



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DAS NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

YOSDAN MARTÍNEZ CAMEJO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DA CROMITA DE EURÓPIO
DOPADA COM HÓLMIO**

Recife

2021

YOSDAN MARTÍNEZ CAMEJO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DA CROMITA DE EURÓPIO
DOPADA COM HÓLMIO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Física.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Orientador (a): Prof. Michael Cabrera Baez

Recife

2021

Catálogo na fonte
Bibliotecária Mônica Uchôa, CRB4-1010

C181e Camejo, Yosdan Martínez.
Estudo das propriedades magnéticas da Cromita de Európio dopada com
Hólmio / Yosdan Martínez Camejo. – 2021.
96 f.: il., fig., tab.

Orientador: Michael Cabrera Baez.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. Centro de
Ciências Exatas e da Natureza. Programa de Pós-graduação em Física.
Recife, 2021.
Inclui referências.

1. Cromita. 2. Európio. 3. Hólmio. 4. Propriedades magnéticas. 5. Troca
antissimétrica. I. Baez, Michael Cabrera (Orientador). II. Título.

515

CDD (23. ed.)

UFPE - CCEN 2022 – 08

YOSDAN MARTINEZ CAMEJO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DA
CROMITA DE EURÓPIO DOPADA COM HÓLMIO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Física.

Aprovada em: 03/12/2021.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Michael Cabrera Baez
Orientador
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Eduardo Padrón Hernández
Examinador Interno
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Renê Rodrigues Montenegro Filho
Examinador Interno
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Carlos Rettori
Examinador Externo
Universidade Estadual de Campinas

Prof. Julián Andrés Munévar Cagigas
Examinador Externo
Universidade Federal do ABC

Este trabalho é dedicado às crianças adultas que,
quando pequenas, sonharam em se tornar cientistas.

AGRADECIMENTOS

A Deus e a família, a meu filho Benjamim Ribeiro Camejo e a minha esposa Lidiane Ribeiro de Almeida pela paciência e compreensão.

Ao meu orientador Michael Cabrera Baez, pela paciência e atenção prestada.

Aos amigos que fiz no laboratório e no grupo NUMAG neste período de pesquisa, obrigado pela ajuda, conhecimentos físicos e pelos momentos de descontração. Aos amigos feitos fora do ambiente acadêmico.

Ao programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco pela oportunidade de cursar o Doutorado, ao Grupo de Calorimetria, Transporte e Magnetometria (CTM), pelo suporte a meu trabalho. À instituição CNPq pelo suporte financeiro.

RESUMO

O ajuste de propriedades magnéticas em sistemas nanoestruturados por substituição química oferece excelentes oportunidades para explorar novas funcionalidades juntamente com a física envolvida. Aqui apresentamos as propriedades estruturais, microestruturais e magnéticas das nanopartículas de $\text{Eu}_{1-x}\text{Ho}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0.0, 0.5$ e 1.0) preparadas pela técnica de reação de combustão.

A substituição de Ho pelo Eu perturba o sistema levando a uma redução do volume da célula unitária de $224.6(8) \text{ \AA}^3$ para $x = 0.0$ a $218.3(8) \text{ \AA}^3$ para $x = 1.0$ que coincide com uma contração de 3.5 % do ângulo de ligação Cr-O-Cr, conforme revelado pelas medições de DRX. Concomitantemente, a partir de medidas de susceptibilidade magnética *dc*, também foi observada uma forte redução das temperaturas de Néel e Curie-Weiss (de $T_N^{Cr} = 178.0 \text{ K}$ e $\Theta_{CW}^{Cr} = -477.32 \text{ K}$ para $x = 0.0$ a $T_N^{Cr} = 140.0 \text{ K}$ e $\Theta_{CW}^{Cr} = -22.01 \text{ K}$ para $x = 1.0$) associado à interação Cr - Cr.

As medições da magnetização a baixa temperatura (M vs H) revelam o surgimento de uma componente ferromagnética fraca conforme Ho entra no sistema, sugerindo uma modificação do campo molecular interno. Os resultados relatados acima e as correlações estruturais-magnéticas podem ser explicados combinando a suscetibilidade do tipo Van-Vleck associada a íons Eu, a troca antissimétrica (interação Dzyaloshinskii-Moriya) incluindo as modificações do ângulo Cr-O-Cr e a análise convencional de Curie-Weiss em altas temperaturas.

Palavras-chaves: Cromita; Európio; Hólmio; propriedades magnéticas; troca antissimétrica; troca simétrica.

ABSTRACT

The tuning of magnetic properties in nano-structured systems by chemical substitution provides excellent opportunities for further explore new functionalities together with the involved physics. Here we present structural, micro-structural and magnetic properties of $\text{Eu}_{1-x}\text{Ho}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0.0, 0.5$ and 1.0) nano-particles prepared by a combustion reaction technique.

The substitution of Eu for Ho disturbs the system leading a shrinkage of the unit cell volume from $224.6(8) \text{ \AA}^3$ for $x = 0.0$ to $218.3(8) \text{ \AA}^3$ for $x = 1.0$ that coincident with a contraction of 3.5% of the Cr-O-Cr bond angle as revealed by XRD measurements. Concomitantly, from *dc* magnetic susceptibility measurements, it was also observed a strong reduction of the estimated Neel and Curie-Weiss temperatures (from $T_N^{Cr} = 178.0 \text{ K}$ and $\Theta_{CW}^{Cr} = -477.32 \text{ K}$ for $x = 0.0$ to $T_N^{Cr} = 140.0 \text{ K}$ and $\Theta_{CW}^{Cr} = -22.01 \text{ K}$ for $x = 1.0$) associated with the Cr - Cr interaction.

Low temperature magnetization measurements (M vs H) reveal a weak FM component as Ho enter into the system suggesting a modification of the internal molecular field. The above results and the structure-magnetism correlation can be explained combining Van-Vleck susceptibility associated to Eu ions, the anti-symmetric exchange (Dzyaloshinskii-Moriya interaction) including the Cr-O-Cr angle modification and the conventional Curie-Weiss analysis at high temperatures.

Keywords: Chromite; Europium; Holmium; magnetic properties; anti-symmetric exchange; symmetric exchange.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura tipo perovskita cúbica com simetria $Pm\bar{3}m$ pertencente ao sistema $SrTiO_3$, sendo que o átomo que ocupa o sítio A esta associado ao Sr, o sítio B ao Ti (esquerda). Estrutura tipo dupla perovskita pertencente ao sistema Sr_2FeMoO_6 com simetria $I4/mmm$ (direita).	20
Figura 2 – Estrutura tipo Ruddlesden-Popper dos sistemas Sr_2RuO_4 (esquerda) e $Sr_3Ru_2O_7$ (direita)	21
Figura 3 – Estrutura tipo Aurivillius do sistema Bi_3TiNbO_9	21
Figura 4 – Estrutura tipo Dion-Jacobson dos sistemas $KLaNb_2O_7$ (esquerda) e $CsLaNb_2O_7$ (direita)	22
Figura 5 – Distribuição espacial dos níveis energéticos do íon Sm^{3+} . Figura modificada da literatura (CLARK, 2000).	26
Figura 6 – Representação esquemática dos orbitais atômicos d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$, posição do íon de metal de transição no interior do octaedro de oxigênio e representação da origem do campo elétricos locais. Figura modificada da literatura (BLUNDELL, 2001).	28
Figura 7 – Representação esquemática da lei de Lenz em um átomo. (a) momento magnético angular, produzido pelo movimento de um elétron entorno do núcleo, (b) momento de spin intrínseco do elétron, figura adaptada da literatura (COEY, 2010).	35
Figura 8 – Cálculo teórico da susceptibilidade de Van-Vleck para um íon livre de Eu^{3+} , no gráfico inserido observasse a variação dos valores do momento efetivo com a temperatura.	41
Figura 9 – Distribuição espacial da função de onda simétrica para uma molécula de H_2 . Figura modificada da literatura (COEY, 2010).	44
Figura 10 – Representação esquemática das interações de trocas diretas e indiretas, figura modificada da literatura (TAHERI et al., 2016).	46
Figura 11 – Descrição gráfica dos domínios e paredes de Bloch. Figura modificada de literatura (COEY, 2010).	46
Figura 12 – Magnetização em função do campo magnético aplicado de um material ferromagnético. Figura modificada da bibliografia (COEY, 2010).	47

Figura 13 – Representação esquemática das interações de super-troca e double-troca, tomando como exemplo os possíveis ordenamentos do arranjo $Mn - O - Mn$, figura modificada da literatura (TAHERI et al., 2016).	48
Figura 14 – Vários tipos de ordenamentos antiferromagneticos que podem ocorrer em uma rede cúbica simples. Sendo (+) e (-) as possíveis estados de spin "up" e "down". Figura modificada da literatura (BLUNDELL, 2001).	49
Figura 15 – (a) e (b) representação esquemática para o calculo da susceptibilidade de um antiferromagneto abaixo da temperatura de Néel, (c) representação gráfica da susceptibilidade paralela (χ_{\parallel}) e perpendicular (χ_{\perp}) de un anti-ferromagneto. Figura modificada da literatura (COEY, 2010).	51
Figura 16 – Representação esquemática da lei de Bragg.	56
Figura 17 – Sistema de Medidas de Propriedades Físicas (PPMS), figura modificada da literatura (Quantum Desing, 2004).	60
Figura 18 – Modulo ACMS, figura modificada da literatura (ACMS Team and Others, 2009).	62
Figura 19 – Método de síntese, imagem modificada da literatura (RAMÍREZ et al., 2017).	65
Figura 20 – Amostras em pó obtida após tratamento térmico no forno circular a 1373 K durante 24h, sendo que na figura estão rotuladas como ECO ($x=0.0$), Cromita de Európio, EHCO ($x=0.5$), Cromita de Európio dopada com Hólmio 50/50 e HCO ($x=1.0$), Cromita de Hólmio.	66
Figura 21 – Refinamento pelo método de Rietveld da amostra rotulada como $x = 0.0$, que corresponde a amostra de Cromita de Európio, usando a carta cristalográfica CIF-251086 (ICSD).	68
Figura 22 – Estrutura cristalina da amostra de $x = 0.0$, obtida mediante o refinamento pelo método de Rietveld e desenhada através do programa VESTA, (a) desde o ponto de vista das ligações atômicas e (b) desde o ponto de vista dos octaedros de oxigênio.	69
Figura 23 – Refinamento pelo método de Rietveld da amostra rotulada como $x = 0.5$, que corresponde a amostra de Cromita de Európio dopada com Hólmio na proporção 50-50, usando a carta cristalográfica CIF-251089(PCD).	69
Figura 24 – Estrutura cristalina da amostra de $x = 0.5$, obtida mediante o refinamento pelo método de Rietveld e desenhada através do programa VESTA, (a) desde o ponto de vista das ligações atômicas e (b) desde o ponto de vista dos octaedros de oxigênio.	70

Figura 25 – Refinamento pelo método de Rietveld da amostra rotulada como $x = 1.0$, que corresponde a amostra de Cromita de Hólmio, usando a carta cristalo-gráfica CIF-251090(ICSD).	70
Figura 26 – Estrutura cristalina da amostra de $x = 1.0$, obtida mediante o refinamento pelo método de Rietveld e desenhada através do programa VESTA, (a) desde o ponto de vista das ligações atômicas e (b) desde o ponto de vista dos octaedros de oxigênio.	71
Figura 27 – Medidas de DRX variando a temperatura para as amostras com $x = 0.0$, 0.5 e 1.0 , desde 100K até 180K, nas figuras identifica-se com um asterisco o surgimento de um pico entre 24 e 25 graus.	73
Figura 28 – Medidas de EDS local para as amostras de (a) $x = 0.0$, (b) $x = 0.5$ e (c) $x = 1.0$	74
Figura 29 – Medidas de EDS área para as amostras de (a) $x = 0.0$, (b) $x = 0.5$ e (c) $x = 1.0$	74
Figura 30 – Medidas de MEV local para as amostras de (a) $x = 0.0$, (b) $x = 0.5$ e (c) $x = 1.0$	74
Figura 31 – Susceptibilidade, (a) parte real e (b) parte imaginária, em função da temperatura para a amostra $x = 0.0$	75
Figura 32 – Susceptibilidade, (a) parte real e (b) parte imaginária, em função da temperatura para a amostra $x = 0.5$	75
Figura 33 – Susceptibilidade, (a) parte real e (b) parte imaginária, em função da temperatura para a amostra $x = 1.0$	76
Figura 34 – Medidas de histerese das amostras $x = 0.0$, 0.5 e 1.0 , fazendo uma varredura do campo magnético desde -85 kOe até 85 kOe, a temperatura de 5, 125 e 300 K, identificando-se no gráfico nas cores magenta, azul e vermelho, respectivamente.	77
Figura 35 – Medida de histerese magnética a $T=5K$, para a amostra $x = 0.0$ (preto), $x = 0.5$ (azul) e $x = 1.0$ (vermelho). No canto superior esquerdo foi inserido o comportamento a baixo campo da amostra $x = 0.0$ e no inferior direito para as amostras $x = 0.5$ e 1.0	78

