirocloros ternários), com uma pequena fração da impureza Gd_3RuO_7 na amostra $Gd_{1.9}Ho_{0.1}Ru_2O_7$ e na amostra

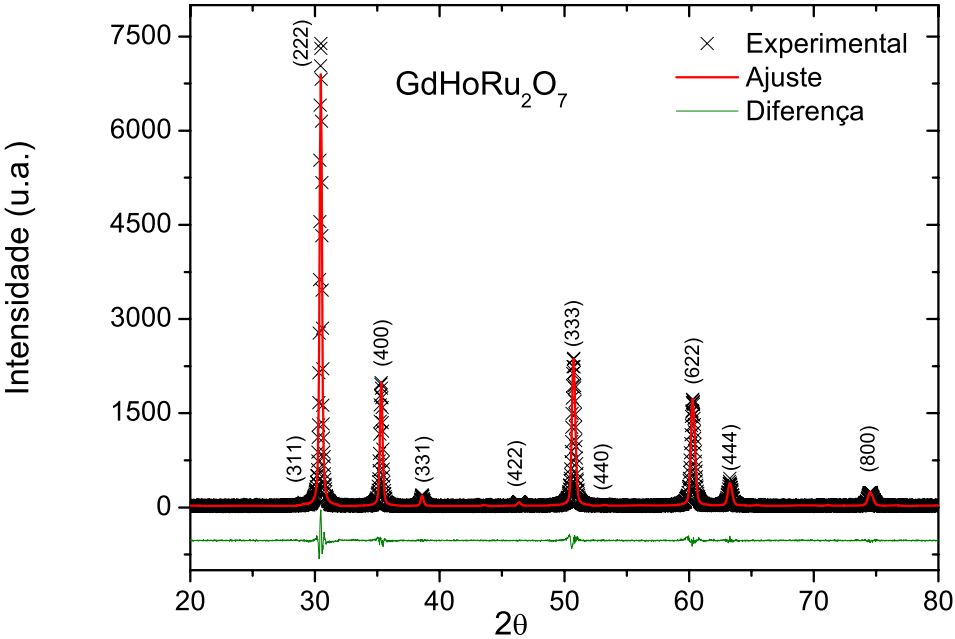


Figura 4.14 Análise Rietveld (linha vermelha) para a amostra $GdHoRu_2O_7$ do Grupo 3. A linha verde mostra a diferença entre os dados experimentais e seus respectivos ajustes, obtidos a partir da análise Rietveld.

$Gd_{1.8}Ho_{0.2}Ru_2O_7$ pertencentes ao Grupo 3.

Composto	R_p	R_{wp}	χ^2	R_F^2	Fração de Impureza
$Gd_2Ru_2O_7$	0,1227	0,1778	1,478	0,0491	0,0%
$Gd_{1.9}Ho_{0.1}Ru_2O_7$	0,0853	0,1233	1,391	0,0366	1,4% de Gd_3RuO_7
$Gd_{1.8}Ho_{0.2}Ru_2O_7$	0,1008	0,1384	1,441	0,0577	3,0% de Gd_3RuO_7
$GdHoRu_2O_7$	0,0798	0,1211	1,569	0,0162	0,0%
$Ho_2Ru_2O_7$	0,0754	0,1233	2,642	0,0210	0,0%

Tabela 4.3 Indicadores dos refinamentos de Rietveld para as amostras do Grupo 3.

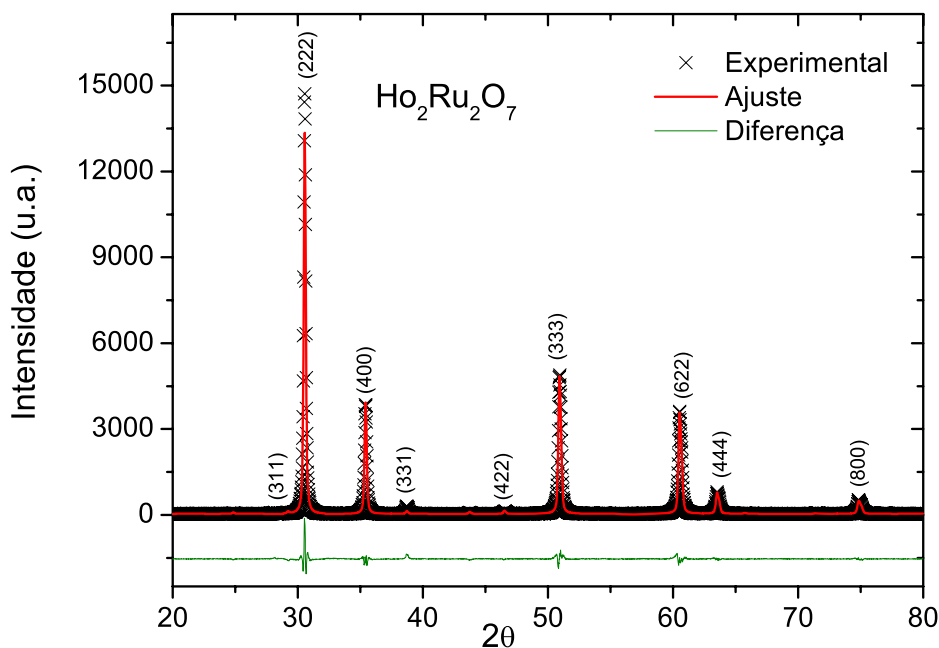


Figura 4.15 Análise Rietveld (linha vermelha) para a amostra $\text{Ho}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ do Grupo 3. A linha verde mostra a diferença entre os dados experimentais e seus respectivos ajustes, obtidos a partir da análise Rietveld.

Na Figura 4.17, está apresentado o resultado da análise de Rietveld da amostra Gd_3RuO_7 . A rota de preparação e o tratamento térmico ao qual foi submetida a amostra foi descrito na seção 3.1.3. Achemos interessante reproduzir este composto devido a sua presença em todas as amostras pertencentes ao Grupo 1 e Grupo 2, bem como em algumas amostras pertencentes ao Grupo 3. No capítulo 5, iremos observar como essa fase secundária influencia nas medidas magnéticas de nossas amostras e perceber a sua importância no escopo desse trabalho.

A caracterização da amostra revela a cristalização da fase (majoritária) Gd_3RuO_7 , com 7,6% de Gd_2O_3 não reagido na estrutura. Esse excesso de Gd_2O_3 provavelmente é devido a volatilização do RuO_2 , que provocou um desequilíbrio na estequiometria do sistema.

O refinamento da amostra Gd_3RuO_7 mostrou-se de boa qualidade, visto que, os parâmetros

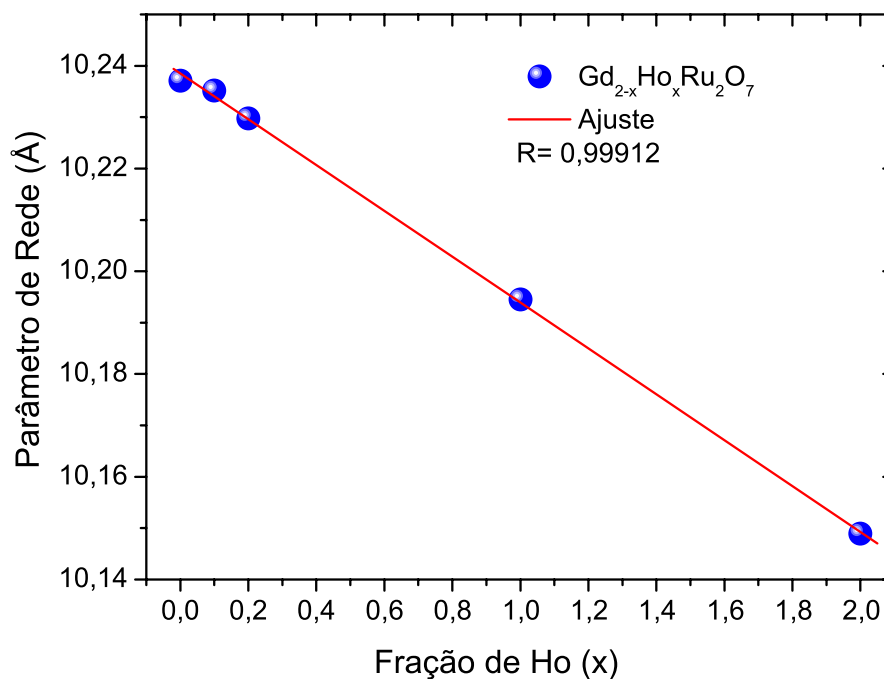


Figura 4.16 Parâmetros de rede de $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$ em função da fração do Ho e ajuste linear para os dados experimentais. Para amostras pertencentes ao Grupo 3.

que auxiliam no julgamento da qualidade do refinamento estão em concordância com valores aceitos na literatura. Seus valores estão apresentados na Tabela 4.4.

Composto	R_p	R_{wp}	χ^2	RF^2	Fração de Impureza
Gd_3RuO_7	0,1299	0,1774	1,297	0,0757	7,6% de Gd_2O_3

Tabela 4.4 Indicadores do refinamento de Rietveld para a amostra Gd_3RuO_7 .

Os valores dos parâmetros de rede do Gd_3RuO_7 encontrados pelo refinamento de Rietveld, estão listados na Tabela 4.5.

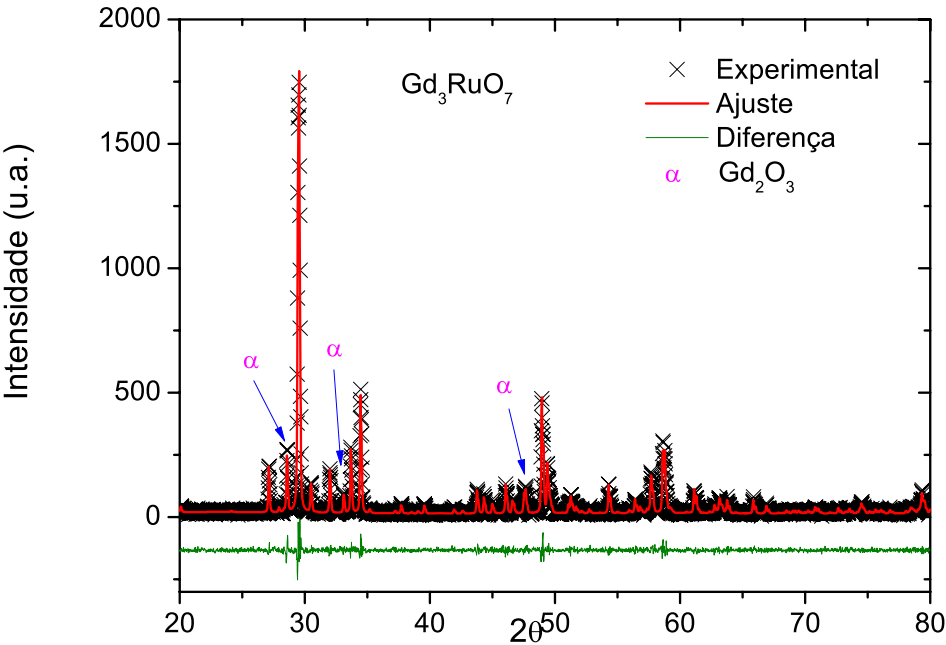


Figura 4.17 Análise Rietveld (linha vermelha) para a amostra Gd_3RuO_7 . A linha verde mostra a diferença entre os dados experimentais e seus respectivos ajustes, obtidos a partir da análise Rietveld.

Composto	Simetria	Parâmetros (Å)
Gd_3RuO_7	Ortorrômico	a=10,6374
		b=7,3401
		c=7,3753

Tabela 4.5 Parâmetros obtidos por análise de Rietveld para a amostra Gd_3RuO_7 .

4.3 Análise microestrutural

As micrografias obtidas a partir de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das superfícies de fratura das amostras estão ilustradas nas Figuras 4.18, 4.19, 4.20, 4.21, 4.22, 4.23, 4.24. Analisamos as amostras utilizando dois métodos: microscopia com elétrons secundários (SEI) e microscopia com elétrons retro-espalhados (BEC). Ao utilizar elétrons secundários estamos colhendo informações da superfície da amostra mostrando porosidade, tamanho de grão, e em geral, a disposição dos aglomerados dentro da estrutura, enquanto que os elétrons retro-espalhados nos oferece uma maior nitidez das amostras, informando as diferentes fases presentes.

As micrografias com elétrons secundários da Figura 4.18 são para as amostras pertencentes ao Grupo 2. O tratamento térmico ao qual foram submetidas as amostras foi descrito na seção 3.1.2.

De forma geral, todas as amostras apresentaram uma morfologia similar, com aglomerados que são constituídos por grãos menores que $\sim 1\mu\text{m}$. O tratamento térmico desses materiais a 1050°C não proporcionou o crescimento dos grãos. Isso pode ter sido causado pelo tempo de patamar ¹ ser reduzido, limitando seu crescimento. Há indícios de que se tratam de amostras porosas, o que provavelmente prejudicou a densificação das mesmas.