Figura 36 – Medida de ZFC e FC (esquerda) para a amostra com $x = 0.0, 0.5$ e 1.0 , a um campo de 100 Oe, na faixa de temperatura de 2 K até 300 K, assim como a derivada da susceptibilidade com a temperatura (direita) para a medida de FC.	79
Figura 37 – Dependência com a temperatura da inversa da susceptibilidade ($1/\chi_{DC}$) para $x = 0.0, 0.5$ e 1.0 , (esquerda) ajustada pela lei de Curie-Weiss e usando a lei de Curie-Weiss modificada incluindo a interação tipo Dzyaloshinski-Moriya (direita).	81
Figura 38 – Variação do pico da medida de susceptibilidade AC para as amostras com $x = 0.0, 0.5$ e 1.0 , entorno de T_N^{Cr}	86
Figura 39 – Ajuste usando a lei de Volger-Fulcher para as amostras com $x = 0.0, 0.5$ e 1.0	87
Figura 40 – Estrutura cristalina do sistema intermetálico YFe_2Al_{10}	89
Figura 41 – Estrutura cristalina do sistema intermetálico $GdFe_2Zn_{20}$	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características magnéticas dos íon $4f^{(3+)}$, onde $\mu_{eff}^{teo} = g_J \sqrt{J(J+1)}$, como o momento magnético efetivo, calculado mediante a aplicação das regras de Hunds, onde g_J , é o fator de Lande	26
Tabela 2 – Propriedades dos íons de metais de transição com níveis de energia $3d$ semi-preenchidos.(Modificado da literatura (COEY, 2010))	27
Tabela 3 – Susceptibilidade diamagnética dos elementos envolvidos na tese.	36
Tabela 4 – Susceptibilidade diamagnética das amostras em estudo.	37
Tabela 5 – Caracterização eletrônica e magnética dos íons de estudo.	41
Tabela 6 – Nomenclatura usada no decorrer do capítulo de resultados e discussão para identificar os compostos estudados.	67
Tabela 7 – Parâmetros estruturais, ângulo de inclinação dos octaedros de oxigênio (Cr-O-Cr), comprimento de ligação (Cr-O), parâmetros de qualidade obtidos através do Refinamento pelo método de Rietveld e cálculo do tamanho de domínio coerente pelo método de Scherrer.	72
Tabela 8 – Resultado do análise das medidas de EDS e MEV para as amostras de $x = 0.0, 0.5$ e 1.0 . Na tabela são apresentadas as diferenças entre estequiometria local e de área, assim como o tamanho de grão.	74
Tabela 9 – Magnetização a campo zero M_R e campo coercitivo H_C para as amostras com $x = 0.0, 0.5$ e 1.0 , a 5 K.	78
Tabela 10 – Propriedades magnéticas do sistema $\text{Eu}_{1-x}\text{Ho}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0.0, 0.5, 1.0$): temperatura de transição na região de baixas temperaturas associada aos íon Ho^{3+} , T_N^{lowT} , temperatura de transição AFM dos íons Cr^{3+} , T_N^{Cr} , temperatura Curie-Weiss, θ_{CW} , constante de Curie, C , momento efetivo experimental, μ_{eff}^{exp} , momento efetivo segundo as regras de Hund's, μ_{eff}^{Hund} , susceptibilidade diamagnética, χ_D , assim como, $T_N^{Cr'}$, $\theta_{CW'}$, C' , μ_{eff}' , T_0 , J , e D extraídos o ajuste através da abordagem de Curie-Weiss modificada, conforme descrito no texto.	85
Tabela 11 – Análise usando a lei tipo Volger-Fulcher (VF), onde, τ_0 fator pre-exponencial (ou tempo de relaxação do sistema), E_a/k_B , energia de ativação dos mecanismos de relaxação, T_{VF} , temperatura de VF.	87

LISTA DE SÍMBOLOS

χ	Susceptibilidade magnética
χ'	Susceptibilidade magnética real
χ''	Susceptibilidade magnética imaginária
χ_D	Susceptibilidade diamagnética
χ_{cation}	Susceptibilidade magnética de cations
χ_{anions}	Susceptibilidade magnética de anions
χ_{\parallel}	Susceptibilidade magnética paralela
χ_{\perp}	Susceptibilidade magnética perpendicular
χ_T	Susceptibilidade total
χ_{CW}	Susceptibilidade de Curie-Weiss
η	Acoplamento spin-órbita
μ_{eff}	Momento magnético efetivo
μ_B	Magnetão de Bhor
μ_{eff}^{teo}	Momento magnético efetivo teórico
μ_{eff}^{exp}	Momento magnético efetivo experimental
$\Psi(r, \theta, \phi)$	Função de onda
ω_L	Frequência de Larmor
$\rho_0(r)$	Densidade de carga eletrônica
ϕ_{cf}	Potencial elétrico
θ_{CW}	Temperatura de Curie-Weiss
θ_p	Temperatura paramagnética de Curie
λ	Comprimento de onda da radiação incidente

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	CROMITAS.	19
1.1.1	Estrutura tipo perovskita.	19
2	MAGNETISMO	24
2.1	MAGNETISMO EM SÓLIDOS.	24
2.2	ORBITAIS ATÔMICOS.	25
2.2.1	Grupo de íons $4f^N$ (Terras raras).	25
2.2.2	Grupo de íons $3d^N$ (Metais de Transição).	27
2.3	DESCRIÇÃO QUÂNTICA.	28
2.3.1	Átomo de hidrogênio.	29
2.3.2	Átomos com vários elétrons.	31
2.3.3	Regras de Hund.	32
2.3.4	Interação Spin-Órbita.	32
2.3.5	Interação tipo Zeeman.	33
2.3.6	Campo cristalino.	34
2.4	DIAMAGNETISMO.	35
2.5	PARAMAGNETISMO.	37
2.5.1	Teoria de Brillouin.	37
2.5.2	Paramagnetismo de Van-Vleck.	39
2.6	FERROMAGNETISMO.	41
2.6.1	Formalismo de Curie-Weiss (Campo molecular).	42
2.6.2	Interações de troca.	43
2.6.3	Interação de troca direta e indireta.	45
2.6.4	Domínios magnéticos e curvas de histerese.	46
2.7	ANTIFERROMAGNETISMO.	47
2.7.1	Supertroca.	48
2.7.2	Modelo de Weiss de um antiferromagneto.	49
2.7.3	Vidros de spin.	53
3	MATERIAIS E MÉTODOS	55
3.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	55

3.1.1	Método de Rietveld	56
3.2	MEDIDAS DE MEV E EDS.	58
3.2.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).	58
3.2.2	Espectroscopia de raios-x por dispersão de energia (EDS).	59
3.3	SISTEMA DE MEDIDAS DE PROPRIEDADES FÍSICAS.	59
3.3.1	Módulo ACMS	60
3.3.2	Medidas de susceptibilidade AC.	62
3.3.3	Medidas de susceptibilidade DC.	64
3.4	MÉTODO DE SÍNTESE	65
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.	67
4.1	PROPRIEDADES ESTRUTURAIS.	67
4.1.1	Refinamento estrutural pelo método de Rietveld.	67
4.1.2	Variações estruturais com a temperatura.	72
4.2	PROPRIEDADES MICRO-ESTRUTURAIS	73
4.2.1	Análise MEV e EDS	73
4.3	PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	75
4.3.1	Susceptibilidade Magnética AC.	75
4.3.2	Histereses Magnéticas	76
4.3.3	Medidas de ZFC e FC.	79
4.4	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.	80
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	88
6	PESQUISA COMPLEMENTAR	89
	REFERÊNCIAS	92

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, os óxidos formados com íons de metais de transição $3d$ e terras raras $4f$, como as ortocromitas, $RCrO_3$ ($R =$ íons de terras raras) (YIN et al., 2016; YIN et al., 2017; WEBER et al., 2012; GHOSH et al., 2015; KUMAR, 2016; RAMÍREZ et al., 2017; RATKOVSKI et al., 2017), tem ganhado interesse substancial por causa de suas propriedades interessantes, como: piezoelectricidade, magneto-resistência colossal, comportamento multiferróico entre outras, impulsionadas por uma variedade de elementos físicos e propriedades químicas (GHOSH et al., 2015), além da crescente demanda de novos materiais para as indústrias de tecnologias e o surgimento de novas áreas do conhecimento (spintrônica, computação quântica, etc.).

Fenômenos físicos como distorções octaédricas (HOWARD; KENNEDY; WOODWARD, 2003; ZHOU; GOODENOUGH, 2008), efeito magnetocalórico (HOWARD; KENNEDY; WOODWARD, 2004; YIN et al., 2017), comportamento do tipo relaxante (KUMAR, 2016) e propriedades ferroelétricas e multiferróicas (LUEKEN, 2008), evidenciam claramente a necessidade de explorar a física envolvida nesses sistemas. Particularmente, óxidos baseados em Cr^{3+} , envolvem elétrons t_{2g} em sua configuração eletrônica de acordo com as regras de Hund, com interações moderadas tipo Coulomb. Os íons de Cr^{3+} interagem resultando num acoplamento anti-ferromagnético em temperaturas ao redor dos 150K. Várias propriedades interessantes dos compostos $RCrO_3$ com estruturas tipo perovskita distorcida (ABO_3) emergem de fortes correlações entre suas propriedades estruturais, elétricas e magnéticas (PRADO-GONJAL et al., 2012). Em geral, a estrutura da perovskita pode acomodar íons hospedeiros com uma variedade de raios iônicos, o que torna a substituição química uma forma eficaz de ajustar suas propriedades estruturais e magnéticas (GOLDSCHMIDT, 1926).

Por exemplo, S. Yin et al. (YIN et al., 2016; YIN et al., 2017) relataram efeitos da pressão química na cromita de Hólmio ($HoCrO_3$) quando é incluído na matriz íons de Tm^{3+} e Gd^{3+} (raio iônico menor e maior do que Ho^{3+}) dopando o sítio A . Essas substituições foram bem correlacionadas com a pressão hidrostática aplicada, levando em ambos casos a efeitos semelhantes (YIN et al., 2016; YIN et al., 2017). Outro aspecto fundamental é o papel dos íons $4f$ no acoplamento antiferromagnético (AFM) entre Cr^{3+} - Cr^{3+} em temperaturas próximas a 140K. Tiwari et al. (TIWARI; SURENDRA; RAO, 2013) fizeram um estudo comparativo entre $YCrO_3$ e $HoCrO_3$, onde os íons de Y^{3+} e Ho^{3+} têm raios iônicos idênticos, apesar das diferenças no momento magnético. Nenhum efeito considerável foi observado na interação AFM dos íons de

Cr^{3+} devido à inclusão de Ho^{3+} , concluindo que a temperatura de Néel associada ao ordenamento magnético dos íons (T_N^{Cr}), é insensível aos campos locais. Por outro lado, Weber et al. (WEBER et al., 2012), estudaram por espalhamento Raman e técnicas de difração de raios X, as modificações estruturais do conjunto $R\text{CrO}_3$ (sendo $R = \text{Y, La, Pr, Sm, Gd, Dy, Ho, Yb, Lu}$), relatando que existe uma forte correlação entre os modos de vibração e a distorção estrutural provocada pela substituição dos elementos do sítio A , identificando dois modos de vibrações A_g dependentes da rotação dos octaedros e sua inclinação. Muitos trabalhos tem surgido nessa direção, assim como intentos de modificar as propriedades físicas dopando tanto o sítio R (YIN et al., 2015; YIN et al., 2016; YIN et al., 2017; WEBER et al., 2012) com terras raras diferentes, quanto o sítio do Cr com elementos do grupo dos metais de transição.

No entanto, ainda há problemas a superar no estudo destes sistemas. Dentre eles, esta a dificuldade de obter materiais de alta qualidade com uma única fase, assim como os fracos acoplamentos entre as propriedades físicas (ferroelétricas, ferromagnéticas e piezoelétricas), fato que impõe obstáculos a suas aplicações em componentes eletrônicos de última geração. Como já foi dito, estes compostos tem uma alta estabilidade química, produto de um arranjo estável dos octaedros de oxigênio, que converte as cromitas em um ótimo sistema para aplicações práticas, se as dificuldades apresentadas forem contornadas.

Uma correlação direta entre os raios iônicos (RI) dos íons no sítio A , T_N^{Cr} e o ângulo Cr-O1-Cr, coloca as modificações estruturais como ingrediente principal no acoplamento AFM dos íons Cr^{3+} - Cr^{3+} (TIWARI; SURENDRA; RAO, 2013). Esta correlação entre estrutura e propriedades magnéticas foi descrita no formalismo de Zhou-Goodenough (ZHOU; GOODENOUGH, 2008) onde é possível inferir o parâmetro de troca simétrica associado entre os íons Cr^{3+} com o ângulo Cr-O1-Cr. Por sua vez, esta correlação é apenas qualitativa tendo em vista a correta determinação do parâmetro de troca envolvido. Um comportamento paramagnético é observado acima do T_N^{Cr} , mas em alguns compostos onde existem íons $4f$ além dos íons Cr^{3+} , muitos autores acrescentam ao momento magnético efetivo do Cr^{3+} o do íon terra rara envolvido, para explicar os valores obtidos a partir de medidas de susceptibilidade magnética e dar conta do comportamento magnético observado (YIN et al., 2015; YULING et al., 2011). Em casos especiais existem diferenças importantes entre o momento magnético previsto usando as regras de Hund e estimativas feitas mediante medidas magnéticas.