As micrografias de MEV das cerâmicas $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$ pertencente ao Grupo 3, com $x = 0,0, 0,1, 0,2, 1,0$ e $2,0$ são mostradas nas Figuras 4.19, 4.20, 4.21, 4.22 e 4.23, respectivamente. Na Figura 4.19 (a, b) são mostradas micrografias com elétrons secundários, enquanto que na Figura 4.19 (c) tem-se micrografia com elétrons retro-espalhados. Nas Figuras 4.20-4.23, são mostradas apenas micrografias com elétrons secundários. O tratamento térmico ao qual foram submetidas as amostras foi descrito na seção 3.1.3.

Analisando a superfície de fratura da Figura 4.19 (a, b), as micrografias utilizando elétrons secundários apresentaram uma uniformidade no tamanho e formato de grãos, com indícios de porosidade e uma superfície de aspecto homogêneo e não densificada. Ao ser analisada a

¹Tempo de patamar é o tempo de permanência da amostra no forno a partir do momento em que a temperatura estabiliza.

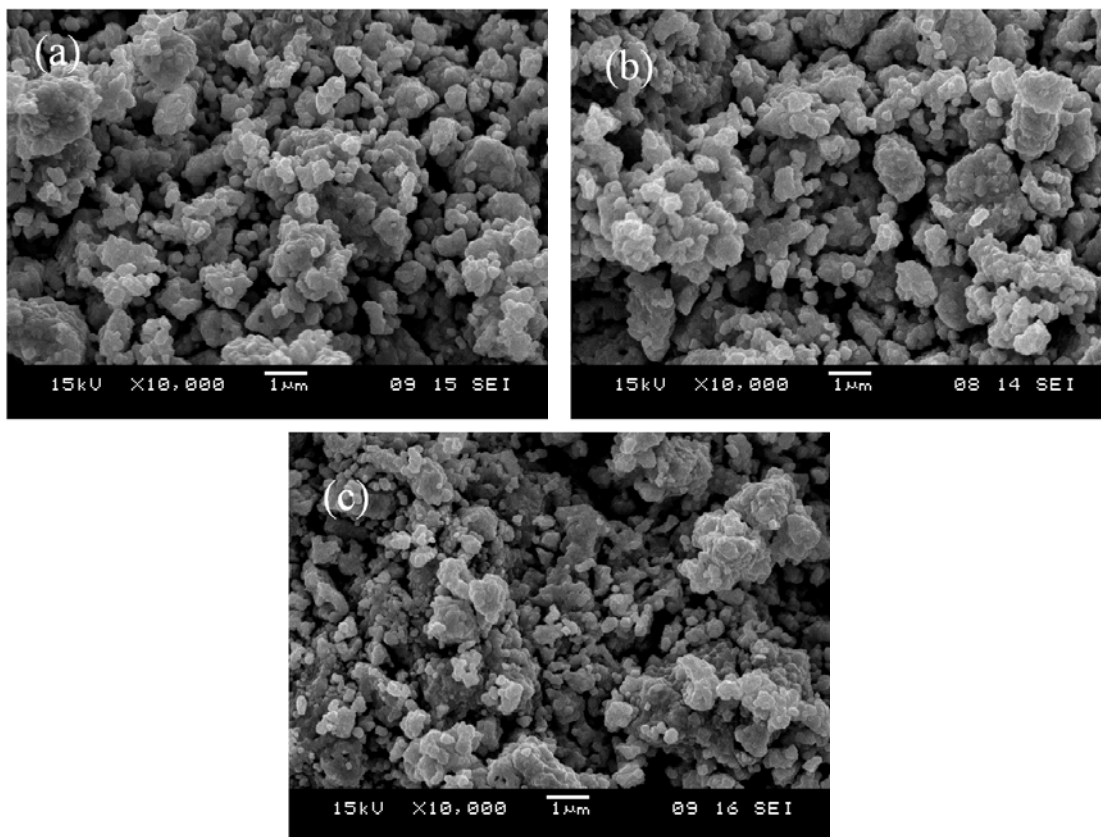


Figura 4.18 Micrografias obtidas por MEV com elétrons secundários de superfícies de fratura das amostras do Grupo 2, (a) $Gd_2Ru_2O_7$, (b) $Gd_{1.9}Ho_{0.1}Ru_2O_7$ e (c) $Gd_{1.8}Ho_{0.2}Ru_2O_7$.

imagem por elétrons retro-espalhados (Figura 4.19 (c)), foi observado que, no geral, não há contraste de composição relevantes dentro da amostra, evidenciando a formação de fase única.

As micrografias das amostras $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$ com $x = 0,1$, $0,2$, $1,0$ e $2,0$, apresentadas nas Figuras 4.20, 4.21, 4.22 e 4.23, respectivamente, não apresentaram diferenças notáveis no tamanho dos grãos quando comparadas à amostra $Gd_2Ru_2O_7$. As imagens BEC desses amostras também foram analisadas e os resultados foram os mesmos da amostra de referência $Gd_2Ru_2O_7$, por isso não apresentaremos aqui nessa dissertação.

As micrografias obtidas das amostras são das superfícies de fratura e elas apresentaram microestrutura global bastante similares. Em todas as micrografias das amostras pertencentes ao Grupo 3, pode ser observado que elas apresentam aglomerados constituídos por grãos submi-

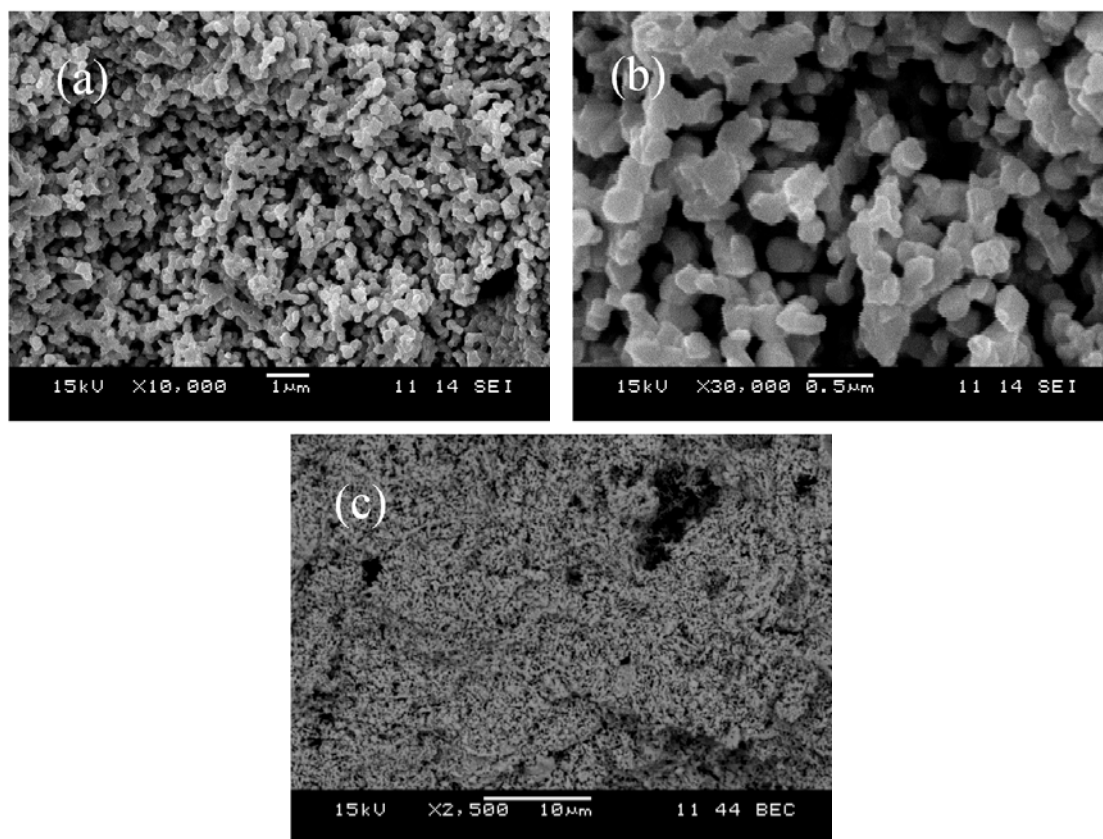


Figura 4.19 Micrografias de superfícies de fratura da amostra $Gd_2Ru_2O_7$ do Grupo 3. (a) e (b) elétrons secundários, e (c) elétrons retro-espalhados.

crométricos, onde são compactados de forma uniforme; embora não tenham ainda se unido o suficiente para criar uma amostra com boa conectividade entre eles. Pode-se afirmar que não ocorrem alterações significativas na morfologia dos compostos pirocloro, apesar de aumentar o teor de hólmio na estrutura, vemos que o tamanho do grão não varia da modo tão acentuado entre uma composição e outra.

As micrografias revelam uma microestrutura mais homogênea em relação aos tamanhos e distribuição de grãos para amostras do Grupo 3, se comparadas com as amostras do Grupo 2. A sinterização desses materiais, desta vez a 1100°C, também não proporcionou o crescimento dos grãos, portanto as amostras também não densificaram. A explicação é a mesma dada para o Grupo 2, ou seja, provavelmente o tempo de patamar reduzido limitou o crescimento dos grãos.

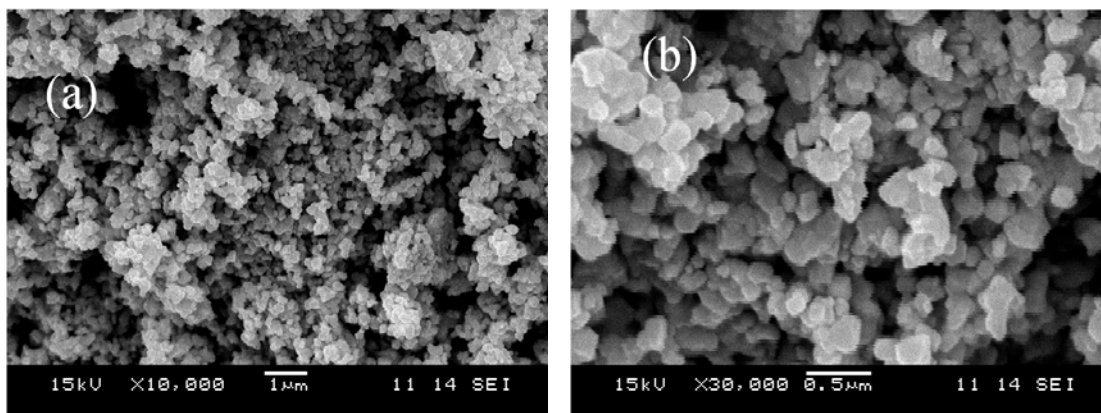


Figura 4.20 Micrografias com elétrons secundários de superfícies de fratura da amostra $Gd_{1.9}Ho_{0.1}Ru_2O_7$ do Grupo 3.

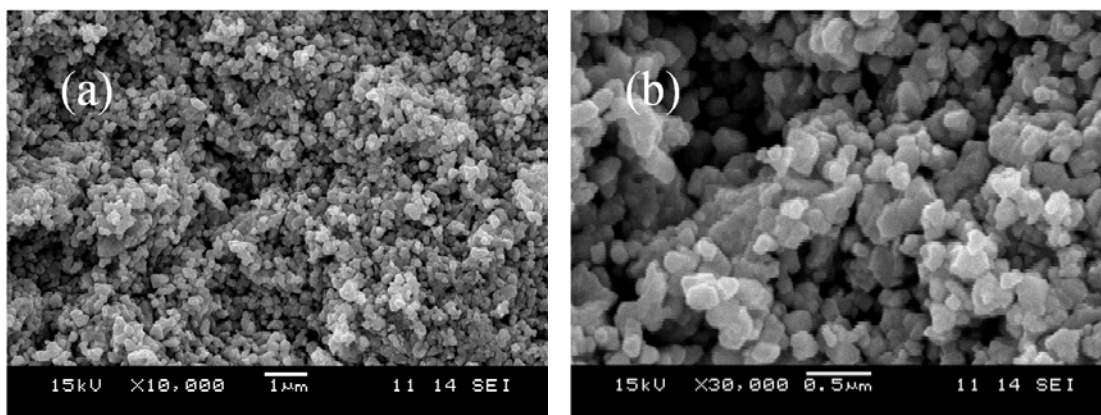


Figura 4.21 Micrografias com elétrons secundários de superfícies de fratura da amostra $Gd_{1.8}Ho_{0.2}Ru_2O_7$ do Grupo 3.

As micrografias de MEV da cerâmica Gd_3RuO_7 são mostradas na Figuras 4.24. Ao analisar as micrografias, observamos que a amostra apresenta morfologia com grãos arredondados levemente unidos e com maior formação dos típicos "pescoços", evidenciando o início da sinterização do material. O tamanho do grão varia de submicrométricos até da ordem de microns (entre $1\ \mu m$ e $3\ \mu m$).

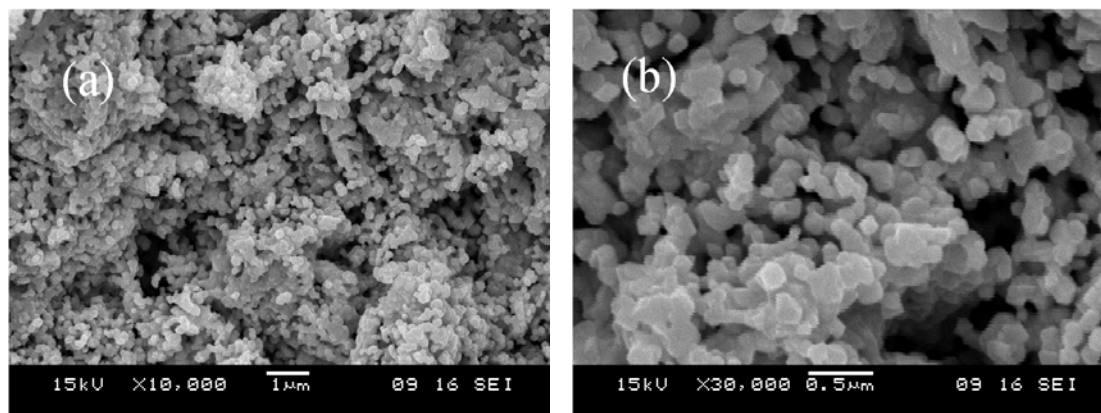


Figura 4.22 Micrografias com elétrons secundários de superfícies de fratura da amostra $GdHoRu_2O_7$ do Grupo 3.

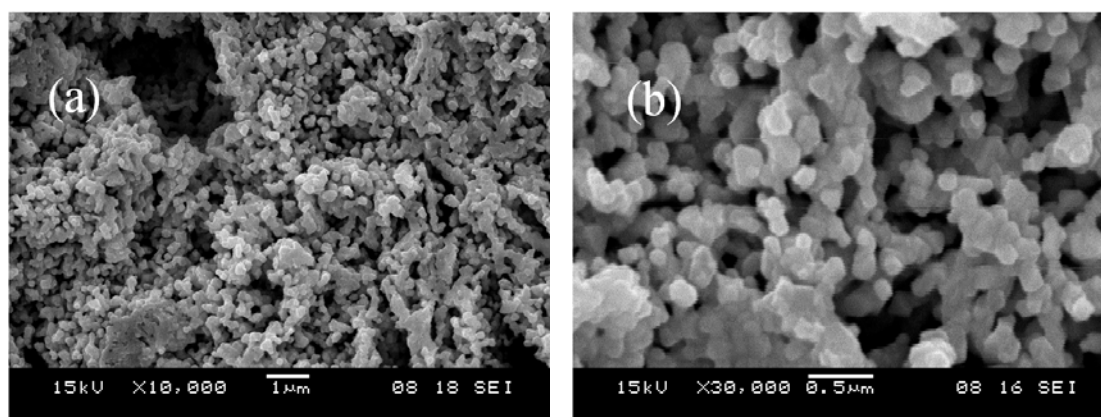


Figura 4.23 Micrografias com elétrons secundários de superfícies de fratura da amostra $Ho_2Ru_2O_7$ do Grupo 3.

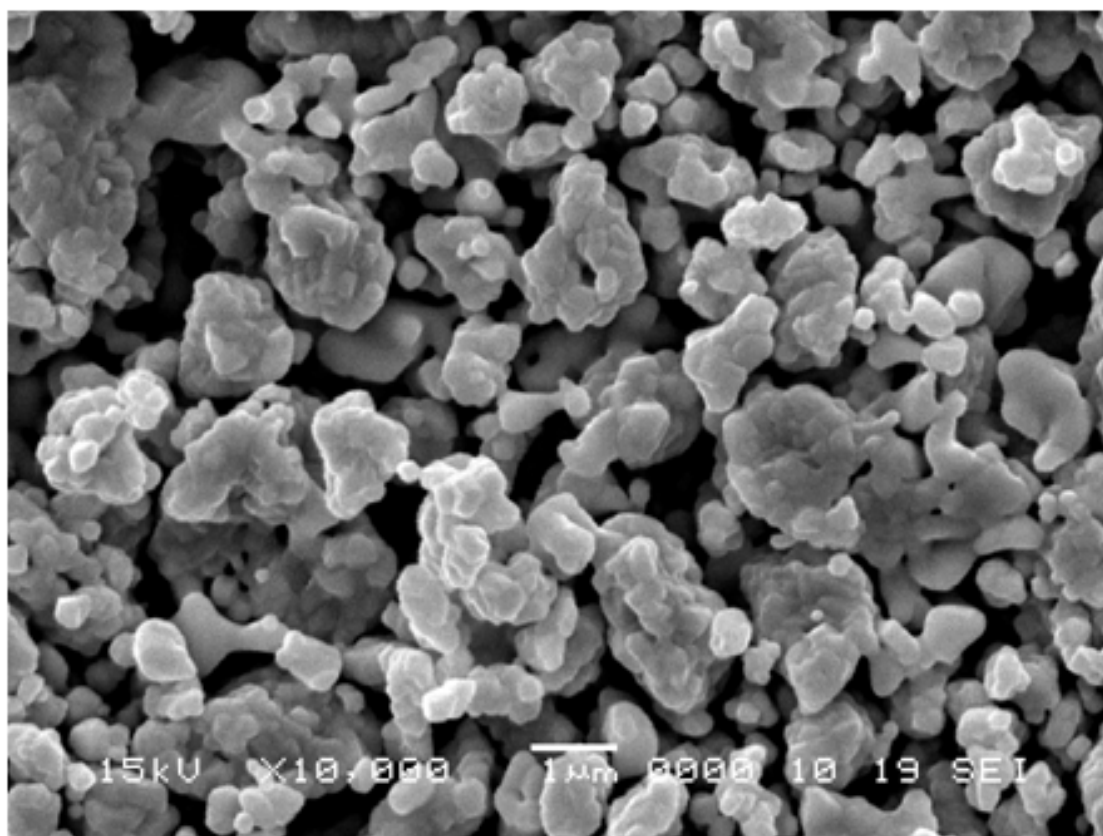


Figura 4.24 Micrografias com elétrons secundários de superfícies de fratura da amostra Gd_3RuO_7 do Grupo 3.

Estudo das propriedades magnéticas

Neste capítulo faremos, inicialmente, uma abordagem dos principais conceitos necessários para descrever os resultados magnéticos obtidos neste trabalho. Em seguida, apresentaremos e discutiremos os resultados da caracterização magnética dos compostos $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$, com $x = 0,0, 0,1, 0,2$ e $2,0$. A caracterização magnética foi feita através de medidas de magnetização dc em função da temperatura usando as sequências FC (do inglês-*Field Cooling*) e ZFC (do inglês-*Zero Field Cooling*) com as amostras em forma de pó, utilizando campos magnéticos aplicados de 50 Oe, 100 Oe e 1000 Oe.

5.1 Abordagem teórica dos resultados

Os compostos com estrutura pirocloro tipo $A_2B_2O_7$ possuem octaedros, onde os elementos que ocupam o sítio B encontram-se no centro e os oxigênios nos vértices como ligantes (ver Figura 2.3). A força de atração entre o íon magnético central e os ligantes do complexo é considerada como sendo de natureza puramente eletrostática [56]. Devido aos íons ligantes serem carregados, o íon central é submetido a um campo elétrico intenso e não uniforme. Esse campo elétrico entre os íons vizinhos é chamado de campo cristalino e é de grande importância para determinar o comportamento de íons magnéticos.

Na Figura 5.1 são mostrados os diagramas dos níveis de energia dos orbitais d num campo esférico e num campo octaédrico. Para um íon livre, os orbitais d do metal têm a mesma energia (isto é, são degenerados). Porém, quando os íons formam complexos, os ligantes removem o caráter degenerado desses orbitais, ou seja, esses orbitais passam a ter energias diferentes. Essas alterações nos níveis de energia do material são conhecidas como desdobramento dos orbitais d no campo cristalino [56]. Os níveis são desdobrados com dois orbitais degenerados

(e_g), que tem energia maior que outros três orbitais degenerados (t_{2g}). Ao invés de tomar como referência o nível energético de um átomo metálico isolado, toma-se como sendo o zero de energia a média ponderada desses dois conjuntos de orbitais perturbados, ou seja, o baricentro do sistema. A diferença de energia entre os dois conjuntos de orbitais d é representada pelos símbolos Δ_0 . Assim, os orbitais e_g têm uma energia equivalente a $+0,6\Delta_0$ acima da média de energia, e os orbitais t_{2g} possuem uma energia igual a $-0,4\Delta_0$ abaixo da média. O desdobramento do campo cristalino é determinado pela força do campo ligante, que segue uma série espectroquímica determinada experimentalmente. Ligantes de campo fraco provocarão um pequeno desdobramento do campo cristalino, enquanto que ligantes de campo forte levarão a um grande desdobramento deste campo [51].

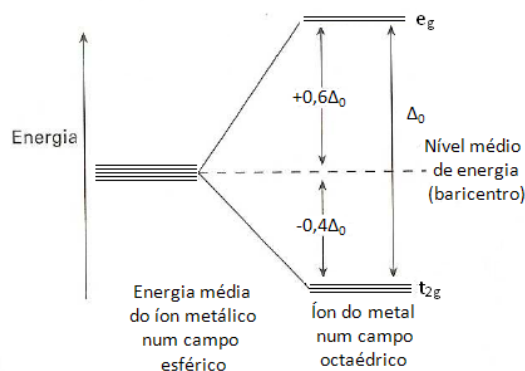


Figura 5.1 Diagrama dos níveis de energia dos orbitais d num campo octaédrico.

No caso dos íons terras raras trivalentes os elétrons da camada $4f$ sofrem uma forte blindagem pelos elétrons das camadas externas $5s$ e $5p$, por estar na parte interna do átomo. Esta blindagem faz com que os íons terras raras não sintam significativamente a influência do campo cristalino presente no interior das estruturas nos quais estão inseridos, enquanto que os elétrons da camada $3d$ e $4d$ dos metais de transição estão na parte externa do átomo e diretamente expostos ao campo cristalino. Nesse trabalho utilizamos o metal de transição rutênio, que possui configuração eletrônica $[\text{Kr}]4d^75s^1$ com a camada $4d$ incompleta, e os terras raras gadolínio e hólmio, cujas configurações eletrônicas são $[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$ e $[\text{Xe}]4f^{11}6s^2$, respectivamente; ambos possuem a camada $4f$ incompleta. Portanto, é esperado que a quebra da degenerescência

dos níveis $4d$ do rutênio, mas não dos níveis $4f$ dos terras raras.

Todas as amostras aqui estudadas apresentaram comportamento paramagnético em altas temperaturas. Usualmente o paramagnetismo ocorre somente em materiais em que átomos, ou moléculas individuais, têm momento magnético permanente [57], com subcamadas parcialmente cheias e elétrons não emparelhados [58]. Segundo a teoria quântica do paramagnetismo [59], o momento magnético de um átomo ou íon no espaço livre é dado por:

$$\mu = \gamma \hbar J = -g \mu_B J, \quad (5.1)$$

onde o momento angular total $\hbar J$ é a soma dos momentos angulares orbital ($\hbar L$) e de spin ($\hbar S$). A constante γ é a razão entre o momento magnético e o momento angular, chamada de razão giromagnética. Para sistemas de um elétron isolado, o fator g é, em geral, arredondado para 2. Para um átomo isolado, o fator g é dado pela equação de Landé:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (5.2)$$

O magnéton de Bohr μ_B é definido no SI como:

$$\mu_B = \frac{e \hbar}{2m}, \quad (5.3)$$

e a susceptibilidade resultante por unidade de mol em um material paramagnético pode ser expressa por:

$$\chi = \frac{M}{B} \cong \frac{N_A J(J+1) g^2 \mu_B^2}{3 K_B T} = \frac{N_A \mu_{eff}^2 \mu_B^2}{3 K_B T} = \frac{C}{T}, \quad (5.4)$$

esta é chamada lei de Curie, onde N_A é o número de Avogadro, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, C é a constante de Curie e μ_{eff} é chamado de número efetivo de magnetons de Bohr, que é definido por:

$$\mu_{eff} = g[J(J+1)]^{1/2}, \quad (5.5)$$

esta equação 5.5 é para um sistema de um átomo ou elétron isolado. Para o nosso caso em que a estrutura é formada por mais de dois átomos magnéticos, o μ_{eff} é definido por uma soma vetorial dos momentos efetivos de cada átomo no sistema [60]. Para a amostra $Gd_2Ru_2O_7$, é definido como:

$$\mu_{eff} = (2 \mu_{Gd}^2 + 2 \mu_{Ru}^2)^{1/2}. \quad (5.6)$$

A Equação 5.4 também fornece uma expressão para o momento magnético efetivo μ_{eff} , dada por:

$$\mu_{eff} = \left(\frac{3k_B C}{N_A \mu_B^2} \right)^{1/2}. \quad (5.7)$$

Quando os materiais apresentam transições em baixas temperaturas a lei de Curie é modificada e o comportamento observado é do tipo Curie-Weiss, definido por:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}; \quad (5.8)$$

onde θ é a constante de Weiss para ordenamentos antiferromagnéticos, como é o caso de nossas amostras.