Um membro interessante desta família que evidencia as características anteriores é a ortocromita de európio (EuCrO_3). Este composto se caracteriza por ter uma estrutura perovskita ortorrômbica distorcida (grupo espacial $Pnma$), mostrando diferenças entre o momento mag-

nético medido e o esperado (RAMÍREZ et al., 2017; RATKOVSKI et al., 2017). Essa diferença pode estar relacionada ao momento magnético do Eu^{3+} que depende da temperatura (susceptibilidade tipo Van-Vleck, χ_{VV}) (VLECK, 1927b; VLECK, 1927a; VLECK, 1928), que quando combinado com outras terras raras torna-se difícil de ser analisado. O ordenamento magnético no sistema EuCrO_3 é antiferromagnético com uma pequena interação oscilante dos spins dos íons Cr^{3+} de acordo com a interação de troca antissimétrica de Dzyaloshinskii-Moriya (DM) (RAMÍREZ et al., 2017). Espera-se, por exemplo, que diferenças nos raios iônicos dos elementos que ocupam o sítio A da estrutura da perovskita modifiquem o ângulo de ligação $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ que, por sua vez, modificaria a interação de troca simétrica, J , e conseqüentemente, a temperatura de transição Néel (ZHOU; GOODENOUGH, 2008).

A fim de explorar / sintonizar as propriedades magnéticas da cromita de európio e entender os efeitos que emergem quando os íons de Ho^{3+} são incluídos na matriz, as propriedades estruturais e magnéticas das nano partículas de $\text{Eu}_{1-x}\text{Ho}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0.0, 0.5$ e 1.0) foram exploradas. Uma forte correlação entre as propriedades estruturais e magnéticas foi observada como a redução da interação de troca simétrica (J) entre os íons $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ com a inclusão do Ho^{3+} . Isso é consistente com a redução da temperatura de Neel e do ângulo $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ esperados de acordo com o formalismo de Zhou-Goodenough (ZHOU; GOODENOUGH, 2008). Vale a pena salientar que, a susceptibilidade χ_{VV} e a respectiva contribuição diamagnética para $x = 0.0, 0.5$ e 1.0 devem ser incluídas na análise para se obter melhores resultados nas correlações magnéticas e estruturais.

Neste sentido, o amplo estudo destes materiais puros e dopados, tem ajudado a compreender muitos fenômenos físicos e suas correlações diretas com as propriedades estruturais de simetria e morfologia, diga-se, interações de trocas direta e indireta, ferromagnetismo fracos (DZYALOSHINSKY, 1958; MORIYA, 1960), comportamentos de vidros de spin, entre outros que serão estudados no decorrer do texto. Além de já existir grandes volumes de pesquisas destes sistemas modificando a estrutura com elementos dopantes, variando as propriedades físicas com a temperatura ou mudando a morfologia através de diferentes rotas de síntese, ainda o estudo da família das cromitas tem muito que aportar para ciência de materiais e para a física básica.

Nas próximas seções serão apresentadas um conjunto de ferramentas que nos ajudarão a ter uma melhor compreensão dos fenômenos físicos envolvidos no sistema de estudo, resumidos em um capítulo intitulado *Magnetismo*. Assim como um conjunto de *Métodos e Técnicas* de caracterização que serão abordados no capítulo a subseguir. Para finalizar vamos ter um capítulo

intitulado *Resultados e Discussões* onde serão apresentadas todas as medidas, caracterizações e discussões dos resultados obtidos. Em forma de secção adicional, serão apresentados vários trabalhos e pesquisas realizadas paralelamente, intitulada *Pesquisa Complementar*, assim como serão anexos os artigos publicados em revistas internacionais no decorrer do período de doutorado.

1.1 CROMITAS.

Os materiais denominados de Cromitas, possuem geralmente estrutura cristalina tipo Perovskita ou dupla Perovskita. Pela relevância destes sistemas é necessário conhecer bem este tipo de sistemas cristalinos assim como as simetrias permitidas para dito conjunto. Vale a pena também estudar os tipos de elementos que ocupam cada sítio e seu papel nas propriedades elétricas e magnéticas. A seguir serão expostas estas ideias.

1.1.1 Estrutura tipo perovskita.

Os materiais que possuem estrutura tipo perovskita tem fórmula química ABO_3 , e geralmente combinam elementos não metálicos com elementos metálicos em um arranjo particular, onde os elementos metálicos comumente se encontram no interior dos octaedros formados pelos íons de O^{2-} , indicados com a letra B . Estes elementos metálicos pertencem ao grupo dos metais de transição, com orbitais $3d$ semi preenchidos enquanto, os íons não metálicos ocupam as arestas das células unitárias no sítio indicado com a letra A e geralmente é "preenchido" com elementos do grupo das terras raras.

Por outro lado, a célula unitária de uma perovskita ideal, possui simetria cúbica com grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (Figura 1), onde o íon do sítio A possui maior raio iônico que o íon do sítio B , estes por sua vez possuem número de coordenação 12 e 6 respectivamente. A valência dos íons que ocupam o sítio A e B , deve ser tal que a soma delas seja 6 para poder produzir materiais eletricamente neutros, de caso contrário teríamos vacâncias de oxigênio produto do déficit de cargas positivas, e vice-versa.

O exemplo mostrado na Figura 1 (esquerda), pertence ao sistema ($SrTiO_3$), onde, os átomos de Sr estão no sítio A com número de coordenação 12, enquanto os átomos de Ti ocupam o sítio B com número de coordenação 6. Existem também, muitos compostos tipo ABO_3 para os quais a estrutura cúbica ideal é distorcida para uma simetria inferior,

por exemplo: tetragonal, romboédrico (BiFeO_3), etc. Além disso, os sistemas com estrutura tipo perovskita podem-se arranjar em outros tipos de estruturas, como exemplo o sistema $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (Figura 1 direita), onde, os átomos de Fe e Mo são ordenados em forma de tabuleiro de xadrez 3D, ocupando de forma alternada o sítio *B* enquanto o sítio *A* é ocupado pelos átomos de Sr. Este arranjo é comumente chamado de **dupla - perovskita** (SARMA et al., 2000).

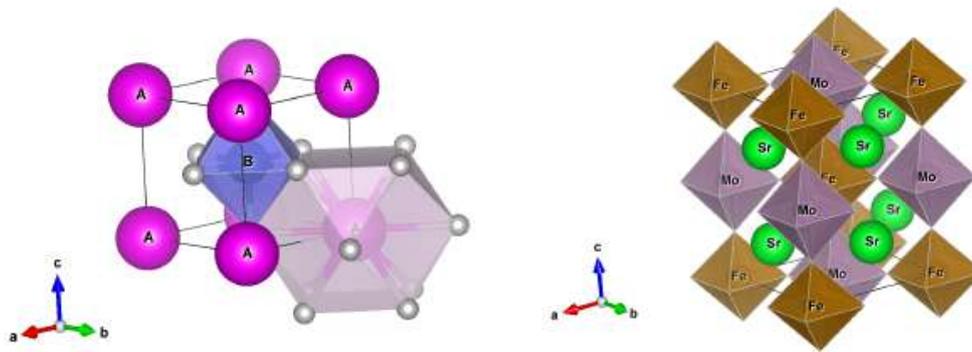


Figura 1 – Estrutura tipo perovskita cúbica com simetria $Pm\bar{3}m$ pertencente ao sistema SrTiO_3 , sendo que o átomo que ocupa o sítio *A* esta associado ao Sr, o sítio *B* ao Ti (esquerda). Estrutura tipo dupla perovskita pertencente ao sistema $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ com simetria $I4/m\bar{3}m$ (direita).

Existem outros tipos de arranjos derivados da estrutura tipo perovskita e são os chamados perovskitas em camadas. Estes arranjos consistem em infinitas camadas 2D da estrutura do tipo ABO_3 que são separadas por algum motivo. A fórmula geral para as camadas é: $A_{(n-1)}B_{(n)}\text{O}_{(3n+1)}$. As características diferenciadoras para as perovskitas em camadas são: o motivo que separa as camadas, e o deslocamento das camadas umas em relação das outras.

Segundo a fórmula anterior, n indica o tamanho das camadas 2D, onde, $n = 1$ significa que a camada tem um octaedro BO_6 de espessura. No caso, $n = 2$, significa dois octaedros BO_6 de espessura, etc. Os exemplos mais claros disso são as fases **Ruddlesden-Popper** ($n = 1$ e $n = 2$) Sr_2RuO_4 e $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$, respectivamente (Figura 2). Para essas fases, Sr é o cátion *A* e Ru é o cátion *B*. O motivo de separação é uma camada de Sr, e as camadas de perovskita são compensadas por uma translação $(1/2, 1/2)$. É possível, e talvez apropriado, pensar nas fases de **Ruddlesden-Popper** como a fórmula geral $A_{(n+1)}B_{(n)}\text{O}_{(3n+1)}$, indicando que os átomos *A* externos são parte das camadas de perovskita 2D (MONTASSERASADI, 2015).

Para o caso $n = 2$ o sistema $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ (Figura 3) é representativo das fases **Aurivillius**, para as quais a fórmula geral é $\text{Bi}_2\text{O}_2 - A_{(n-1)}B_2\text{O}_7$. Para esta fase, o Ti e Nb estão esta-

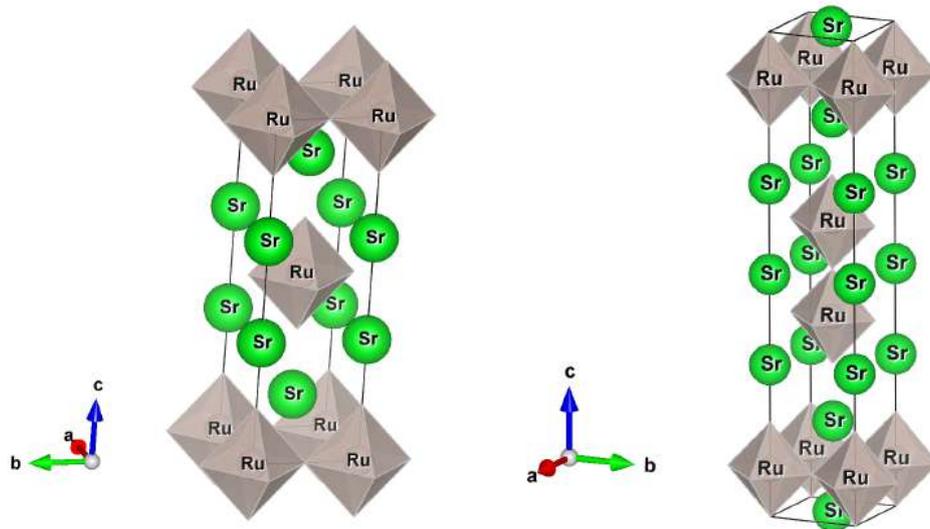


Figura 2 – Estrutura tipo Ruddlesden-Popper dos sistemas Sr_2RuO_4 (esquerda) e $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ (direita)

tisticamente dispersos no sítio B . A fórmula pode ser reescrita como: $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{-Bi}(\text{Ti,Nb})_2\text{O}_7$. O motivo de separação para todas as fases do **Aurivillius** é uma camada de sal-gema Bi_2O_2 . Para este exemplo, o Bi também é o cátion A , mas não precisa ser o caso. Novamente, o deslocamento das camadas de perovskita é uma translação de $(1/2, 1/2)$ (AURIVILLIUS, 1949; AURIVILLIUS, 1950; KENDALL et al., 1996).

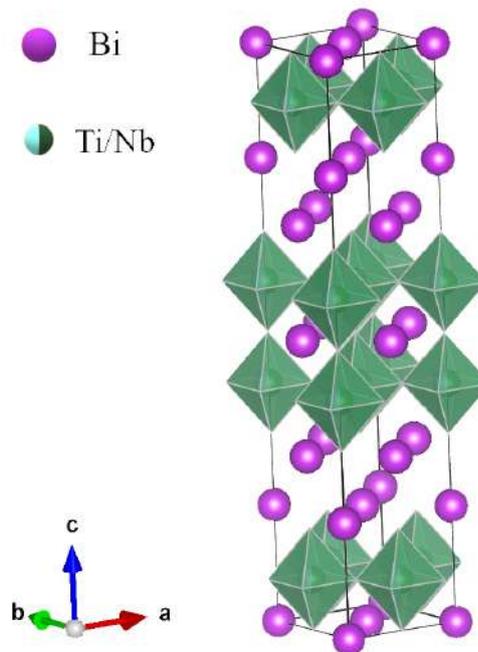


Figura 3 – Estrutura tipo Aurivillius do sistema $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$.

Por outro lado, as fases **Dion-Jacobson** têm a fórmula geral $M^{+1}A_{(n-1)}B_nO_{(3n+1)}$. Elas

diferem das outras fases em camadas por terem uma camada de metal alcalino como motivo de separação. Exemplo de compostos dessa estrutura são os sistemas KLaNb_2O_7 (Figura 4 - esquerda) e $\text{CsLaNb}_2\text{O}_7$ (Figura 4 - direita). O deslocamento das camadas de perovskita é $(1/2,0)$ ou nenhum dependendo de qual metal alcalino é usado como motivo de separação.