Com a Equação 5.7 podemos calcular o momento magnético experimental (μ_{exp}), sendo para isso necessário se obter apenas a constante de Curie. A constante de Curie pode ser calculada a partir de um ajuste aos pontos experimentais no gráfico de χ em função de T .

Para calcular o momento magnético das amostras, usamos a regra de Hund para determinar a configuração do estado fundamental e encontrar os valores de S , L , J , e usamos a equação de Landé para calcular o valor de g correspondente. Esses valores bem como o valor do momento magnético efetivo para cada átomo isolado é mostrado na Tabela 5.1.

Na estrutura pirocloro $Gd_2Ru_2O_7$, o rutênio possui uma posição com simetria octaédrica com relação aos íons vizinhos (Ver Figura 2.3), no caso, os átomos de oxigênio, estando em seu estado de baixo spin para $S = 1$. Portanto, os elétrons emparelham-se ocupando os níveis t_{2g} , de energia mais baixa, apresentando um *quenching* do momento angular L devido à simetria ($L \simeq 0$) [57]. Dessa forma o momento magnético do rutênio é quase inteiramente devido ao

Íons	Configuração	S	L	J	g	μ_{eff}
Gd^{3+}	$[Xe]4f^7$	7/2	0	7/2	2	7,94
Ho^{3+}	$[Xe]4f^{10}$	2	6	8	1,25	10,60
Ru^{4+}	$[Kr]4d^4$	1	0	1	2	2,83

Tabela 5.1 Valores Calculados para os números quânticos, o fator g e os momentos magnéticos efetivos para configurações dos íons Gd^{3+} , Ho^{3+} e Ru^{4+} .

spin dos elétrons. Para um ligante de campo forte será energeticamente favorável os elétrons emparelharem no nível t_{2g} e formem um complexo de baixo spin, ao invés de elétrons ocuparem o nível superior e_g formando um complexo de alto spin. Na Figura 5.2 mostramos o comportamento para campos de ligantes fracos(a) e para campos de ligantes fortes (b).

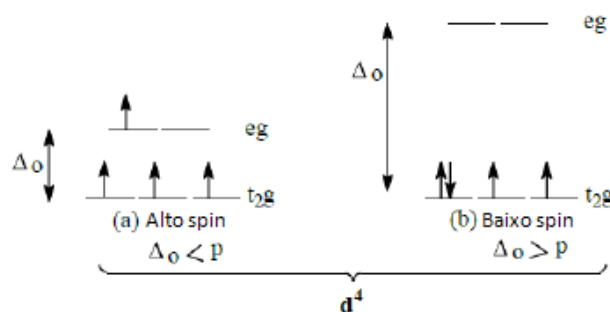


Figura 5.2 Desdobramento dos níveis de energia do orbital d do rutênio devido a um campo cristalino octaédrico. a) Arranjo d^4 de alto spin (campo ligante fraco); b) Arranjo d^4 de baixo spin (campo ligante forte).

5.2 Carcaterização magnética: $Gd_2Ru_2O_7$

Com o objetivo de medir a contribuição dos íons Gd^{3+} , Ru^{4+} e Ho^{3+} nos pirocloros com estruturas $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$, foram realizadas medidas de magnetização dc em função da temperatura. Os resultados aqui mostrados estão na forma de susceptibilidade dc , calculada como:

$$\chi_{dc} = \frac{M}{H}. \quad (5.9)$$

5.2.1 $Gd_2Ru_2O_7$ pertencente ao Grupo 2

As Figuras 5.3 e 5.4 mostram os resultados de susceptibilidade dc em função da temperatura para amostra $Gd_2Ru_2O_7$ pertencente ao Grupo 2, com diferentes campos aplicados, iguais a 100 Oe e 1000 Oe, respectivamente.

Na Figura 5.3 é observado um comportamento paramagnético no intervalo de 35 K a 300 K. Na ampliação observam-se duas transições; em $T \simeq 15$ K, a susceptibilidade passa a ser irreversível e em $T \simeq 10$ K há uma mudança no comportamento de $\chi(T)$.

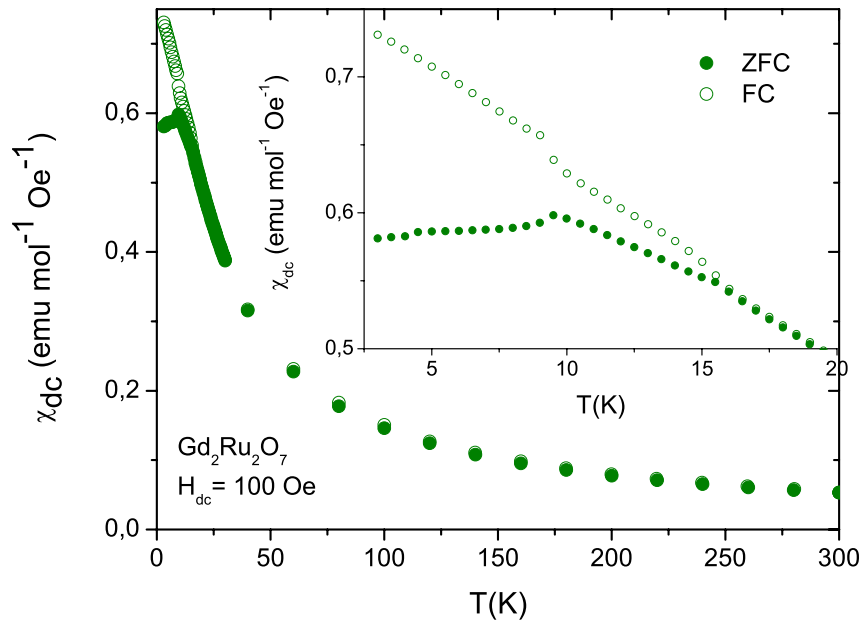


Figura 5.3 Curva da susceptibilidade magnética dc da amostra $Gd_2Ru_2O_7$ pertencente ao Grupo 2, com campo aplicado de 100 Oe. Na ampliação é mostrada em detalhe a dependência de χ_{dc} com a temperatura em um alcance de $2,5K \leq T \leq 20K$.

Na Figura 5.4 também é observado um comportamento paramagnético no intervalo de 35

K a 300 K. Porém, não é observada irreversibilidade em $T \simeq 15 K$, como pode ser visto na ampliação. No entanto, ainda podemos notar mudanças na inclinação da curva da susceptibilidade quando o campo aplicado é de 1000 Oe.

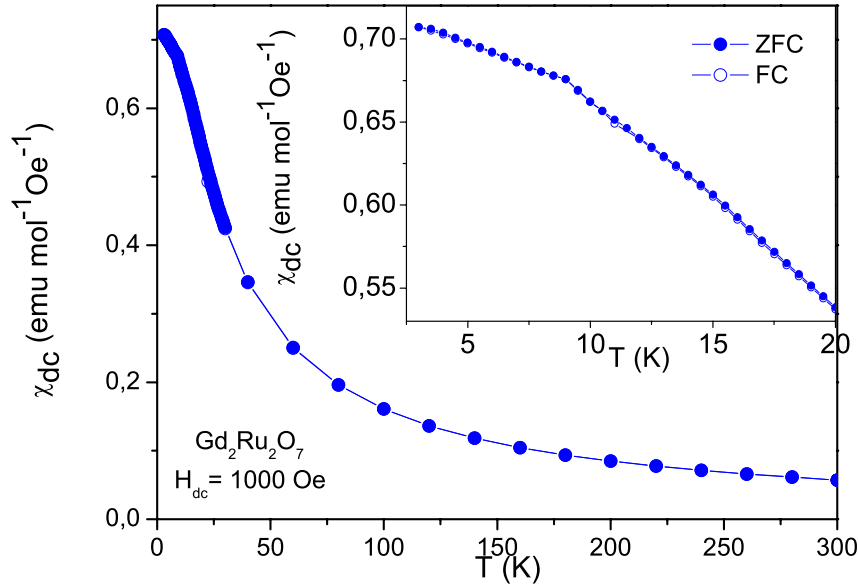


Figura 5.4 Curva da susceptibilidade magnética dc da amostra $Gd_2Ru_2O_7$ pertencente ao Grupo 2, com campo aplicado de 1000 Oe. Na ampliação é mostrada em detalhe a dependência de χ_{dc} com a temperatura em um alcance de $2,5K \leq T \leq 20K$.

Na Figura 5.5 mostramos a curva de $\chi_{(T)}^{-1}$, juntamente com o ajuste dos dados experimentais para o caso ZFC. A constante de Curie e a constante de Weiss estimados do ajuste com campo de 1000 Oe são: $C = 17,87 \text{ emuK Oe}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ e $\theta = -11,24 K$, respectivamente. O valor de θ negativo indica que a amostra apresenta um ordenamento antiferromagnético.

5.2.2 Gd_3RuO_7

Na Figura 5.6 é mostrada a dependência da susceptibilidade magnética para o Gd_3RuO_7 em função da temperatura; o campo magnético aplicado foi de 1000 Oe. Como já mencionado

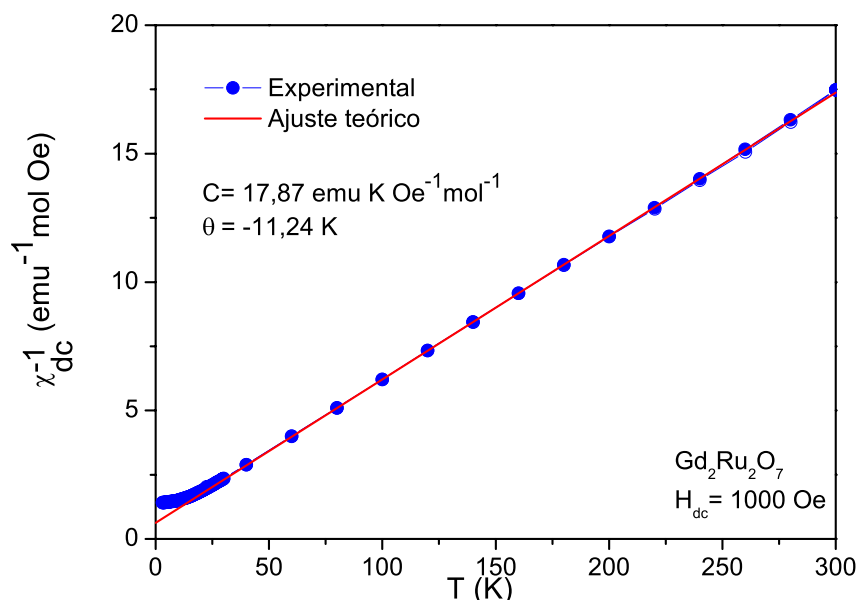


Figura 5.5 Curva do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura, para a amostra $Gd_2Ru_2O_7$ pertencente ao Grupo 2, com campo aplicado de 1000 Oe. A linha vermelha representa o ajuste utilizando a lei de Curie-Weiss.

no capítulo 4, foi interessante reproduzir este composto devido a sua presença em todas as amostras pertencentes ao Grupo 1 e Grupo 2, bem como em algumas amostras pertencentes ao Grupo 3. Ao analisar o gráfico, percebemos que a amostra apresenta duas mudanças na curva de susceptibilidade, sugerindo duas transições sucessivas nas temperaturas de ~ 15 K e ~ 10 K, temperaturas que estão indicadas com setas na ampliação da Figura 5.6. Uma provável transição antiferromagnética ocorre em ~ 15 K, o que está consistente com os resultados já reportados anteriormente por Handara *et al.* [45] e Bontchev *et al.* [61]. Na faixa de temperatura acima de 15 K até 300 K, a susceptibilidade pode ser ajustada pela lei de Curie-Weiss. As constantes de Curie e Weiss foram $C = 25,65 \text{ emu KOe}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ e $\theta = -6,9$ K, respectivamente. Em altas temperaturas, o momento magnético efetivo experimental, calculado a partir da constante de Curie, apresenta um valor de $14,32 \mu_B$. Este valor é bem próximo do valor teórico calculado que é de $14,28 \mu_B$, para contribuição de ambos os sítios magnéticos.

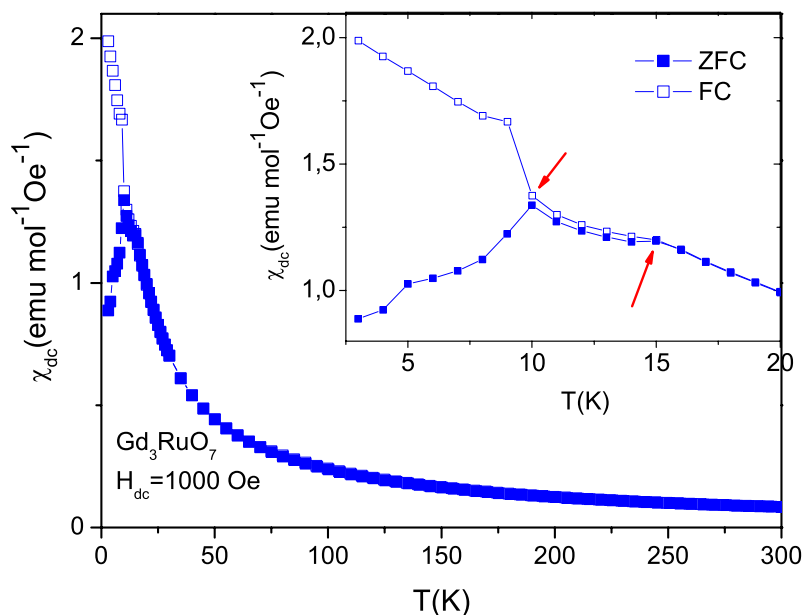


Figura 5.6 Curva da susceptibilidade magnética dc da amostra Gd_3RuO_7 , com campo aplicado de 1000 Oe. Na ampliação é mostrado em detalhe a dependência da temperatura em um alcance de $2,5 K \leq T \leq 20 K$.

Segundo Bontchev *et al.* [61], a transição em $\sim 15 K$ é devido ao ordenamento dos momentos do *Ru*, como observado em La_3RuO_7 [62], em que a transição é atribuída ao *Ru* uma vez que o lantânio é um íon não magnético. A segunda transição em $\sim 10 K$, Bontchev *et al.* relaciona ao ordenamento dos momentos do *Gd*. Embora, não tenham sido realizadas medidas que pudessem confirmar esses resultados.

Ao observar as medidas magnéticas da amostra $Gd_2Ru_2O_7$ pertencente ao Grupo 2, representada na Figura 5.3 e comparando com a medida de Gd_3RuO_7 , representada na Figura 5.6, percebemos que nas curvas de susceptibilidade, ambas as amostras possuem um comportamento semelhante. Devido a essa similaridade nos resultados magnéticos, concluímos que a fase secundária (Gd_3RuO_7), mesmo que em pouca quantidade, influencia nos resultados das medidas magnéticas do composto. Por essa razão foi necessária a preparação de amostras que não possuíssem fases secundárias. As amostras do Grupo 3 foram as que apresentaram

nenhuma ou menor quantidade de fases secundárias. É esperado que este novo material não possua nenhuma influência, quanto à resposta magnética, do Gd_3RuO_7 .

5.2.3 $Gd_2Ru_2O_7$ pertencente ao Grupo 3

Nas Figuras 5.7 e 5.8 apresentamos os resultados da susceptibilidade dc em função da temperatura, para diferentes campos aplicados; 50 Oe e 1000 Oe, para a amostra $Gd_2Ru_2O_7$ pertencente ao Grupo 3. Quando aplicamos um campo de 50 Oe (Figura 5.7), observamos que as curvas exibem irreversibilidade em baixas temperaturas ($T \sim 15K$) e isso pode ser melhor observado na ampliação do gráfico, onde é mostrado com detalhe o trecho entre 2,5 K e 20 K.

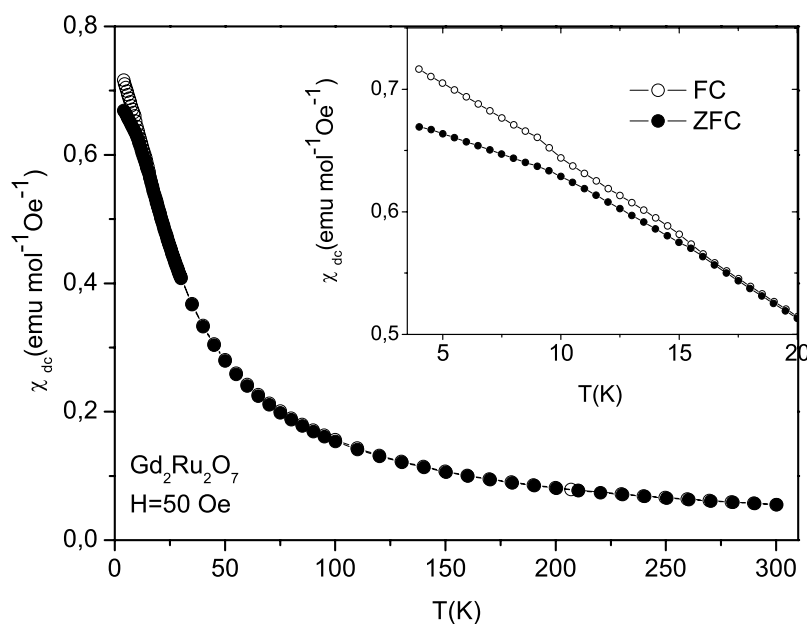


Figura 5.7 Curva da susceptibilidade magnética dc da amostra $Gd_2Ru_2O_7$ pertencente ao Grupo 3, com campo aplicado de 50 Oe. Na ampliação é mostrada em detalhe a dependência da temperatura em uma faixa de temperatura de $2,5K \leq T \leq 20K$.

Porém, essa irreversibilidade não é destruída quando aplicamos campo de 1000 Oe (Figura 5.8). Como foi observado, esse comportamento é diferente para as curvas da amostra $Gd_2Ru_2O_7$

pertencente ao Grupo 2, onde a irreversibilidade é destruída quando aplicamos campo de 1000 Oe (Figura 5.4).

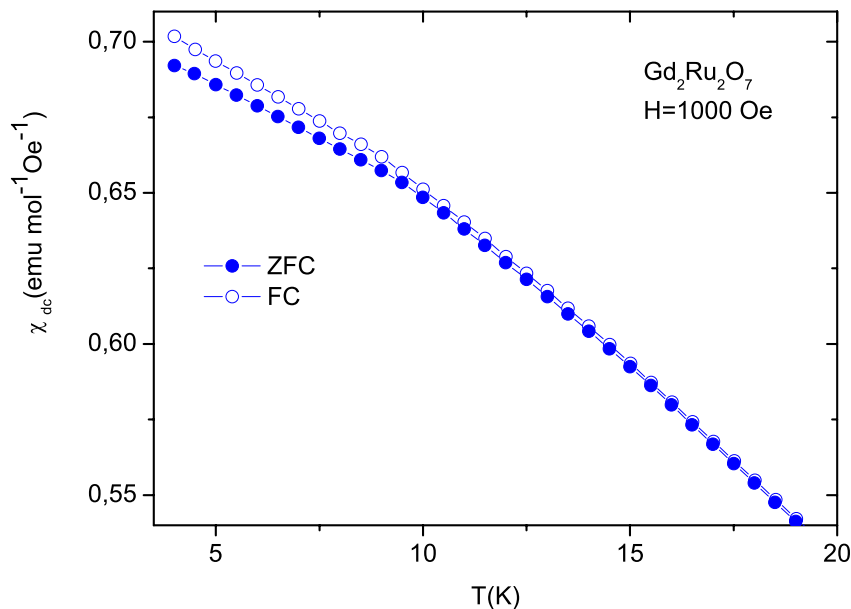


Figura 5.8 Curva da susceptibilidade magnética dc da amostra $Gd_2Ru_2O_7$ pertencente ao Grupo 3, com campo aplicado de 1000 Oe.

Na Figura 5.9 mostramos a curva do inverso da susceptibilidade magnética dc em função da temperatura ($\chi_{(T)}^{-1}$), junto com o ajuste experimental da lei de Curie-Weiss para o caso ZFC. Um ótimo ajuste linear (comportamento paramagnético) foi obtido para temperaturas no intervalo de 35 K à temperatura ambiente (Figura 5.9). Os valores da constante de Curie e a constante de Weiss estimados do ajuste a 1000 Oe são: $C = 17,55 \text{ emuKOe}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ e $\theta = -11,07 \text{ K}$, respectivamente. Estes valores estão em muito boa concordância com resultados da literatura, [38, 39]. Os resultados obtidos dos ajustes para os dois campos, da amostra $Gd_2Ru_2O_7$ pertencente ao Grupo 3 estão resumidos na Tabela 5.2.

Gurgul e colaboradores [38] realizaram medidas de magnetização dc , magnetização remanente (RM) e efeito Mössbauer, e observaram uma transição para estado antiferromagnético

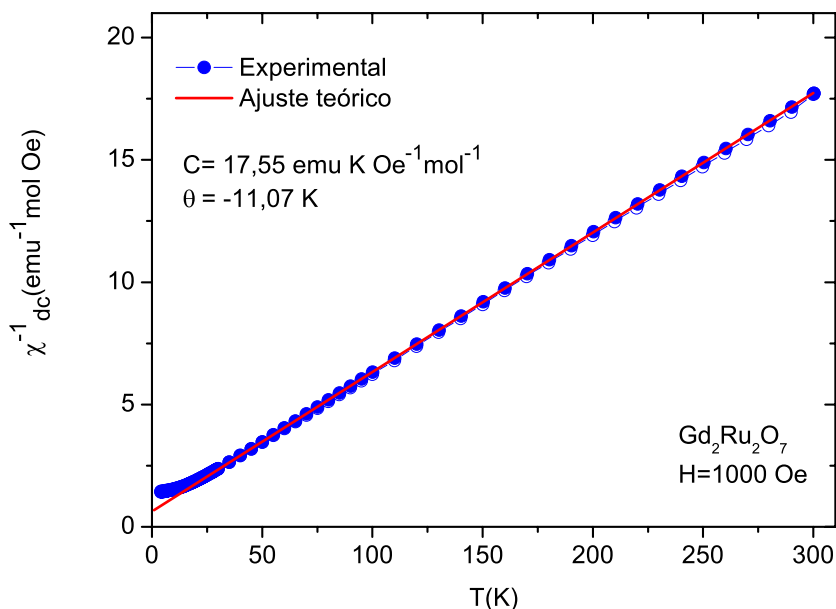


Figura 5.9 Curva do inverso da susceptibilidade magnética dc em função da temperatura, da amostra $Gd_2Ru_2O_7$ pertencente ao Grupo 3, com campo aplicado de 1000 Oe. A linha vermelha representa o ajuste de acordo com a equação de Curie-Weiss.

	Curie-Weiss para o campo de 50 Oe			
	C (emuK/molOe)	θ (K)	$\mu_{eff}(\mu_B)$	$\mu_{exp}(\mu_B)$
$Gd_2Ru_2O_7$	17,15	-11,51	11,92	11,71
	Curie-Weiss para o campo de 1000 Oe			
	C (emuK/molOe)	θ (K)	$\mu_{eff}(\mu_B)$	$\mu_{exp}(\mu_B)$
$Gd_2Ru_2O_7$	17,55	-11,07	11,92	11,84

Tabela 5.2 Resultados de ajustes das curvas do inverso da susceptibilidade para amostra $Gd_2Ru_2O_7$ pertencente ao Grupo 3, medidos com campos de 50 e 1000 Oe.

em $T_N=114$ K, acompanhada por uma pequena divergência entre as curvas FC e ZFC na susceptibilidade. Diferentemente do observado neste trabalho, verificamos transição apenas em temperaturas abaixo de 30 K.

Taira e colaboradores [39] realizaram medidas de magnetização dc , calor específico a campo nulo e entropia na amostra $Gd_2Ru_2O_7$. Os estudos de calor específico confirmam o aparecimento de uma anomalia tipo λ , confirmando a transição em 114 K . Segundo esses autores, essa transição não é observada nas curvas de susceptibilidade magnética em função da temperatura, pelo fato do alto momento magnético dos íons de terras raras inibir o ordenamento magnético dos íons Ru^{4+} . Na temperatura de $\sim 35\text{ K}$, a curva do $\chi_{(T)}^{-1}$ começa a desviar-se do comportamento linear da lei de Curie-Weiss, o que é observado também por Gurgul e colaboradores [38]. Para este último, esse desvio é causado por um congelamento abrupto dos momentos magnéticos do gadolínio.