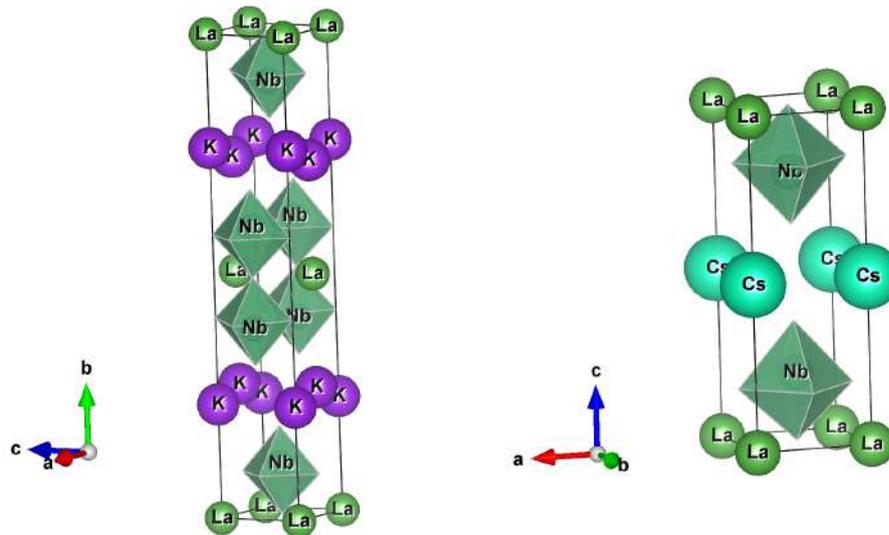


Figura 4 – Estrutura tipo Dion-Jacobson dos sistemas KLaNb_2O_7 (esquerda) e $\text{CsLaNb}_2\text{O}_7$ (direita)

A estabilidade da estrutura perovskita é alcançada quando os íons se arranjam de forma a obedecerem o princípio de exclusão de Pauli (CHIANG; BIRNIE; KINGERY, 1997). Sendo assim, o primeiro pré-requisito para estabilizar uma estrutura perovskita é a existência de um arranjo octaédrico BO_6 estável. O segundo pré-requisito é que o íon no sítio A tenha o tamanho adequado para ocupar o sítio intersticial gerado pelos octaedros, posto que uma grande variedade de íons A e B podem ser substituídos na estrutura.

Com a finalidade de estimar os limites de tolerância dos tamanhos iônicos que compõem a estrutura tipo perovskita, Goldschmidt (GOLDSCHMIDT, 1926), definiu um parâmetro chamado de fator de tolerância (t) para atingir a estabilidade da estrutura, de acordo com a seguinte equação (1.1):

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{R_A - R_O}{R_B - R_O} \quad (1.1)$$

Onde os parâmetros R_A , R_B e R_O representam os raios iônicos dos íons localizados no sítio A , B e oxigênio, respectivamente. Devido a sua geometria, parâmetros de rede e ângulos iguais, a estrutura cúbica ideal possui um fator de tolerância igual à unidade ($t = 1$). Assim, o fator de tolerância oferece uma medida de quanto a estrutura desvia-se da estrutura cúbica

ideal. Na prática, as estruturas que possuem um fator de tolerância entre $0.98 < t < 1$, são consideradas cúbicas, $t > 1$, hexagonal, $0.71 < t < 0.89$, ortorrômbica ou romboédrica e para $t < 0.71$, outros tipos de estruturas. Vale salientar que os valores de t , devem ser calculados diretamente a partir dos raios iônicos empíricos a temperatura e pressão ambiente, pelo contrário os comprimentos das ligações $A-O$ e $B-O$ não permanecem inalterados devido a que estes sofrem compressibilidade e expansão térmicas diferentes, desta forma, $t(T, P) = 1$, somente para uma temperatura e pressão dada (GOLDSCHMIDT, 1926).

Distorções da estrutura cúbica ideal, para simetrias menores, podem também ocorrer devido à variação da temperatura. Esta redução da simetria na célula unitária é de extrema importância para que ocorram os efeitos de deslocamentos das densidades de cargas e, portanto, do surgimento da ferroeletricidade. Um exemplo destas distorções são as diferentes transições características do sistema ($BaTiO_3$) comumente conhecido como *BT*, com três variações características da estrutura cúbica – tetragonal – romboédrica -ortorrômbica, conforme a temperatura diminui (GOTARDO, 2011).

Outras distorções da estrutura ocorrem por substituição iônica e em muitos casos provocam uma rotação nos octaedros devido a pressão química que exercem estes na célula, reduzindo assim a simetria de forma a atingir a estabilidade.

Por outro lado, os materiais com estrutura tipo perovskita apresentam em seu conjunto várias propriedades físicas interessantes tais como, supercondutividade $Ba_{(1-x)} K_x O_3$ (KING; WOODWARD, 2010), magneto resistência colossal $SrRuO_3$ (ALLEN et al., 1996), comportamento multiferróico $TbMnO_3$ (KIMURA et al., 2003), ferroeletricidade $BaTiO_3$ (COHEN, 1992), ferromagnetismo $BiMnO_3$ (ATOU et al., 1999), piezo-eletricidade $PbZn_{(1-x)} Ti_x O_3$ (HAERTLING, 1999), entre outras. Fatos que reforçam a necessidade de estudar esses sistemas.

No capítulo a seguir vamos introduzir um conjunto de conceitos que vão ser de muita ajuda na hora de compreender a física envolvida nos sistemas de estudo. Fundamentalmente na hora de analisar as propriedades magnéticas.

2 MAGNETISMO

O estudo das propriedades magnéticas dos materiais vem se desenvolvendo desde a antiguidade, quando inicialmente estes materiais foram usados pelo homem em forma de bússola para se orientar nas noites nubladas. A origem física do magnetismo somente foi explicada não faz mais de um século com a compreensão da estrutura da matéria e as propriedades dos elétrons, fundamentalmente com o momento magnético próprio ou momento de spin. Devido ao fato que as propriedades magnéticas derivam do spin, assim como de sua distribuição espacial no material, surge intuitivamente a necessidade de aprofundar no estudo das distribuições eletrônicas dos elementos envolvidos no sistema.

O presente capítulo vai ser dedicado fundamentalmente a explicar as propriedades atômicas dos grupos $4f^N$ e $3d^N$, pertencentes ao grupo dos chamados lantanídeos e o grupo dos metais de transição, respectivamente. Introduziremos alguns conceitos quânticos importantes através do estudo da solução da equação de Schrödinger para o átomo hidrogenoide e expandiremos para o caso de átomos com muitos elétrons. Posteriormente será apresentado um resumo das propriedades magnéticas, tais como, diamagnetismo, paramagnetismo e ferromagnetismo, além de apresentar também o paramagnetismo de Van-Vleck, importante na compreensão dos resultados obtidos. Esta revisão de conceitos será útil na interpretação dos dados experimentais desta tese nos capítulos subsequentes.

2.1 MAGNETISMO EM SÓLIDOS.

Quando um campo magnético externo é aplicado a diferentes materiais, estes respondem de diferente forma, resultando numa variedade de comportamentos relacionados com os tipos de átomos presentes em cada material assim como sua configuração eletrônica. De longa data é conhecido que os elétrons orbitam os núcleos atômicos, o qual gera um momento orbital, além dos elétrons possuir um momento intrínseco ou de spin, onde a soma vetorial destes momentos gera um momento magnético atômico. Em átomos onde as camadas eletrônicas estão completas, os momentos magnéticos de todos os elétrons são cancelados, mas nos átomos que possuem camadas parcialmente preenchidas esse cancelamento não é completo, provocando a existência de um momento magnético resultante não nulo. A soma dos momentos magnéticos atômicos num material produz uma magnetização total macroscópica, que pode

ser em geral nula se os momentos magnéticos estão orientados aleatoriamente, e diferente de zero dependendo da orientação destes momentos em uma direção dada no material ou com ajuda de um campo magnético.

A magnetização total em um material isotrópico na presença de um campo magnético externo, é definida como sendo:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (2.1)$$

sendo \vec{H} o campo magnético externo aplicado e χ a susceptibilidade magnética. É possível ver então que χ é uma medida quantitativa da resposta do material a um campo magnético aplicado (COEY, 2010).

2.2 ORBITAIS ATÔMICOS.

O estudo dos orbitais atômicos envolvidos em um sistema é de vital importância para compreender os fenômenos magnéticos que surgem quando aplicamos um campo externo ou modificamos a energia do sistema. Com o objetivo de aprofundar nestes conhecimentos e em particular descrever adequadamente os sistemas de estudo, vamos explorar nas seguintes seções os elementos do grupo de terras raras ($4f^N$) e o grupo de metais de transição ($3d^N$).

2.2.1 Grupo de íons $4f^N$ (Terras raras).

Os elementos de terra raras possuem número atômico entre 57-71 e sua distribuição eletrônica, é tal que alguns tem a camada $4f$ parcialmente preenchida (Tabela 1). Estes níveis $4f$ são blindados pelos níveis mais externos $5s$, $5p$, $5d$ e $6s$ (Figura 5). Somente a baixas temperaturas esses efeitos de bloqueio são minimizados e os íons apresentam um momento magnético diferente de zero.

Por outro lado, os elétrons $4f$ estão próximos ao núcleo e o acoplamento spin-órbita torna-se forte. Ademais, os campos cristalinos também influenciam o comportamento magnético em baixas temperaturas, principalmente nos íons de terras raras com número ímpar de elétrons, chamados íons Kramer.

Os elétrons $4f$ das terras raras, em primeira aproximação, comportam-se como em átomos livres no caso paramagnético. Tendo que salientar neste trabalho o Eu^{3+} e Sm^{2+} , os quais

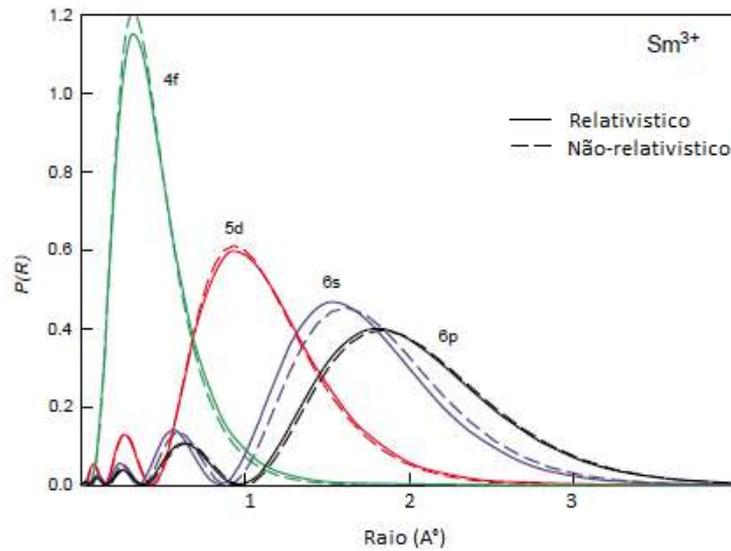


Figura 5 – Distribuição espacial dos níveis energéticos do íon Sm^{3+} . Figura modificada da literatura (CLARK, 2000).

Tabela 1 – Características magnéticas dos íon $4f^{(3+)}$, onde $\mu_{eff}^{teo} = g_J \sqrt{J(J+1)}$, como o momento magnético efetivo, calculado mediante a aplicação das regras de Hunds, onde g_J , é o fator de Lande

Íons	Conf.	S	L	J	$2S+1L_J$	g_J	$g_J J$	μ_{eff}^{teo}	μ_{eff}^{exp}
La^{3+}	$4f^0$	-	-	-	$1S_0$	-	-	0	-
Ce^{3+}	$4f^1$	1/2	3	5/2	$2F_{5/2}$	6/7	15/7	2.535	2.3-2.5
Pr^{3+}	$4f^2$	1	5	4	$3H_4$	4/5	16/5	3.578	3.4-3.6
Nd^{3+}	$4f^3$	3/2	6	9/2	$4I_{9/2}$	8/11	36/11	3.618	3.4-3.5
Pm^{3+}	$4f^4$	2	6	4	$5I_4$	3/5	12/5	2.683	2.9
Sm^{3+}	$4f^5$	5/2	5	5/2	$6H_{5/2}$	2/7	5/7	0.845	1.6
Eu^{3+}	$4f^6$	3	3	0	$7F_0$	0	0	0	3.5
Gd^{3+}	$4f^7$	7/2	0	7/2	$8S_{7/2}$	2	7	7.937	7.8-7.9
Tb^{3+}	$4f^8$	3	3	6	$7F_6$	3/2	9	9.721	9.7-9.8
Dy^{3+}	$4f^9$	5/2	5	15/2	$6H_{15/2}$	4/3	10	10.646	10.2-10.6
Ho^{3+}	$4f^{10}$	2	6	8	$5I_5$	5/4	10	10.607	10.3-10.5
Er^{3+}	$4f^{11}$	3/2	6	15/2	$4I_{15/2}$	6/5	9	9.581	9.4-9.5
Tm^{3+}	$4f^{12}$	1	5	6	$3H_6$	7/6	7	7.561	7.5
Yb^{3+}	$4f^{13}$	1/2	3	7/2	$2F_{7/2}$	8/7	4	4.536	4.5
Lu^{3+}	$4f^{14}$	-	-	-	$1S_0$	-	-	0	-

apresentam um comportamento tipo Van-Vleck, fenômeno que será exposto em próximas seções.