Semelhantemente a Taira *et al.* [39] e Gurgul *et al.* [38], nossos resultados apresentaram desvio da lei Curie-Weiss em $\sim 35\text{ K}$, confirmado pelo ajuste de Curie-Weiss, representado na Figura 5.9. Nossas medidas não apresentaram transição em 114 K e é observado irreversibilidade a partir de $\sim 15\text{ K}$. Existe também, alguns contraste com os resultados relatados por Taira *et al.* [37], os quais revelam que nenhuma transição magnética é observado por qualquer dos outros pirocloros com rutênio $R_2Ru_2O_7$ ($R = \text{Gd, Yb}$) na faixa de temperatura de 5 K a 300 K . Nossos resultados evidenciam a existência de duas transições magnéticas, como mostrado na Figura 5.7. Porém, as nossas medidas são insuficientes para obtermos uma explicação plausível para os ordenamentos em baixas temperaturas e explicarmos as irreversibilidades.

5.3 Caracterização magnética: $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$, para $x = 0,1, 0,2$ e $2,0$

As medidas de susceptibilidade magnética dc como função da temperatura para as amostras $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$, com $x = 0.1, 0.2$ e 2.0 , são apresentadas nas Figuras 5.10, 5.11, 5.12, 5.13 e 5.14. Nestas figuras podemos observar as curvas de susceptibilidade para os dois valores de campos aplicados: 50 Oe e 1000 Oe . Na ampliação é mostrada em detalhe a curva do inverso da susceptibilidade para o campo de 1000 Oe , juntamente com o ajuste de Curie-Weiss representado por uma linha vermelha. Com o intuito de melhorar a visualização na parte inicial das curvas do χ_{dc}^{-1} , as figuras oferecem uma ampliação das medidas no intervalo de baixas

temperaturas.

Para a amostra $Gd_{1,9}Ho_{0,1}Ru_2O_7$ (Figuras 5.10 e 5.11) é observado um comportamento paramagnético no intervalo de 35 K a 300 K. Em baixas temperaturas ($T < 35$ K) é observado um desvio da lei de Curie-Weiss para ambos os campos aplicados, evidenciado na ampliação para $4\text{ K} \leq T \leq 45\text{ K}$.

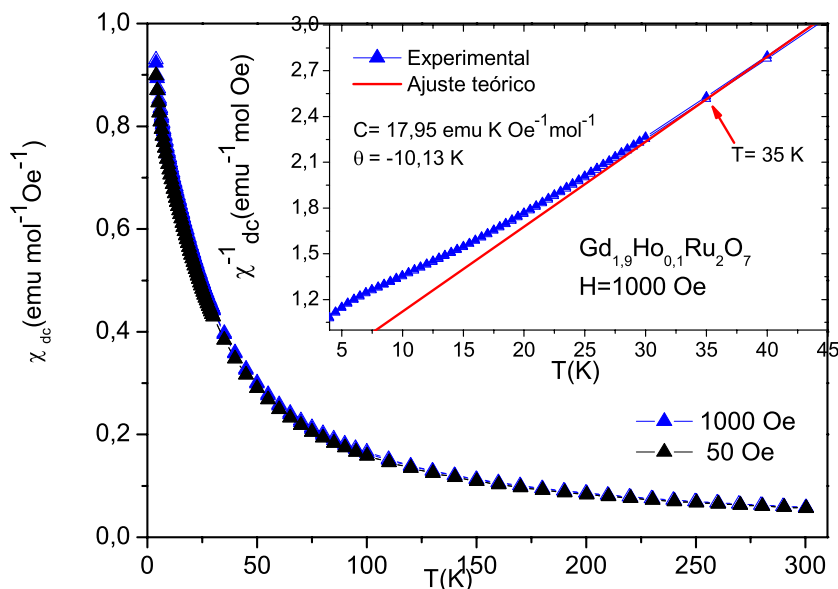


Figura 5.10 Curva da susceptibilidade magnética dc da amostra $Gd_{1,9}Ho_{0,1}Ru_2O_7$ pertencente ao Grupo 3, com campo aplicado de 50 Oe e 1000 Oe. Em destaque está a curva do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura. A linha vermelha representa o ajuste utilizando a lei de Curie-Weiss.

Note que a fração de hólmio introduzida na estrutura é de apenas 5,0% e essa quantidade é suficiente para reduzir pronunciadamente a irreversibilidade em baixas temperaturas, sendo observada apenas com uma ampliação do gráfico no intervalo de 3,5 K a 20 K (Figura 5.11). Porém, o desvio da lei de Curie-Weiss ainda acontece na mesma temperatura. Um ótimo ajuste linear foi obtido para temperaturas acima de 35 K estendido até a temperatura ambiente. Os valores da constante de Curie e a constante de Weiss estimados do ajuste de 1000 Oe são:

$C = 17,95 \text{ emuK Oe}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ e $\theta = -10,13 \text{ K}$, respectivamente. O valor da constante de Weiss negativa é um indício de uma transição antiferromagnética.

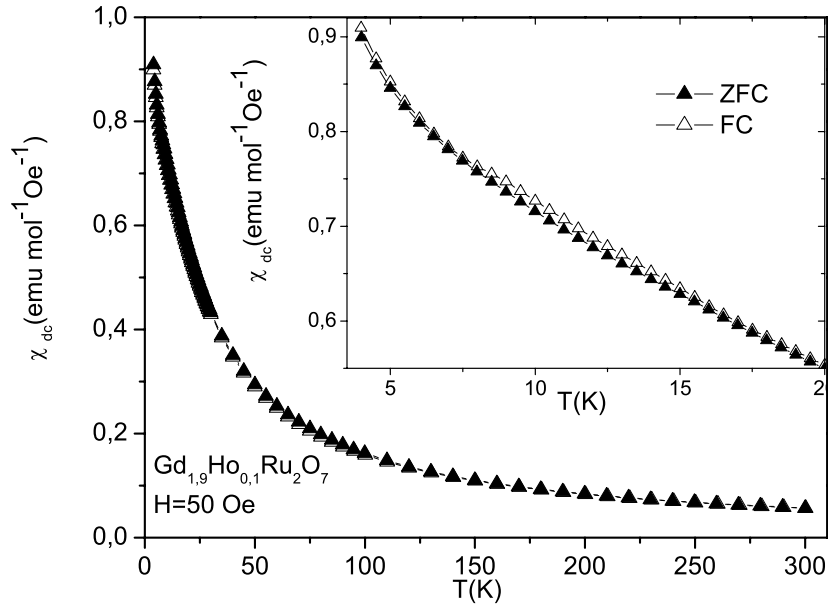


Figura 5.11 Curva da susceptibilidade magnética dc da amostra $Gd_{1,9}Ho_{0,1}Ru_2O_7$ pertencente ao Grupo 3, com campo aplicado de 50 Oe. Na ampliação é mostrada em detalhe a dependência da temperatura em $2,5 \text{ K} \leq T \leq 20 \text{ K}$.

Na Figura 5.12 mostramos χ_{dc} em função da temperatura para $Gd_{1,8}Ho_{0,2}Ru_2O_7$. Observa-se um comportamento paramagnético no intervalo de 24 K a 300 K . A fração de hólmio introduzida na estrutura é de 10,0%, e também a irreversibilidade é observada apenas com uma ampliação do gráfico em baixas temperaturas. O desvio da lei de Curie-Weiss para ambos os campos aplicados acontece em $T < 24 \text{ K}$ (Figura 5.13). Um ótimo ajuste linear foi obtido para temperaturas acima de 24 K estendido até a temperatura ambiente. Os valores da constante de Curie e a constante de Weiss estimados do ajuste de 1000 Oe são: $C = 18,68 \text{ emuK Oe}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ e $\theta = -11,14 \text{ K}$, respectivamente. O valor de θ é negativo, indicando que a amostra apesar de ter uma concentração maior de hólmio, ainda apresenta um ordenamento antiferromagnético.

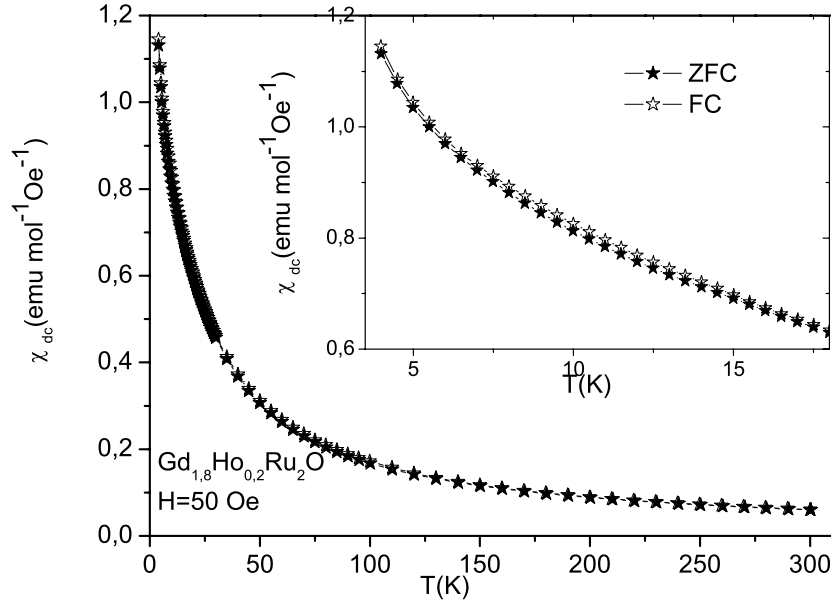


Figura 5.12 Curva da susceptibilidade magnética dc da amostra $Gd_{1.8}Ho_{0.2}Ru_2O_7$ pertencente ao Grupo 3, com campo aplicado de 50 Oe. Na ampliação é mostrada em detalhe a dependência da temperatura em $2,5 K \leq T \leq 20 K$.

Nas figuras são mostradas, com setas, as temperaturas onde ocorre o desvio da lei de Curie-Weiss. Note que, as temperaturas em que ocorrem os desvios são dependentes das concentrações de hólmio na estrutura. Porém, para afirmar como se dá essa dependência é necessário fazer medidas com um maior número de dopagens.

Na amostra $Ho_2Ru_2O_7$ é observado um comportamento paramagnético no intervalo de 13,5 K a 300 K. O desvio da lei de Curie-Weiss para ambos os campos aplicados acontece em $T < 13,5 K$ (Figura 5.14). O comportamento observado pode ser descrito pela equação:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} + \alpha; \quad (5.10)$$

onde α é um termo independente da temperatura [39]. Este termo corresponde a contribuição paramagnética dos elétrons nas camadas cheias, conhecido como paramagnetismo de Van

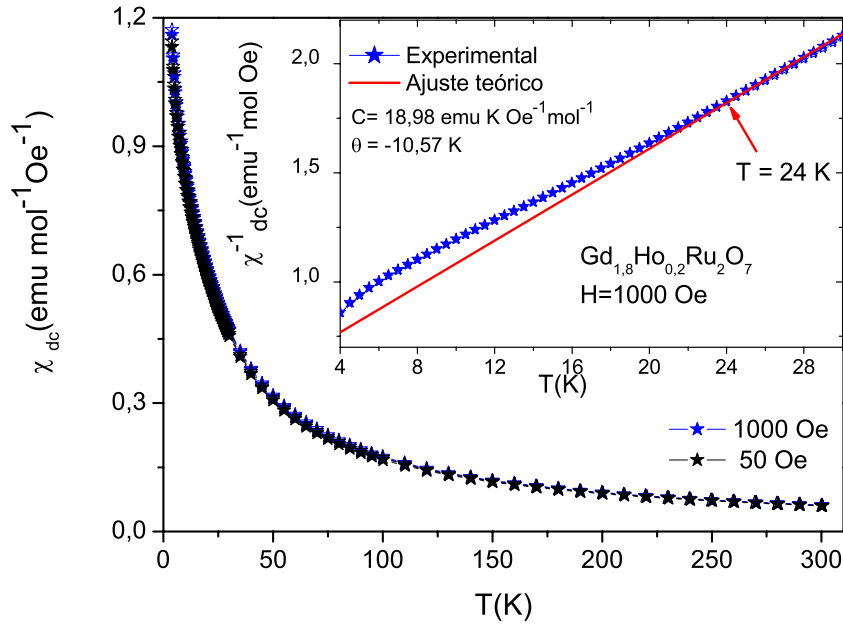


Figura 5.13 Curva da susceptibilidade magnética dc da amostra $Gd_{1,8}Ho_{0,2}Ru_2O_7$ pertencente ao Grupo 3, com campo aplicado de 50 Oe e 1000 Oe. Em destaque está a curva do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura. A linha vermelha representa o ajuste utilizando a lei de Curie-Weiss.

Velck, e atribuída a perturbação dos movimentos orbitais dos mesmos quando movimentam-se num campo magnético.

Os valores das constantes de Curie e de Weiss assim como o termo independente da temperatura, estimados do ajuste de 1000 Oe são: $C = 26,75 \text{ emuK Oe}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\theta = 1,12 \text{ K}$ e $\alpha = 2 \times 10^{-3} \text{ emu Oe}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, respectivamente. Esses valores concordam bem com os valores reportados na literatura [39]. O ajuste da região paramagnética indica que o material apresenta uma transição ferromagnética, devido ao valor positivo da constante θ . O valor do termo independente da temperatura estimado do ajuste de 50 Oe é o mesmo, $\alpha = 2 \times 10^{-3} \text{ emu Oe}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Ao analisar os gráficos dessas amostras, observamos um indicativo de que as curvas de susceptibilidade, na região paramagnética, não dependem do valor do campo aplicado, pois não apresentam qualquer mudança significativa quando aplicamos 50 ou 1000 Oe. Porém, para

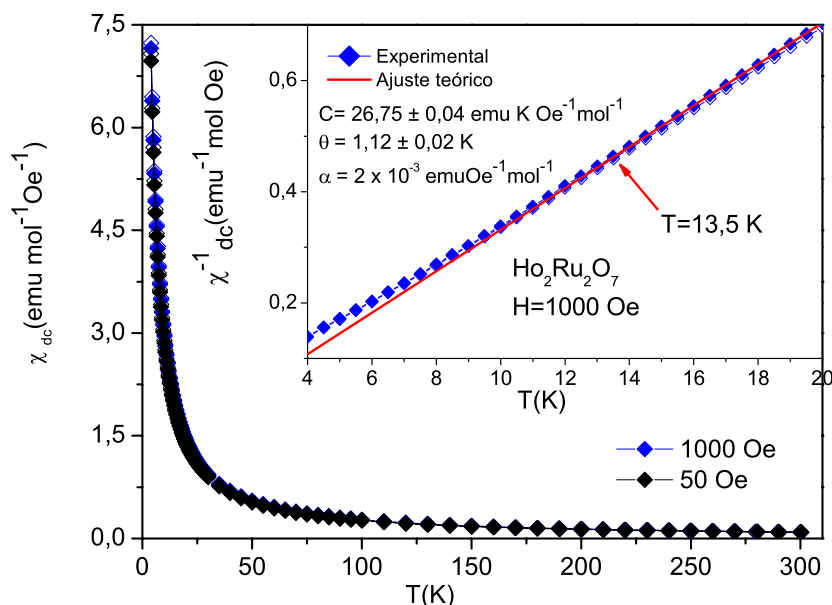


Figura 5.14 Curva da susceptibilidade magnética dc da amostra $Ho_2Ru_2O_7$ pertencente ao Grupo 3, com campo aplicado de 50 Oe e 1000 Oe. Em destaque está a curva do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura. A linha vermelha representa o ajuste com a equação de Curie-Weiss.

confirmar é necessário fazer medidas de magnetização em função do campo aplicado.

Os resultados obtidos dos ajustes para os dois campos, das amostras $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$, com $x = 0,0, 0,1, 0,2$ e $2,0$ estão resumidos na Tabela 5.3.

Na Figura 5.15, fazemos uma comparação das curvas de susceptibilidade de todas as amostras pertencente ao Grupo 3, sob o campo de 1000 Oe. Evidenciamos que a presença do hólmio nestas amostras faz aumentar a susceptibilidade. Isso é atribuído ao momento magnético do Ho^{3+} , pois é maior que o momento magnético do Gd^{3+} , o qual está sendo substituído na estrutura.

Bansal e colaboradores [17, 41] estudaram a possibilidade do sistema $Ho_2Ru_2O_7$ ter um comportamento magnético tipo spin ice. Eles realizaram medidas de susceptibilidade magnética dc e magnetização em função do campo aplicado. Os ajustes são analisados num inter-

	Curie-Weiss para o campo de 50 Oe			
	C (emuK/molOe)	θ (K)	$\mu_{eff}(\mu_B)$	$\mu_{exp}(\mu_B)$
$Gd_2Ru_2O_7$	17,15	-11,51	11,92	11,71
$Gd_{1,9}Ho_{0,1}Ru_2O_7$	17,54	-10,48	12,12	11,84
$Gd_{1,8}Ho_{0,2}Ru_2O_7$	18,68	-11,14	12,32	12,22
$Ho_2Ru_2O_7$	25,89	1,14	15,52	14,38
	Curie-Weiss para o campo de 1000 Oe			
	C (emuK/molOe)	θ (K)	$\mu_{eff}(\mu_B)$	$\mu_{exp}(\mu_B)$
$Gd_2Ru_2O_7$	17,55	-11,07	11,92	11,84
$Gd_{1,9}Ho_{0,1}Ru_2O_7$	17,95	-10,13	12,12	11,98
$Gd_{1,8}Ho_{0,2}Ru_2O_7$	18,98	-10,57	12,32	12,32
$Ho_2Ru_2O_7$	26,75	1,12	15,52	14,63

Tabela 5.3 Resultados de ajustes das curvas do inverso da susceptibilidade para amostras $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$ pertencente ao Grupo 3 medidos com campos de 50 e 1000 Oe.

valo de temperatura de 200 K a 350 K, desviando da lei de Curie-Weiss abaixo de 200 K. Os valores das constantes de Curie e de Weiss estimados do ajuste são: $C = 9,60 \text{ emuKOe}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\theta = -4 \text{ K}$. É observada uma pequena irreversibilidade entre as curvas FC e ZFC em 95 K. Em conclusão, os autores afirmam que é necessário investigar o tipo de ordenamento com outras medidas, tais como: susceptibilidade *ac* de baixa temperatura, calor específico e difração de nêutrons para confirmar o fenômeno spin ice desse sistema.

Wiebe e colaboradores [40] também estudaram a possibilidade do sistema $Ho_2Ru_2O_7$ ter um comportamento magnético tipo spin ice, e para isso realizaram medidas de difração de nêutron. Os valores das constantes de Curie e de Weiss estimados do ajuste são: $C = 9,29 \text{ emuKOe}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\theta = -3 \text{ K}$. Apesar do valor do θ ser negativo, medidas de difração de nêutrons indicaram que o spin Ho^{3+} tem uma rede de interações ferromagnéticas. Eles também observam uma pequena irreversibilidade entre as curvas FC e ZFC abaixo de 95 K. Em conclusão, os autores afirmam que $Ho_2Ru_2O_7$ não é um spin ice, e o sistema exibe duas transições magnéticas, com ordenamento dos momentos de Ru^{4+} e Ho^{3+} a 95 K e 1,4 K, respectivamente.

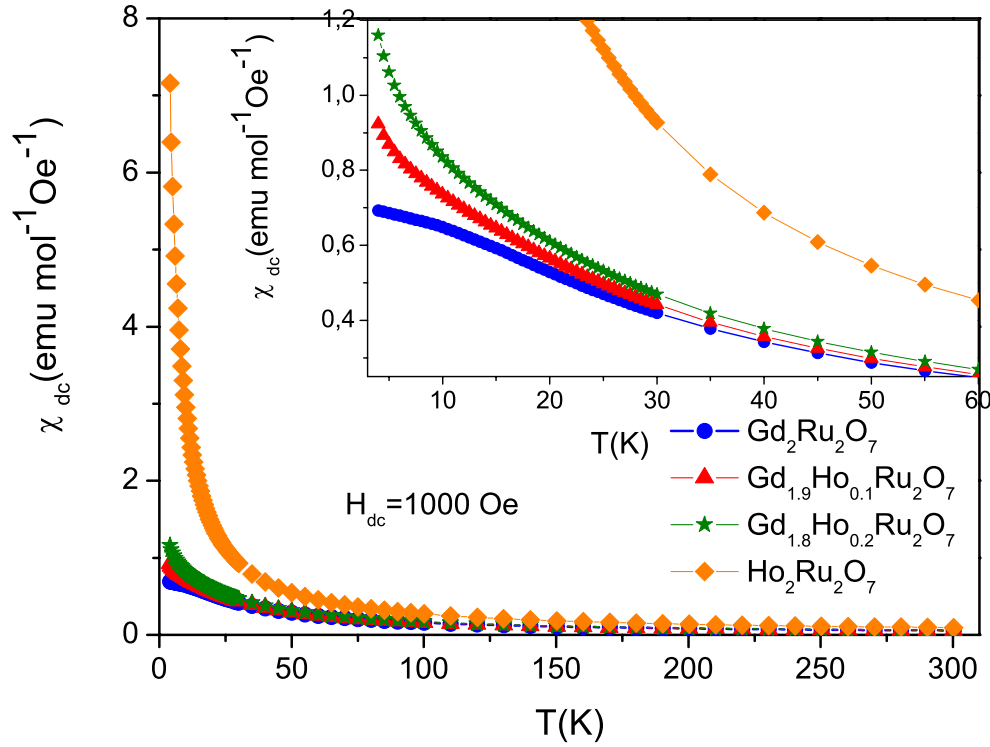


Figura 5.15 Curva da susceptibilidade magnética dc das amostras $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$, sendo $x = 0,0, 0,1, 0,2$ e $2,0$, com campo aplicado de 1000 Oe .

Em nossos resultados para a amostra $Ho_2Ru_2O_7$, as constantes de Curie e de Weiss retiradas dos ajustes são próximas das encontradas por Taira *et al.* [39], onde o valor da constante θ é pequeno e positivo, indicando um ordenamento ferromagnético. Em nossas medidas também não observamos irreversibilidade magnética no intervalo de temperatura de 5 K a 300 K . Porém, ao contrário dos resultados mostrados por Taira *et al.*, conseguimos ajustar o comportamento magnético pela lei de Curie-Weiss em quase todo intervalo de temperatura ($13.5 - 300\text{ K}$), como visto na Figura 5.14.

Em contraste com os resultados mostrados por Bansal e Wiebe *et al.* [17, 41, 40], não observamos irreversibilidade magnética no intervalo de temperatura de 5 K a 300 K , apenas um pequeno desvio da lei de Curie-Weiss em temperaturas menores que $\sim 13,5\text{ K}$. Em relação as

constantes de Curie e de Weiss, também não temos resultados em comum. Porém, concordamos com Wiebe *et al.* com o fato de que o ordenamento magnético do sistema $Ho_2Ru_2O_7$ é do tipo ferromagnético.

Conclusões e perspectivas

Neste trabalho conseguimos obter e caracterizar estruturalmente, microestruturalmente, bem como magneticamente as estruturas pirocloros $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$, com $x = 0,0$, $0,1$, $0,2$, $1,0$ e $2,0$. As amostras foram preparadas pelo método de reação estado sólido. Sendo assim, o objetivo inicial deste trabalho foi alcançado, pois obtivemos a estrutura tipo pirocloro $Gd_2Ru_2O_7$, e analisamos a influência da introdução de átomos de hólmio no sítio do gadolínio neste composto. Vale ressaltar que os compostos $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$, com $x = 0,1$, $0,2$ e $1,0$ foram preparados e caracterizados estruturalmente, microestruturalmente e magneticamente pela primeira vez até o nosso conhecimento.

Através da análise de difração de raios X e refinamento de Rietveld observou-se que as amostras pertencentes ao Grupo 3 possuem uma estrutura cúbica de face centrada típica de uma estrutura pirocloro, onde não há nenhum pico que possa ser atribuído a outra fase, mesmo com a adição de Ho^{3+} nestas cerâmicas. Provavelmente, a homogeneização dos pós em um meio líquido favoreceu a formação de amostras de boa qualidade sem formação de fases secundárias. Portanto, é evidente que uma homogeneização dos óxidos precursores bem feita e temperaturas mais baixas no início do tratamento auxiliam na formação completa da estrutura pirocloro.

Foi visto, através do refinamento de Rietveld, que as dopagens com o átomo de hólmio provocam uma diminuição do parâmetro de rede (a) da estrutura do $Gd_2Ru_2O_7$. Esta variação do parâmetro de rede é explicada levando em conta o tamanho do raio iônico do átomo de hólmio que é menor que o do gadolínio. Como visto, o parâmetro de rede está diretamente relacionado com a composição química de acordo com a lei de Vegard. Pode-se então concluir que Ho^{3+} entrou completamente no sítio do Gd^{3+} .

As micrografias das amostras pertencentes aos Grupos 1 e 2 apresentaram uma morfologia similar, com aglomerados que são constituídos por grãos de $\sim 1 \mu m$. As micrografias das amostras pertencentes ao Grupo 3 apresentaram microestrutura global bastante similares entre

si, podendo ser observado que as amostras apresentam aglomerados constituídos por grãos submicrométricos, que estão compactados de forma uniforme, embora não unidos o suficiente para criar uma amostra com boa conectividade entre eles. Pode-se afirmar que não ocorrem alterações significativas na morfologia dos compostos pirocloros. Apesar de aumentar o teor de hólmio na estrutura, vemos que o tamanho do grão não varia de modo tão acentuado entre uma composição e outra. O tratamento térmico utilizado para a preparação das amostras foi suficiente para formar a fase pirocloro desejada. Porém, foi insuficiente para obter uma total densificação da fase.