Deve-se ter em conta que, estes íons livres de terras raras interagem mediante três tipos diferentes de interação, as quais são: *i*- interação Coulombiana entre os elétrons e com núcleo,

ii- interação spin - orbita, *iii-* interação hiperfina nuclear. Algumas destas interações serão discutidas em detalhe em posteriores seções.

2.2.2 Grupo de íons $3d^N$ (Metais de Transição).

Íons $3d$ são comumente chamados de íons do grupo ferro (ou metais de transição). O seu momento efetivo (Tabela 2) é calculado pela equação $\mu_{eff} = 2\sqrt{S(S+1)}\mu_B$, que corresponde com um cálculo efetuado como se não existisse momento angular orbital L . Esta situação é comumente expressa como *quenching* do momento angular orbital. Falamos em *quenching* quando o valor médio do momento angular é aproximadamente zero, pelo que somente a componente de spin é relevante.

Tabela 2 – Propriedades dos íons de metais de transição com níveis de energia $3d$ semi-preenchidos. (Modificado da literatura (COEY, 2010))

Íons	Conf.	S	L	J	g	$^{2S+1}L_J$	μ_{eff}^{teoJ}	μ_{eff}^{teoS}	μ_{eff}^{teo}
Ti ³⁺ , V ⁴⁺	3d ¹	1/2	2	3/2	4/5	² D _{3/2}	1.55	1.73	1.8
T ²⁺ , V ³⁺	3d ²	1	3	2	2/3	³ F ₂	1.63	2.58	2.8
Cr ³⁺ , V ²⁺	3d ³	3/2	3	3/2	2/5	⁴ F _{3/2}	0.77	3.87	3.8
Mn ³⁺ , Cr ²⁺	3d ⁴	2	2	0	0	⁵ D ₀	0	4.90	4.9
Fe ³⁺ , Mn ²⁺	3d ⁵	5/2	0	5/2	2	⁶ D _{5/2}	5.92	5.92	5.9
Fe ²⁺ , Co ³⁺	3d ⁶	2	2	4	3/2	⁵ D ₄	6.70	4.90	5.4
Co ²⁺ , Ni ³⁺	3d ⁷	3/2	3	9/2	4/3	⁴ D _{9/2}	6.63	3.87	4.8
Ni ²⁺	3d ⁸	1	3	4	5/4	³ F ₄	5.59	2.83	3.2
Cu ²⁺	3d ⁹	1/2	2	5/2	6/5	² D _{5/2}	3.55	1.73	1.9

A diferença de comportamento paramagnético dos íons do grupo de terras raras e dos íons do grupo ferro se deve ao fato de que nos íons de terras raras os elétrons responsáveis pelo paramagnetismo se encontram em níveis profundos (níveis $4f$) e são parcialmente protegidos dos vizinhos pelas camadas externas $5s$, $5p$, $5d$ e $6s$, no entanto, para os íons do grupo ferro (níveis $3d$) os elétrons responsáveis pelo paramagnetismo são um pouco mais externos no íon, estando expostos aos campos elétricos locais produzidos pelos íon vizinhos. (KITTLE, 1971).

Vale a pena salientar que existem cinco orbitais tipo d : d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ (Figura 6 - esquerda). Quando os íons de metais de transição encontram-se no interior de uma estrutura octaédrica e estão rodeados por seis íons de oxigênio (O^{2-}), o campo cristalino produzido por esses íons, cria a divisão energética dos orbitais tipo d (Figura 6 - direita). Os orbitais $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$ (t_{2g}) situam-se entre os ânions e experimentam menos repulsão de Coulomb,

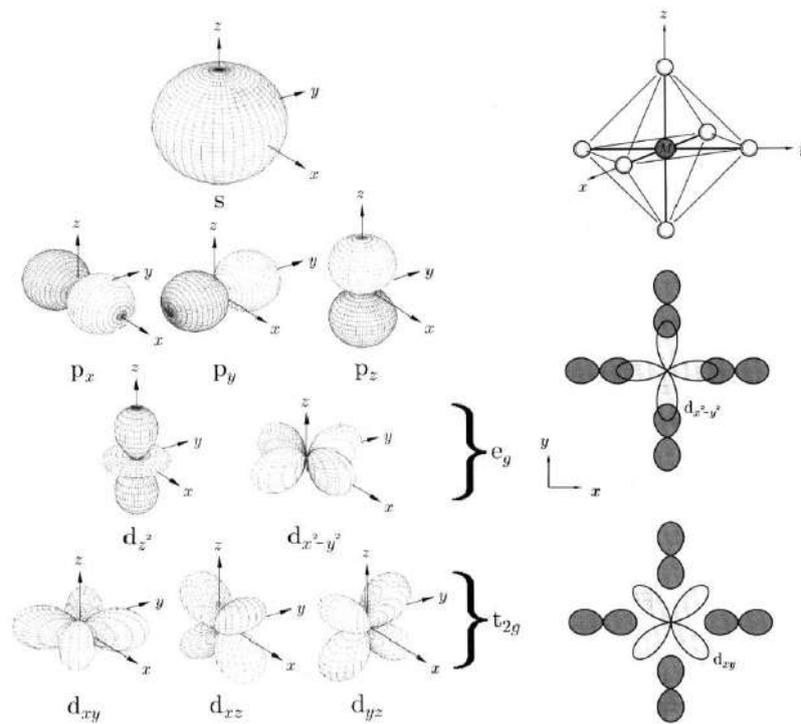


Figura 6 – Representação esquemática dos orbitais atômicos d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$, posição do íon de metal de transição no interior do octaedro de oxigênio e representação da origem do campo elétrico locais. Figura modificada da literatura (BLUNDELL, 2001).

portanto, sua energia é reduzida. Entretanto, a repulsão de Coulomb entre cargas em ânions e elétrons nos orbitais $3d_{z^2}$ e $d_{x^2-y^2}$ (e_g) aumenta a energia desses orbitais. De acordo com as regras de Hund, os três elétrons do íon Cr^{3+} que formam o octaedro CrO_6 estão localizados no estado t_{2g} com spins paralelos e a configuração é t_{2g}^3 , sendo a energia desses três estados é equivalente. Se por algum motivo um elétron estivesse em um estado excitado, sua configuração será $t_{2g}^2 e_g^1$.

2.3 DESCRIÇÃO QUÂNTICA.

O estudo da descrição quântica do átomo de hidrogênio assim como suas soluções particulares são de fundamental importância para compreendermos o surgimento dos fenômenos magnéticos na matéria. Mediante este estudo são introduzidos os conceitos de spin e momento angular total, assim como seus números quânticos associados (m , s e l).

2.3.1 Átomo de hidrogênio.

Para o estudo dos níveis energéticos dos átomos assim como da distribuição eletrônica, é de suma importância lembrar o tratamento do átomo de hidrogênio do ponto de vista da mecânica quântica. A hamiltoniana para este sistema pode ser escrita como sendo:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2.2)$$

O sistema atômico pode ser considerado com simetria esférica, de forma que o operador ∇^2 pode ser escrito da seguinte forma:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (2.3)$$

Agrupando de forma apropriada a equação anterior, podemos escrever o operador ∇^2 , como sendo:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (2.4)$$

Consequentemente, podemos escrever a equação de Schrodinger, $\hat{H}\Psi_i = \epsilon_i\Psi_i$, onde ϵ_i são as auto-energias e Ψ_i as auto-funções pertencentes a \hat{H} , como:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{l^2}{\hbar^2 r^2} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i \quad (2.5)$$

Por outro lado, a função de onda que descreve esta hamiltoniana pode ser escrita de forma geral como $\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$, cuja solução para a parte angular são os já conhecidos polinômios de Legendre (Equação 2.6) e uma função tipo exponencial (Equação 2.7), que juntos dão lugar aos harmônicos esféricos (Equação 2.8).

$$\Theta(\theta) = P_l^{m_l}(\cos \theta) \quad (2.6)$$

$$\Phi(\phi) = \exp(im_l\phi) \quad (2.7)$$

$$Y_l^{m_l}(\theta, \phi) = P_l^{m_l}(\cos \theta) \exp(im_l\phi) \quad (2.8)$$

Tendo em conta a simetria esférica do sistema e a não variança ante rotações temos que os únicos valores possíveis que m_l pode tomar são:

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (2.9)$$

Desta forma, temos que $l \leq |m_l|$, e que o número quântico l pode tomar os seguintes valores $l = 0, 1, 2, \dots$, enquanto o número m_l toma os valores $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$, com degenerescência igual a $2l + 1$. Por outro lado, a solução da parte radial pode ser escrita como sendo:

$$R(r) = V_n^l \left(\frac{Zr}{na_0} \right) \exp \left(\frac{Zr}{na_0} \right) \quad (2.10)$$

Donde, V_n^l , são os conhecidos polinômios generalizados de Laguerre e também é definido o raio de Bohr como, $a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/(m_e e^2)$, com um valor $a_0 = 52.92$ pm. Vale a pena mencionar, que da condição de normalização tem-se que n pode tomar os valores $n = 1, 2, 3, \dots$ e $n > l$, além disso l pode tomar os seguintes valores $l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1)$. Temos por outro lado que tanto L_z quanto L^2 , podem ser medidos simultaneamente (operadores que comutam), os quais são os operadores associados ao momento angular ao longo da direção z e total ao quadrado, respectivamente.

Como exemplo podemos citar o problema de um átomo em um potencial central tipo Coulomb $V(r)$ dependente de n , mas não de l e m_l , donde:

$$V_n^l \rightarrow V_1^0 = 1 \quad (2.11)$$

e as auto-energias associadas ao sistema tem a seguinte forma:

$$\epsilon_n = -\frac{Z^2 e^4 m_e}{8\epsilon_0 \hbar^2 n^2} = -\frac{Z^2 R_0}{n^2} \quad (2.12)$$

Sendo, R_0 definido como o parâmetro de Rydberg, e tomando o valor de $R_0 = 13.61$ eV, o qual caracteriza a diferença entre os níveis energéticos.

De forma geral temos que um conjunto específico de números quânticos n, l, m_l, m_s e uma função $\Psi(r, \theta, \phi)$, caracterizam os orbitais elétricos. Estes números quânticos tem uma interpretação direta na descrição dos orbitais eletrônicos, sendo que:

- n , é chamado de número quântico principal, e determina a energia de uma órbita em particular ($n \in \mathbb{N}$). Em notação atômica, n pode tomar os valores $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \dots$ que correspondem às camadas $K, L, M, N, O, P, K, \dots$, e assim por diante.

- l , é o número quântico associado ao momento angular orbital, e toma os seguintes valores em notação espectroscópica $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ e são associados em notação eletrônica aos orbitais s, p, d, f, \dots . Tem-se que para um valor particular de l , o momento total angular de um elétron em movimento orbital é dado por $|\vec{L}| = \hbar\sqrt{l(l+1)}$, também vale salientar que cada orbital descrito por um número l específico aceita um número fixo de elétrons, diga-se, $s \rightarrow 2e^-$, $p \rightarrow 6e^-$, $d \rightarrow 10e^-$, $f \rightarrow 14e^-$, e assim por diante, respeitando sempre o princípio de exclusão de Pauli.
- m_l , número quântico magnético, toma os seguintes $(2l+1)$ valores $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$. Este número determina a componente do momento angular ao longo de uma direção particular do espaço, usualmente ao longo da qual se aplica o campo magnético.
- m_s , número quântico de spin. O número m_s determina a componente do spin s ao longo da direção de um campo aplicado, e toma os valores $m_s = \pm 1/2$.

2.3.2 Átomos com vários elétrons.

Para ficarmos mais próximos da realidade, vale a pena salientar o caso geral dos átomos com vários elétrons. Portanto, quando estamos descrevendo estes átomos, temos que acrescentar um termo na hamiltoniana produto da repulsão entre eles, em forma de uma energia potencial, além de somar sobre todas as contribuições dos elétrons.

$$V_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.13)$$

$$\hat{H}_0 = \sum_i^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.14)$$

Para resolver estes problemas se usa a teoria de Hartree-Fock. Somente vamos ter em conta as seguintes observações sobre os números quânticos envolvidos na descrição do átomo.

$$S = \sum_i^N s_i \quad M_S = \sum_i^N m_{s_i} \quad L = \sum_i^N l_i \quad M_L = \sum_i^N m_{l_i} \quad (2.15)$$

Tomando como notação $L = 0, 1, 2, 3, \dots$ como sendo S, P, D, F, \dots , além disso indicando a multiplicidade do spin $(2S + 1)$ e o valor de J , podemos descrever o estado eletrônico de um íon determinado através das regras de Hund. Como uma observação importante, devemos salientar que através do princípio de exclusão de Pauli se chega a que $\Delta L = \pm 1$. O estado

eletrônico de um íon determinado pode ser representado pela seguinte fórmula $^{2S+1}X_J$, onde X representa o valor de L , é os outros elementos já foram discutidos neste mesmo parágrafo;

Por outro lado, a hamiltoniana que descreve um sistema está composta pela soma das interações entre os elementos dos sistemas, assim como das propriedades de cada elemento em si:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{so} + \hat{H}_{cef} + \hat{H}_Z \quad (2.16)$$

Sendo identificado os termos da hamiltoniana como: \hat{H}_0 , referente à interação do tipo Coulomb, \hat{H}_{so} , interação spin-orbita, \hat{H}_{cef} , interação com o campo cristalino e \hat{H}_Z interação tipo Zeeman. A continuação vamos dar uma revisão nas Regras de Hund, as quais são muito úteis no preenchimento dos níveis eletrônicos $3d$ e $4f$ e posteriormente analisaremos cada uma das hamiltonianas na descrição do átomo assim como as interações associadas.