Observamos através das medidas de susceptibilidade magnética dc que todas as amostras possuem um comportamento paramagnético em altas temperaturas. Os momentos magnéticos foram calculados e estão em muito boa concordância com os valores reportados na literatura. Foi observado que o momento magnético do composto aumenta com o aumento da concentração do dopante. Isso é explicado pelo fato do momento magnético do Ho^{3+} ser maior que o momento do Gd^{3+} .

Verificamos que há um indicativo de que as curvas de susceptibilidade, na região paramagnética, não dependem do valor do campo aplicado, pois não apresentam qualquer mudança significativa quando aplicamos 50 Oe ou 1000 Oe.

Para a amostra $Gd_2Ru_2O_7$ pertencente ao Grupo 3, ao contrário do que é reportado na literatura, as curvas de susceptibilidade exibem irreversibilidade em baixas temperaturas ($T \sim 15$ K), para diferentes campos aplicados, 50 Oe e 1000 Oe. Porém, não temos medidas suficientes para ter certeza de qual é o tipo de transição magnética.

Estas discussões permitem estabelecer algumas perspectivas imediatas:

A produção imediata das outras dopagens com o hólmio, com valores de $x = 0,4$, $0,6$, $0,8$, $1,2$, $1,4$, $1,6$ e $1,8$, para poder acompanhar a diminuição do parâmetro de rede de acordo com a lei de Vegard, bem como o valor do momento magnético em função de x .

No âmbito desses sistemas magnéticos, do tipo pirocloros, há muito ainda a ser explorado e melhor compreendido. É necessário aprofundar os estudos das propriedades físicas dos sistemas e realizar outras medidas, tais como difração de nêutrons para estudar os ordenamentos magnéticos, medidas de magnetização para diferentes campos magnéticos aplicados, medida

de histerese magnética, medidas de susceptibilidade magnética ac , entre outras para poder obter uma melhor compreensão desses sistemas.

Referências Bibliográficas

- [1] R. Jin, J. He, S. McCall, C. S. Alexander, F. Drymiotis, and D.Mandrus. *Phys. Rev. B*, 64:180503, 2001.
- [2] M. Sawada, A. Kimura, K. Miyoshi, J. Takeuchi, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, T. Ishikawa, K. Tamasaku, Y. Nishino, D. Miwa, Y. Takata, S. Shin, K. Kobayashi, E. Ikenaga, M. Yabashi, M. Awaji, and A. Takeuchi. *Physica B: Condensed Matter*, 383:152, 2006.
- [3] P. Ravindran, R. Vidya, P. Vajeeston, A. Kjekshus, H. Fjellvag, and B.C. Hauback. *Solid State Communications*, 124:293, 2002.
- [4] A. P. Ramirez, A. Hayashi, R. J. Cava, R. Siddharthan, and B. S. Shastry. *Nature*, 399:333, 1999.
- [5] R. Moessner and J. T. Chalker. *Physical Review Letters*, 80:2929, 1998.
- [6] J. S. Gardner, M. J. P. Gingras, and J. E. Greedan. *Reviews of Modern Physics*, 82:53, 2010.
- [7] F. Jona, G. Shirane, and R. Pepinsky. *Physical Review*, 98:903, 1955.
- [8] M. A. Butler and R. M. Biefeld. *Phys. Rev. B*, 19:5455, 1979.
- [9] C.M. Mari, F. Bonino, M. Catti, R. Pasinetti, and S. Pizzini. *Solid State Ionics*, 18:1013, 1986.
- [10] B.P. Mandal, A. Banerji, V. Sathe, S.K. Deb, and A.K. Tyagi. *Journal of Solid State Chemistr*, 180:2643, 2007.

-
- [11] A. V. Korolev and G. V. Bazuev. *Physics of the Solid State*, 46:294, 2004.
- [12] M. A. Subramanian, G. Aravamudan, and G. V. S. Rao. *Progress in Solid State Chemistry*, 15:55, 1983.
- [13] R. D. Shannon. *Acta Crystallographica Section A*, 32:751, 1976.
- [14] W. Klein, R. K. Kremer, and M. Jansen. *Journal of Materials Chemistry*, 17:1356, 2007.
- [15] J. Pannetier and J. Lucas. *Mater. Res. Bull.*, 5:797, 1970.
- [16] S. Yoshii, K. Murata, and M. Sato. *Physica B: Condensed Matter*, 281:619, 2000.
- [17] C. Bansal, H. Kawanaka, H. Bando, and Y. Nishihara. *Physica B: Condensed Matter*, 329:1034, 2003.
- [18] R. Kanno, Y. Takeda, T. Yamamoto, Y. Kawamoto, and O. Yamamoto. *Journal of Solid State Chemistry*, 102:106, 1993.
- [19] M. J. Harris, M. P. Zinkin, and T. Zeiske. *Phys. Rev. B*, 52:R707, 1995.
- [20] John E. Greedan. *J. Mater. Chem*, 11:37, 2001.
- [21] M. J. Harris, S. T. Bramwe, D. F. McMorrow, T. Zeiske, and K. W. Godfrey. *Phys. Rev. Lett.*, 79:2554, 1997.
- [22] John E. Greedan. *Journal of Alloys and Compounds*, 408:444, 2006.
- [23] M. Ito, Y. Yasui, M. Kanada, H. Harashina, S. Yoshii, K. Murata, M. Sato, H. Okumura, and K. Kakurai. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 62:337, 2001.
- [24] Y. Q. Zhang, Y. Xuan, S. S. Qian, X. L. Li, and Y. Q. Jia. *J. Mater. Science*, 34:4475, 1999.
- [25] H. L. Tuller. *Solid State Ionics*, 94:63, 1997.
- [26] B. J. Wuensch, K. W. Eberman, C. Heremans, E. M. Ku, P. Onnerud, E. M. E. Yeo, S. M. Haile, J. K. Stalick, and J. D. Jorgensen. *Solid State Ionics*, 129:111, 2000.
-

- [27] J. Wu, X. Wei, N. P. Padture, P. G. Klemens, M. Gell, E. Garcia, P. Miranzo, and M. I. Osendi. *Journal of the American Ceramic Society*, 85:3031, 2002.
- [28] R. Vassen, X.Q. Cao, D. Basu, and D. Stöver. *Journal of the American Ceramic Society*, 83:2023, 2000.
- [29] X.Q. Cao, R. Vassen, W. Jungen, S. Schwartz, F. Tietz, and D. Stöver. *Journal of the American Ceramic Society*, 84:2086, 2001.
- [30] R.C. Ewing, W.J. Weber, and J. Lian. *J. Appl. Phys*, 95:5949, 2004.
- [31] N. Taira, M. Wakeshima, and Y. Hinatsu. *Journal of Solid State Chemistry*, 152:441, 2000.
- [32] N. Taira, M. Wakeshima, and Y. Hinatsu. *Journal of Solid State Chemistry*, 144:216, 1999.
- [33] J.S. Lee, Y.S. Lee, K.W. Kim, T.W. Noh, J. Yu, Y. Takeda, and R. Kanno. *Physica C: Superconductivity*, 364:632, 2001.
- [34] T. Takeda, M. Nagata, H. Kobayashi, R. Kanno, Y. Kawamoto, M. Takano, T. Kamiyama, F. Izumi, and A. W. Sleight. *Journal of Solid State Chemistry*, 140:182, 1998.
- [35] N. Taira, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, A. Tobo, and K. Ohoyama. *Journal of Solid State Chemistry*, 176:165, 2003.
- [36] S. M. Pérez, R. Cobas, and J. A. Aguiar. *Physica C: Superconductivity*, 435:50, 2006.
- [37] N. Taira, M. Wakeshima, and Y. Hinatsu. *J. Phys.: Condens. Matter*, 11:6983, 1999.
- [38] J. Gurgul, M. Rams, Z. Swatkowska, R. Kmiec, and K. Tomala. *Phys. Rev. B*, 75:064426, 2007.
- [39] N. Taira, M. Wakeshima, and Y. Hinatsu. *J. Mater. Chem.*, 12:1475, 2002.
- [40] C. R. Wiebe, J. S. Gardner, S. J. Kim, G. M. Luke, A. S. Wills, B. D. Gaulin, J. E. Greedan, I. Swainson, Y. Qiu, and C. Y. Jones. *Phys. Rev. Lett.*, 93:076403, 2004.

- [41] C. Bansal, H. Kawanaka, H. Bando, and Y. Nishihara. *Phys. Rev. B*, 66:052406, 2002.
- [42] J. S. Gardner, A. L. Cornelius, L. J. Chang, M. Prager, Th. Bruckel, and G. Ehlers. *J. Phys. Condens. Matter*, 17:7089, 2005.
- [43] J.E. Greedan, M. Sato, Naushad Ali, and W.R. Datars. *Journal of Solid State Chemistry*, 68:300, 1987.
- [44] A. T. Matveev, A. N. Maljuk, A. Kulakov, C. T. Lin, and H. U. Habermeier. *Physica C: Superconductivity*, 407:139, 2004.
- [45] D. Harada and Y. Hinatsu. *Journal of Solid State Chemistry*, 164:163, 2002.
- [46] C. O. PAIVA-SANTOS. *Aplicações do Método de Rietveld e potencialidades do método de Scarlet-Madsen*. Instituto de Química, UNESP, 2009.
- [47] Portal da pesquisa. Disponível em: <<http://www.portaldapesquisa.com.br/databases/sites>>. Acesso em: 09 mar. 2010.
- [48] A. C. Larson and V. R. B. Dreele. *General structure analysis system (GSAS)*. Los Alamos, National Laboratory, 2004.
- [49] A. M. Maliska. Apostila: Microscopia eletrônica de varredura e microanálise. Disponível em:<http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_index.htm>. Acesso em: 09 mar. 2010.
- [50] *manual do MPMS-5S, Quantum Desing, Magnetic Property Measurement System*, san diego edition, 1990. CA 92121.
- [51] A. R. West. *Solid State Chemistry and Its Applications*. 1984.
- [52] A. R. Denton and N. W. Ashcroft. Vegard's law. *Phys. Rev. A*, 43:3161, 1991.
- [53] M. Pirzada, R. W. Grimes, L. M., J. F. Maguire, and K. E. Sickafus. *Solid State Ionics*, 140:201, 2001.
- [54] C. R. Stanek and R. W. Grimes. *Journal of the American Ceramic Society*, 85:2139, 2002.

- [55] Y. Tabira, R. L. Withers, L. M., and R. W. Grimes. *Journal of Solid State Chemistry*, 153:16, 2000.
- [56] J.D. Lee. *Química inorgânica não tão concisa*. Edgard Blücher LTDA, São Paulo, 2003, tradução da 5ª edição inglesa.
- [57] S. M. Rezende. *A física de materiais e dispositivos eletrônicos*. Ed. Universitária da UFPE, 1996.
- [58] R. Eisberg and R. Resnick. *Física quântica de átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*. Eisevier, 1979, 23º reimpressão.
- [59] C. Kittel. *Introdução à física do estado sólido*. LTC, Rio de Janeiro, 2006, 8º Edição.
- [60] P. A. Joy, Y. B. Kholam, and S. K. Date. *Physical Review B*, 62:8608, 2000.
- [61] R. P. Bontchev, A. J. Jacobson, M. M. Gospodinov, V. Skumryev, V. N. Popov, B. Lorenz, R. L. Meng, A. P. Litvinchuk, and M. N. Iliev. *Physical Review B*, 62:12235, 2000.
- [62] P. Khalifah, R. W. Erwin, J. W. Lynn, Q. Huang, B. Batlogg, and R. J. Cava. *Physical Review B*, 60:9573, 1999.
- [63] W. D. J. Callister. *Ciência e engenharia de materiais*. LTC, 2002.
- [64] B. A. Dedavid, C. I. Gomes, and G. Machado. *Microscopia Eletrônica de varredura, aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*, porto alegre: edipucrs edition, 2007.
- [65] D. Halliday, R. Resnick, and J. Walker. *Fundamentos de Física*. LTC, 2003.
- [66] Y. Liu, R. L. Withers, T.R. Welberry, H. Wang, and H. Du. *Journal of Solid State Chemistry*, 179:2141, 2006.
- [67] Z. Liu, J. Ouyang, and Y. Zhou. *Journal of Alloys and Compounds*, 472:319, 2009.
- [68] Licia Minervini, Robin W. Grimes, Kurt E. Sickafus, and C. Randall. Disorder in pyrochlore oxides. *Journal of the American Ceramic Society*, 83:1873, 2000.

-
- [69] K. J. Moreno, M. A. Guevara-Liceaga, A. F. Fuentes, J. García-Barriocanal, C. León, and J. Santamaría. *Journal of Solid State Chemistry*, 179:928, 2006.
- [70] K. R. Whittle, L. M. D. Cranswick, S. A.T. Redfern, I. P. Swainson, and G. R. Lumpkin. *Journal of Solid State Chemistry*, 182:442, 2009.
- [71] C. Wan, Z. Qu, A. Du, and W. Pan. *Acta Materialia*, 57:4782, 2009.