2.3.3 Regras de Hund.

A solução da equação de Schrodinger para um átomo com mais de um elétron no estado fundamental se torna complexa, e portanto um pouco tedioso o processo de preenchimento dos níveis de energia. Para preencher adequadamente os níveis eletrônicos especialmente em sistemas $3d$ e $4f$, as regras de Hund são de muita utilidade.

1. Maximizar S para a configuração eletrônica desejada.
2. Maximizar L de forma consistente com S .
3. Analisar a interação de L e S .
 - a. $J = L + S$ se está o nível eletrônico a mais da metade preenchido.
 - b. $J = L - S$ se está o nível eletrônico a menos da metade preenchido.
 - c. $J = S$ se esta preenchido justo pela metade, $L = 0$.

2.3.4 Interação Spin-Órbita.

Este tipo de interação vem do acoplamento entre os momentos magnéticos angulares e de spin, e seu carácter é puramente quântico. Vale a pena salientar que a interação spin-órbita é a

origem de muitos dos fenômenos interessantes no magnetismo, incluindo: anisotropia magneto cristalina, magnetostricção, magneto impedância anisotrópica, anomalias planares e efeito Hall de spin, entre outra. A hamiltoniana associada a este tipo de interação pode ser escrita como sendo:

$$\hat{H}_{so} = \frac{\Delta}{\hbar^2} \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (2.17)$$

Donde, Δ está relacionada à constante de acoplamento de um elétron (ou energia de acoplamento spin-órbita de um elétron) λ como, $\Delta = \pm\lambda/2S$, sendo que $\lambda = -\mu_0\mu_B^2 Z^4/4\pi a_0^3$. Quando é ativado o acoplamento spin-órbita, os estados atômicos no acoplamento $L - S$ são rotulados pelos números quânticos (L, S, J, M_J) , onde M_J é o número quântico magnético total. Consequentemente, as regras de Hund testificam que Δ é positivo para a primeira metade dos elementos do tipo $3d$ e $4f$ e negativo para a segunda metade (Tabela 1 e 2).

2.3.5 Interação tipo Zeeman.

Quando um campo magnético externo \vec{B} é aplicado a um sistema atômico, a degenerescência é quebrada, o que significa que a energia de interação dos momentos magnéticos com um campo aplicado é quantizada. Essa divisão de energia de um átomo em um campo magnético aplicado \vec{B} é conhecida como efeito Zeeman e é definida como a interação do momento magnético total de um átomo ou íon magnético \vec{m} com um campo externo aplicado. Este tipo de interação é descrito pela hamiltoniana (Equação 2.19).

$$\vec{m} = \frac{g\mu_B}{\hbar} (\vec{L} + 2\vec{S}) \quad (2.18)$$

$$\hat{H}_Z = \frac{g\mu_B}{\hbar} (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B} \quad (2.19)$$

Quando o campo é aplicado ao longo do eixo z , a expressão da hamiltoniana toma a forma:

$$\hat{H}_Z = \frac{g\mu_B}{\hbar} (L_z + 2S_z)B \quad (2.20)$$

Sendo que surge desta hamiltoniana o fator de Lande g (ou de divisão espectral), o qual se define para um átomo com vários elétrons, como a variação da componente do momento magnético ao longo de \vec{L} em unidades de μ_B , e pode ser calculado como:

$$g = \frac{3}{2} + \frac{[S(S+1) - L(L+1)]}{2J(J+1)} \quad (2.21)$$

2.3.6 Campo cristalino.

Tem-se conhecimento que a densidade de carga eletrônica (distribuição eletrônica) $\rho_0(r)$ de um íon interage com as cargas de seu entorno cristalino. Por outro lado, vale salientar que em sistemas metálicos as contribuições dos elétrons de condução pode ser ignorada devido seu carácter itinerante.

O potencial elétrico $\phi_{cf}(r)$ produzido pela distribuição de cargas fora do íon é:

$$\phi_{cf}(r) = \int \frac{\rho_0(\vec{r}')}{4\pi\epsilon_0|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \quad (2.22)$$

Desenvolvendo o termo $|\vec{r} - \vec{r}'|^{-1}$ em função dos harmônicos esféricos.

$$\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \frac{1}{r'} \sum_n \frac{4\pi}{2n+1} \left(\frac{r}{r'}\right)^n \sum_{m=-n}^n (-1)^m Y_n^{-m}(\theta', \phi') Y_n^m(\theta, \phi) \quad (2.23)$$

$$\phi_{cf}(r) = \sum_n \sum_{m=-n}^n r^n \gamma_{nm} Y_n^m(\theta, \phi) \quad (2.24)$$

sendo;

$$\gamma_{nm} = \frac{4\pi}{2n+1} \int \frac{\rho(\vec{r}') (-1)^m Y_n^{-m}(\theta', \phi')}{r'^{n+1}} d^3r' \quad (2.25)$$

com isto em mente, a interação com o campo cristalino pode ser escrita como uma integral sobre o espaço da função densidade de carga vezes o potencial produzido por estas.

$$\hat{H}_{cf} = \int \rho_0(\vec{r}) \phi_{cf}(\vec{r}) d^3r \quad (2.26)$$

Tendo assim que, a interação dos íons paramagnéticos com o campo cristalino, gera dois efeitos fundamentais, primeiro: o acoplamento dos vetores \vec{L} e \vec{S} é afetado, de forma que os estados não podem ser já especificados pelos valores de \vec{J} . Segundo: os $(2L+1)$ subníveis pertencentes a um valor de L , agora se podem separar e em alguns casos produzem efeitos importantes, na contribuição do movimento orbital ao momento magnético (KITTLE, 1971)

É importante salientar que:

1. Os efeitos do campo cristalino são relativamente fracos nos elementos de terras raras, visto que os elétrons nos níveis $4f$ estão localizados no interior do átomo, provocando uma blindagem deste em relação a interação com o campo cristalino.
2. O campo cristalino é tratado como uma perturbação.
3. O campo cristalino atua sobre os estados $|L, M_L, S, M_S\rangle$ de \hat{H}_0 para os metais de transição (orbitais $3d$).
4. Os estados $4f$, são estados localizados em sólidos para qualquer descrição.

2.4 DIAMAGNETISMO.

O diamagnetismo é uma característica intrínseca da matéria. Se observamos o movimento de um elétron em torno do núcleo, numa visão semiclássica, este comporta-se de forma similar como mostrado na Figura 7, com um movimento de rotação sobre uma orbital circular (em primeira aproximação) entorno de um eixo que passa pelo núcleo e também girando sobre seu próprio centro (similar ao modelo planetário). Além disso, seu movimento circular ao redor do núcleo pode ser considerado como uma corrente e induz um campo magnético (Figura 7) pela lei de Lenz, caracterizado por um momento magnético \vec{m} orientado na direção contrária ao campo.

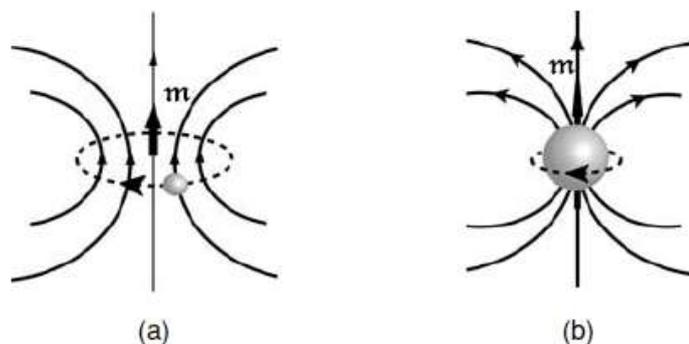


Figura 7 – Representação esquemática da lei de Lenz em um átomo. (a) momento magnético angular, produzido pelo movimento de um elétron entorno do núcleo, (b) momento de spin intrínseco do elétron, figura adaptada da literatura (COEY, 2010).

O momento magnético produzido é proporcional ao momento angular \vec{L} angular do elétron,

$$\vec{m} = \frac{-|e|\hbar}{2m_e c} \vec{L} = \left(\frac{e}{2m_e c}\right)m_e \omega_L \bar{\rho}^2 = -\frac{e^2}{4m_e c^2} \vec{H} \bar{\rho}^2 \quad (2.27)$$

Onde ω_L é a frequência de precessão de Larmor, ou precessão do momento magnético ao redor da direção do campo gerado. Na aproximação da distribuição esférica de cargas o raio da órbita é $\bar{\rho}^2 = \bar{x}^2 + \bar{y}^2$, e qualquer ponto sobre a esfera tem raio $r^2 = \bar{x}^2 + \bar{y}^2 + \bar{z}^2$, donde, podemos escrever o raio da orbita em função do raio da esfera como sendo $\bar{\rho}^2 = 2/3r^2$. Pelo que a susceptibilidade pode ser calculada somando sobre os Z elétrons do átomo, e a susceptibilidade por mol pode ser calculada multiplicando pelo número de Avogadro N_a .

$$\chi = \frac{\vec{H}}{\vec{M}} = -\frac{N_a e^2}{6m_e c^2} \sum_{i=1}^Z \bar{r}_i^2 \quad (2.28)$$

A equação 2.28 representa a susceptibilidade diamagnética. Da equação anterior podemos concluir, (i) que a susceptibilidade diamagnética sempre é negativa pois $\sum \bar{r}_i^2 > 0$, (ii) o diamagnetismo é uma propriedade da matéria, (iii) a temperatura não entra de forma explicita na susceptibilidade e (iv) o valor da magnetização é proporcional a $\sum \bar{r}_i^2$.

Baseado nisso, Pascal propôs que o diamagnetismo de uma molécula pudesse ser determinado de maneira aditiva usando valores para a suscetibilidade diamagnética de cada átomo χ_{Di} e a do tipo de ligação λ_i na molécula (BAIN; BERRY, 2008), sendo que λ_i é visto como uma correção a susceptibilidade diamagnética total:

$$\chi_D = \sum_i (\chi_{Di} + \lambda_i) \quad (2.29)$$

Para os elementos estudados temos que os íons envolvidos apresentam uma susceptibilidade diamagnética a qual é apresentada na tabela (3)).

Tabela 3 – Susceptibilidade diamagnética dos elementos envolvidos na tese.

Íons	$\chi_D(10^{-6}emu/mol)$
Eu^{3+}	-20.0
Ho^{3+}	-19.0
Cr^{3+}	-11.0
O^{2-}	-12.0

Comumente, para o cálculo da susceptibilidade de sais e misturas metálicas usa-se a seguinte formula:

$$\chi_D = \sum_i \chi_{cation} + \sum_j \chi_{anions} \quad (2.30)$$

Tabela 4 – Susceptibilidade diamagnética das amostras em estudo.

Amostras	$\chi_D(10^{-6}emu/mol)$
$EuCrO_3$	-67.0
$Eu_{0.5}Ho_{0.5}CrO_3$	-66.0
$HoCrO_3$	-66.5

Vale salientar que esta abordagem do problema é muito simplificada, devido ao fato de que estamos olhando somente o movimento circular e não o de rotação ao redor do núcleo o qual influi significativamente no momento angular, gerando uma precessão deste. Também não se leva em conta a quantização do momento angular nem do spin do elétron.

2.5 PARAMAGNETISMO.

Por outro lado, já nos anos 1895, Curie provou que existe um certo conjunto de materiais que possuem uma susceptibilidade com forte dependência com a temperatura quando aplicamos um campo magnético externo. Esta dependência foi expressa como $\chi = C/T$, sendo C conhecida comumente como constante de Curie. Nos prelúdios da mecânica estatística esta dependência empírica foi provada de forma estrita para um sistema simples de dois níveis e resumida na teoria de Brillouin.

2.5.1 Teoria de Brillouin.

A teoria de Brillouin, é comumente chamada de teoria quântica do paramagnetismo. Para exemplificar isto, vamos dar uma olhada no caso limite de um elétron em presença de um campo aplicado. Tratando este sistema inicialmente, como um sistema de dois níveis, $J = 1/2$, $S = 1/2$, $L = 0$ e $M_S = \pm 1/2$, temos que os níveis tem uma separação energética igual a $2\mu_0\mu_B H$. Por outro lado, fazendo uso da expressão para o valor médio de uma grandeza em física estatística, obtemos que o valor médio da magnetização na direção do campo aplicado é:

$$\langle m_z \rangle = g\mu_B J \tan(x) \quad , \text{sendo,} \quad x = \mu_0\mu_B g M_J H / k_B T \quad (2.31)$$

Analisando o caso específico, de campos pequenos, temos que o termo $\tan(x) \approx x$, e definindo a susceptibilidade magnética de n átomos como sendo: $\chi = n\langle m_z \rangle / H$, obtemos a expressão para a lei de Curie:

$$\chi = \frac{n\mu_0\mu_B^2g^2J^2}{k_B T} = \frac{C}{T}, \text{ sendo, } C = \frac{n\mu_0\mu_B^2g^2J^2}{k_B} \quad (2.32)$$

Consequentemente, o caso quântico geral é tratado pela teoria desenvolvida por Brillouin. Neste caso o momento magnético total (J) é a soma dos momentos magnéticos orbitais (L) e de spin (S) totais, de forma que $m = -g\mu_B J/\hbar$, neste caso temos $2J + 1$ níveis de energias, com energias $\epsilon_i = \mu_0\mu_B g M_J H$, com momentos magnético na direção do campo aplicado $m_{zi} = \mu_B g M_J$, onde, $M_J = J, J - 1, \dots, J$. Definindo:

$$y = \frac{\mu_0\mu_B g H}{k_B T}, \text{ e fazendo uso de: } \frac{d(\ln(z))}{dy} = \frac{1}{z} \frac{dz}{dy} \quad (2.33)$$

podemos escrever a magnetização ao longo da direção do campo aplicado como:

$$\langle m_z \rangle = g\mu_B \frac{\partial}{\partial y} \left[\ln \sum_{-J}^J \exp(-M_J y) \right] \quad (2.34)$$

Mediante o uso de manipulações matemáticas que envolvem escrever o termo exponencial em forma de uma progressão geométrica, chegamos a seguinte expressão:

$$\langle m_z \rangle = \frac{g\mu_B}{2} \left[(2J + 1) \coth\left(\frac{(2J + 1)y}{2}\right) - \coth\left(\frac{y}{2}\right) \right] \quad (2.35)$$

Fazendo a troca de variável $x = Jy$;

$$\langle m_z \rangle = m_0 \left[\frac{(2J + 1)}{2J} \coth\left(\frac{(2J + 1)x}{2J}\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right) \right] \quad (2.36)$$

Onde $m_0 = g\mu_B J$ é o momento máximo e a quantidade entre colchete é a função de Brillouin.

$$\langle m_z \rangle = m_0 B_J(x) \quad (2.37)$$

Esta expressão se reduz à de Langevin quando tomamos o limite $J \rightarrow \infty$, e $\tan(x)$, quando, $J = 1/2$ e $g = 2$. Para o limite $x \ll 1$, a função de Brillouin pode ser escrita como sendo:

$$B_J(x) \approx \frac{J + 1}{3J} x - \frac{[(J + 1)^2 + J^2](J + 1)}{90J^2} x^3 + \dots \quad (2.38)$$

Usando o primeiro termo desta expressão chegamos a lei de Curie para a susceptibilidade:

$$\chi = \frac{g^2 \mu_0 n J(J + 1) \mu_B^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (2.39)$$

Esta teoria do magnetismo localizado dá uma excelente descrição dos íons $3d$ e $4f$ em sais com momentos magnéticos diluídos, onde os momentos magnéticos não interagem uns com os outros, também funciona em metais com impurezas magnéticas.

Esta teoria ajusta adequadamente um grande conjunto de respostas magnéticas de vários íons para diferentes temperaturas, exemplo disto são os íons de Gd^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} , entre outros.

2.5.2 Paramagnetismo de Van-Vleck.

Em alguns casos, o estado fundamental pode estar muito próximo do primeiro estado excitado, o qual pode contribuir para o cálculo da susceptibilidade magnética de duas maneiras:

1. Os estados podem ser divididos por efeito Zeeman e preenchidos termicamente como usualmente ocorre.
2. Com a aplicação de um campo magnético externo, se mistura parte dos estados excitados no estado fundamental.

Este tipo de susceptibilidade é de fundamental importância para o estudo dos íons Eu^{3+} e Sm^{2+} . Sendo que, o íon Eu^{3+} no estado fundamental ($J = 0$), é não magnético, mas se é incluído o primeiro estado excitado ($J = 1$) aparecem propriedades magnéticas associadas dependentes da temperatura.

Esta excitação pode ser vista como uma perturbação na mecânica quântica, onde a correção à energia do íon pode ser escrita como sendo:

$$E_i = \left(\frac{\mu_B}{\hbar}\right)^2 \frac{|\langle g | (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B} | e \rangle|^2}{\Delta E} \quad (2.40)$$

Sendo $|g\rangle$ o estado fundamental e $|e\rangle$ o primeiro estado excitado. A susceptibilidade pode se escrever como sendo:

$$\chi = 2N\mu_0 \left(\frac{\mu_B}{\hbar}\right)^2 \frac{|\langle g | (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B} | e \rangle|^2}{\Delta E} \quad (2.41)$$

Por outro lado, o elemento Európio pertence ao grupo das terras raras, com o número atômico de 63 e configuração eletrônica no isótopo estável $4f^7 6s^2$. Geralmente, assume o estado de oxidação de (3+), embora o estado de oxidação de (2+) também seja comum. Para o íon trivalente de európio com configuração de elétrons $4f^6$, temos que este possui uma

degenerescência igual a $2L + 1$. Os números quânticos totais ; que caracterizam o íon Eu^{3+} são ($S = 3, L = 3, J = 0$). Dado que o número quântico total é $J = 0$ pode se afirmar que o íon é não magnético e a susceptibilidade de Curie-Weiss é zero.

Entretanto, quando o intervalo de energia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado no íon Eu^{3+} são comparáveis com $k_B T$ e, portanto, existe uma sobreposição dos estados de energia 7F_0 e 7F_1 o que pode causar um momento magnético efetivo diferente de zero. Neste caso a susceptibilidade tipo Van-Vleck para o íon Eu^{3+} , pode ser calculada pela seguinte Equação 2.42 (LUEKEN, 2008).

$$\chi_{VV} = \frac{\mu_0 N \mu_B^2}{3k_B T} \mu_{eff}^2 \quad (2.42)$$

$$\begin{aligned} \mu_{eff} = \frac{1}{Z} & \left[144 \frac{k_B T}{\xi} + \left(\frac{27}{2} - 9 \frac{k_B T}{\xi} \right) \exp\left(-\frac{\xi}{6k_B T}\right) + \right. \\ & + \left(\frac{135}{2} - 15 \frac{k_B T}{\xi} \right) \exp\left(-\frac{\xi}{2k_B T}\right) + \left(189 - 21 \frac{k_B T}{\xi} \right) \exp\left(-\frac{\xi}{k_B T}\right) + \\ & + \left(405 - 27 \frac{k_B T}{\xi} \right) \exp\left(-\frac{5\xi}{3k_B T}\right) + \left(\frac{1485}{2} - 33 \frac{k_B T}{\xi} \right) \exp\left(-\frac{5\xi}{2k_B T}\right) + \\ & \left. + \left(\frac{2457}{2} - 39 \frac{k_B T}{\xi} \right) \exp\left(-\frac{7\xi}{2k_B T}\right) \right] \quad (2.43) \end{aligned}$$

Onde, μ_{eff} é o momento efetivo do íon Eu^{3+} calculado mediante à função de partição descrita como:

$$\begin{aligned} Z = 1 + 3 \exp\left(-\frac{\xi}{6k_B T}\right) + 5 \exp\left(-\frac{\xi}{2k_B T}\right) + 7 \exp\left(-\frac{\xi}{k_B T}\right) + \\ + 9 \exp\left(-\frac{5\xi}{3k_B T}\right) + 11 \exp\left(-\frac{5\xi}{2k_B T}\right) + 13 \exp\left(-\frac{7\xi}{2k_B T}\right) \quad (2.44) \end{aligned}$$

Sendo que o parâmetro de acoplamento de spin-órbita ξ para o íon de Eu^{3+} , toma o valor de 1360 cm^{-1} (LUEKEN, 2008).

Vale salientar que quando queremos caracterizar um determinado íon, devemos identificar quais são os números quânticos que melhor descrevem seu estado eletrônico. Pelo que, para os elementos de terras raras que possuem orbitais $4f$ o número quântico J é considerado um bom número quântico, podendo calcular o momento efetivo do íon pela seguinte formula com $\mu_{eff} = g\sqrt{J(J+1)}$. Já para os elementos de transição que possuem orbitais $3d$ o número quântico que melhor descreve os estados eletrônicos é o S , e a formula para calcular a susceptibilidade magnética efetiva fica da seguinte forma $\mu_{eff} = g\sqrt{S(S+1)}$.

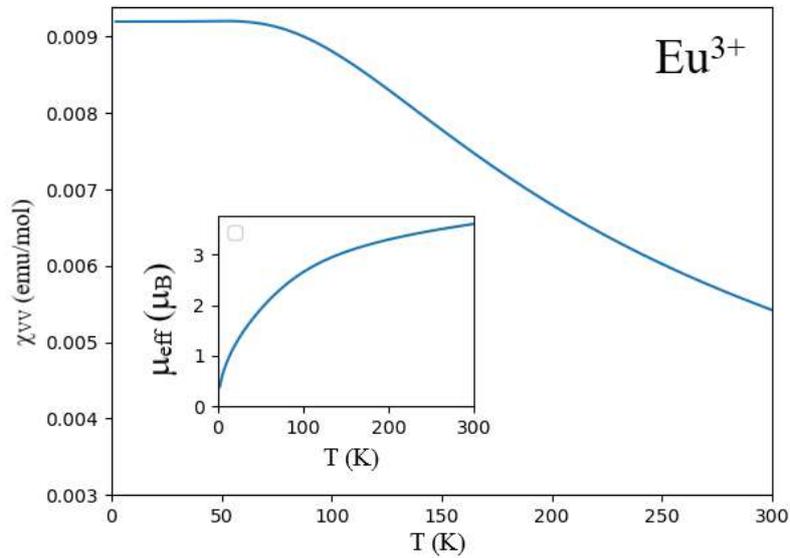


Figura 8 – Cálculo teórico da susceptibilidade de Van-Vleck para um íon livre de Eu^{3+} , no gráfico inserido observasse a variação dos valores do momento efetivo com a temperatura.

Para os elementos envolvidos na pesquisa, os μ_{eff} teóricos podem ser calculados por estas duas expressões e estes estão resumidos na tabela a seguir:

Tabela 5 – Caracterização eletrônica e magnética dos íons de estudo.

Íons	S	L	J	g	$\mu_{eff} = g\sqrt{J(J+1)}$	$\mu_{eff} = g\sqrt{S(S+1)}$	μ_{eff}^{exp}	C.E.
Cr^{3+}	3/2	3	3/2	2/5	0.87	3.87	3.8	${}^4F_{3/2}$
Eu^{3+}	3	3	0	0	0	0	3.4	7F_0
Ho^{3+}	2	6	8	5/4	10.61	10.65	10.4	5I_8

2.6 FERROMAGNETISMO.

Quando estudamos o caso dos materiais paramagnéticos, fizemos a suposição de que os momentos magnéticos envolvidos não interagem uns com os outros. No entanto, existe um conjunto de materiais que tem um acoplamento forte entre os momentos magnéticos e tem que ser incluído nas considerações feitas nas teorias, devido ao fato de que este acoplamento modifica significativamente a resposta do material. Dentre as classes de materiais que possuem um acoplamento forte, encontram-se os materiais ferromagnéticos e antiferromagnéticos, cada um deles com suas subclasses. Devido à que esta seção se refere somente ao ferromagnetismo e fundamentalmente aos materiais ferromagnéticos, vamos a deixar a classificação dos materiais antiferromagnéticos e suas subclasses para próximas seções.

2.6.1 Formalismo de Curie-Weiss (Campo molecular).

A teoria original de Weiss foi baseada no paramagnetismo clássico de Langevin, mas foi logo estendida para a teoria mais geral de Brillouin. A ideia em síntese, é que existe um "campo molecular" interno que é proporcional à magnetização do material.

$$\vec{H}_i = n_W \vec{M} + \vec{H} \quad (2.45)$$

Sendo \vec{H}_i a contribuição interna produto de um campo aplicado externo \vec{H} , n_W uma constante de proporcionalidade e \vec{M} a magnetização. Vale salientar, que para induzir uma magnetização espontânea à temperatura ambiente, \vec{H}_i tem que tomar valores enormes.

Neste cenário, a magnetização é dada pela teoria de Brillouin, com $M_0 = nm_0 = ng\mu_B J$, onde n é o número de átomos magnéticos por unidade de volume.

$$M = M_0 B_J(x) \quad (2.46)$$

Onde, $x = \mu_0 m_0 (n_W M + H) / k_B T$. Analisando a situação, quando o campo externo aplicado é zero ($H = 0$), M é a magnetização espontânea do material M_s .

$$\frac{M_s}{M_0} = B_J(x_0) \quad (2.47)$$

Onde, $x_0 = \mu_0 m_0 n_W M_s / k_B T$. Colocando x_0 em função de M_0 , e fazendo uso da seguinte expressão, $M_0 = nm_0 (m_0 = M_0/n)$, temos que:

$$x_0 = \frac{\mu_0 M_0 n_W M_s}{n k_B T} \quad (2.48)$$

$$\frac{M_s}{M_0} = \frac{n k_B T}{\mu_0 n_W M_0^2} x_0 \quad (2.49)$$

Consequentemente esta expressão pode ser escrita em termos da constante de Curie (C), como sendo:

$$\frac{M_s}{M_0} = \frac{(J+1)T}{3JCn_W} x_0 \quad (2.50)$$

As soluções das Equações 2.46 e 2.47 podem ser encontradas simultaneamente mediante o método gráfico ou numericamente. Além disso, as equações incluem o caso limite quando $J \rightarrow \infty$, relacionado com a teoria de Langevin. Já na teoria de Brillouin, a magnetização se

aproxima da temperatura zero com uma inclinação horizontal, conforme exigido pela teoria termodinâmica. Nesse cenário, quando S é um bom número quântico, J é substituído por S .

Vale a pena salientar, que esta teoria é uma das primeiras a conseguir explicar satisfatoriamente as transições de fase. Para $T > T_C$ todos os momentos magnéticos no material estão completamente desordenados, sendo que os níveis energeticos M_J são $2J + 1$ vezes degenerados e todos são igualmente populados.

Consequentemente, para valores pequenos de x a função de Brillouin pode ser aproximada a: $B_J(x) \approx [(J + 1)/3J]x$, portanto, existe uma relação direta entre a constante de Curie e a temperatura de Curie ($T_C = n_W C$).

Por outro lado, a susceptibilidade paramagnética acima de T_C obtida através da Equação 2.46 no limite de x pequeno, tem como resultado a lei Curie-Weiss:

$$\chi = C/(T - \theta_p) \quad , \text{ onde, } \quad \theta_p = T_C = \mu_0 n n_W g^2 \mu_B^2 J(J + 1)/3k_B \quad (2.51)$$

Sendo que a constante de Curie é $C = \mu_0 n g^2 \mu_B^2 J(J + 1)/3k_B$, que pode ser escrita em termos do momento efetivo como sendo, $C = \mu_0 n \mu_{eff}^2 / 3k_B$, onde, $\mu_{eff} = g \sqrt{J(J + 1)}$. Nesta teoria, a temperatura de Curie paramagnética θ_p é igual à temperatura de Curie T_C , correspondente ao ponto onde a suscetibilidade magnética diverge.

2.6.2 Interações de troca.

As origens das interações de troca são puramente quânticos sem análogo clássico. Muitos autores, dentre eles o Coey (COEY, 2010) se baseiam no exemplo da molécula de H_2 , com dois átomos, cada um tendo um elétron em um orbital $1s$ do hidrogênio. Os elétrons de átomos vizinhos não podem ocupar o mesmo estado quântico e tem que cumprir o principio de exclusão Pauli, que estabelece que dois elétrons em um átomo não podem ter os quatro números quânticos iguais.

Por outro lado, temos energias diferentes para configurações de spins $\uparrow i \uparrow j$ e $\uparrow i \downarrow j$ dos átomos i e j vizinhos. Como os elétrons são partículas indistinguíveis, então a troca dos elétrons $|\Psi(1, 2)|^2 = |\Psi(2, 1)|^2$ da a mesma densidade eletrônica. Sendo, que os elétrons são férmios, a única solução possível é que a função total dos dois elétrons seja antissimétrica ($\Psi(1, 2) = -\Psi(2, 1)$).

Consequentemente, a função total $\Psi(1, 2)$ é o produto das funções das coordenadas es-

paciais e de spin $\Phi(r_1, r_2)$ e $\chi(s_1, s_2)$, respectivamente. Resolvendo a equação de Schrödinger (2.5) para dois átomos $H(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, obtemos as funções de ondas que caracterizam cada átomo $\Psi_1(r_1)$ e $\Psi_2(r_2)$. Neste cenário, as funções de spin simétricas e antissimétricas são (Figura 9) os estados triplete (2.53) e singlete (2.54) de spin:

$$\Phi_s = 1/\sqrt{2}(\Phi_1 + \Phi_2) \quad \Phi_a = 1/\sqrt{2}(\Phi_1 - \Phi_2) \quad (2.52)$$

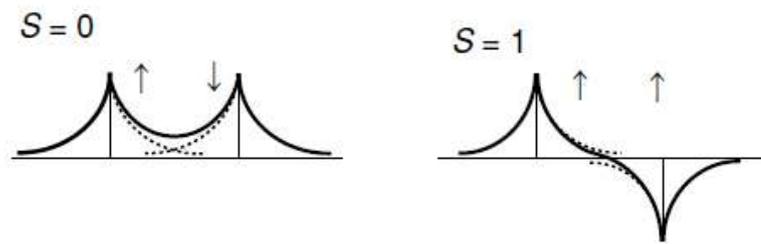


Figura 9 – Distribuição espacial da função de onda simétrica para uma molécula de H_2 . Figura modificada da literatura (COEY, 2010).

$$S = 1 \quad ; \quad M_S = 0, \pm 1 \quad ; \quad \chi_s = |\uparrow_1\uparrow_2\rangle; 1/\sqrt{2}(|\uparrow_1\downarrow_2\rangle + |\downarrow_1\uparrow_2\rangle); |\downarrow_1\downarrow_2\rangle \quad (2.53)$$

$$S = 0 \quad ; \quad M_S = 0 \quad ; \quad \chi_a = 1/\sqrt{2}(|\uparrow_1\downarrow_2\rangle - |\downarrow_1\uparrow_2\rangle) \quad (2.54)$$

Tendo em conta que a função de onda total tem que ser antissimétrica, a função de distribuição espacial simétrica deve multiplicar a função de spin antissimétrica e vice-versa. Portanto, as funções de onda anti-simétricas totais são:

$$\Phi_I = \Psi_s(1, 2)\chi_a(1, 2) \quad \text{e} \quad \Phi_{II} = \Psi_a(1, 2)\chi_s(1, 2) \quad (2.55)$$

Quando os dois elétrons estão em um estado de triplete de spin, não pode haver chance de encontrá-los no mesmo ponto do espaço. Elétrons com spins paralelos se evitam. Mas se os elétrons estão no estado de spin singlete, com spins antiparalelos, há alguma probabilidade de encontrá-los no mesmo lugar, porque a parte espacial da função de onda é simétrica sob a troca de elétrons.

As energias dos dois estados podem ser avaliadas a partir da Hamiltoniana na equação de Schrödinger. Donde temos que, a variação da energia entre o estado singlete Φ_I e o estado triplete Φ_{II} é $2J$. Onde J é a integral de troca.

$$J = \int \Phi_1^*(r') \Phi_2^*(r) H(r', r) \Phi_1(r) \Phi_2(r') d^3 r' d^3 r \quad (2.56)$$

Esta abordagem foi melhorada e expandida ao caso de vários átomos por Heisenberg, formulando a famosa hamiltoniana, comumente conhecida como hamiltoniana de Heisenberg:

$$H = -2J \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \quad (2.57)$$

onde \hat{S}_1 e \hat{S}_2 são operadores de spin adimensionais. Por outro lado, integral de troca J tem dimensões de energia. $J > 0$ indica uma interação ferromagnética, que tende a alinhar os dois spins paralelamente; $J < 0$ indica uma interação antiferromagnética, que tende a alinhar os dois spins antiparalelos. Quando há uma rede, a hamiltoniana é generalizada para uma soma de todos os pares de átomos nos sítios da rede i, j :

$$H = -2 \sum_{i>j} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \quad (2.58)$$

A constante de troca J de Heisenberg pode ser relacionada à constante de Weiss n_W da teoria do campo molecular $J = \mu_0 n_W n g^2 \mu_B^2 / 2Z$, sendo Z o número de vizinhos mais próximo que entram na soma.

A hamiltoniana de Heisenberg indica que as interações de troca acoplam os spins atômicos. Pode ser aplicado diretamente aos elementos $3d$, onde o campo cristalino garante que o spin seja um bom número quântico, e aos íons de terras raras Eu^{2+} e Gd^{3+} , que não têm momento angular orbital. No entanto, como J é um bom número quântico para as outras terras raras, então S deve ser projetado em J .

2.6.3 Interação de troca direta e indireta.

As interações de troca são possíveis por meio do mecanismo de troca direta entre íons magnéticos com diferente valência $M^N - M^{N-1}$ ou indireta (Figura 10) via íons não magnéticos $M^N - O^{-2} - M^N$, também são chamados de interações de dupla - troca (CHEN et al., 2010) e super - troca (BLUNDELL, 2001), respectivamente. Estes mecanismos de troca, são conhecidas como *double - exchange* e *super - exchange*, por suas siglas em Inglês (SOLYOM, 2007).

Consequentemente, a interação magnética de troca direta consiste na troca entre elétrons de átomos magnéticos vizinhos, sem a participação de um íon intermediando no acoplamento.

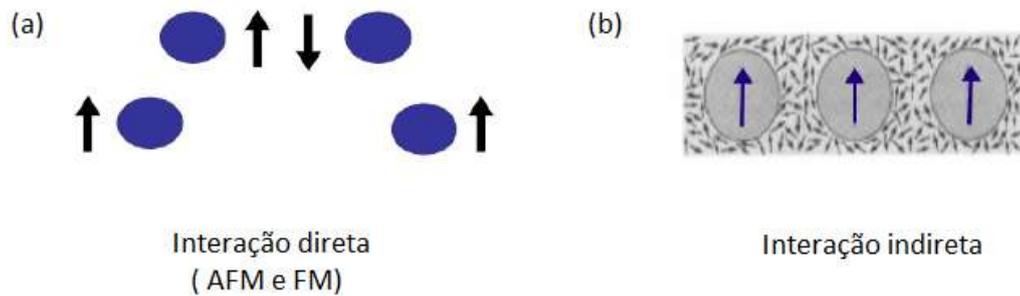


Figura 10 – Representação esquemática das interações de trocas diretas e indiretas, figura modificada da literatura (TAHERI et al., 2016).

2.6.4 Domínios magnéticos e curvas de histerese.

Define-se um domínio magnético como uma região do espaço onde todos os momentos magnéticos estão orientados na mesma direção. Os domínios magnéticos são comumente chamados de domínio de Bloch e são divididos pelas paredes de Bloch, que caracterizam a variação da magnetização de um domínio para outro (Figura 11).

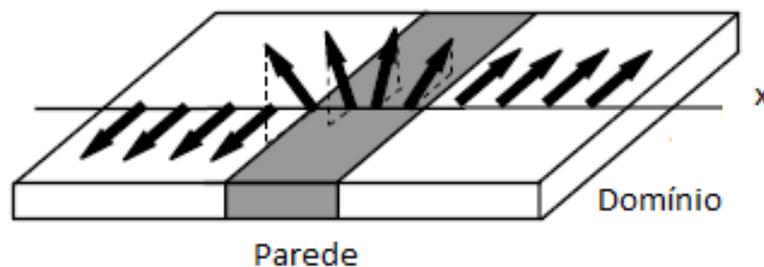


Figura 11 – Descrição gráfica dos domínios e paredes de Bloch. Figura modificada de literatura (COEY, 2010).

Entende-se por um material magnético, aquele que possuem regiões denominadas de domínios magnéticos com diferentes direções de magnetização, de modo a minimizar sua energia. A orientação desses domínios em uma mesma direção, ou magnetização, devido à aplicação de um campo magnético externo resulta em uma curva, chamada de ciclo de histerese magnética, representada pela magnetização em função do campo magnético aplicado, conforme mostrado na Figura 12.

Inicialmente, o material magnético encontra-se desmagnetizado e com o aumento do campo magnético a magnetização sai do zero até atingir seu valor de saturação (M_s). Quando o campo

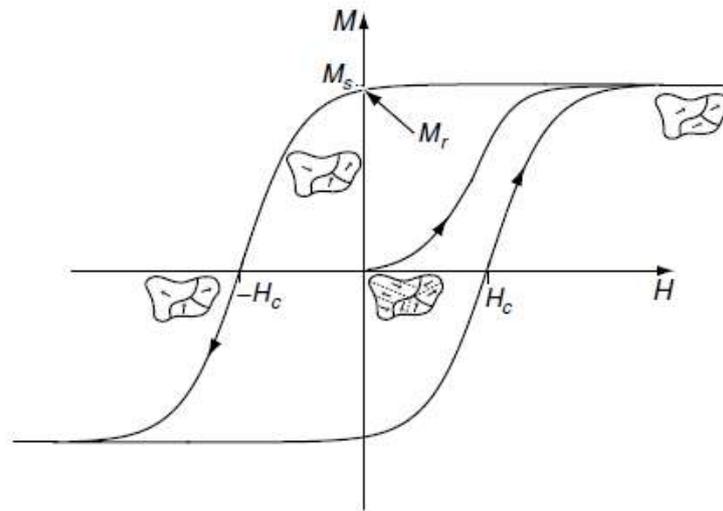


Figura 12 – Magnetização em função do campo magnético aplicado de um material ferromagnético. Figura modificada da bibliografia (COEY, 2010).

aplicado é reduzido a zero, o material possui uma magnetização remanescente (M_r). O campo magnético necessário para reduzir à zero a magnetização é chamado de campo coercitivo (H_c).

Nos materiais compostos por íons magnéticos e não magnéticos, as interações que resultam em um alinhamento dos momentos magnéticos são feitas por meio de interações diretas entre os íons magnéticos, ou indiretas, que ocorrem mediadas por íons não magnéticos. Estas interações geralmente resultam em um alinhamento antiferromagnético. Contudo, dependendo de como os orbitais dos íons magnéticos estão ocupados, podem resultar em uma interação ferromagnética. Nas próximas seções abordaremos estes temas com mais profundidade.

2.7 ANTIFERROMAGNETISMO.

O fenômeno de antiferromagnetismo está presente em materiais que tem uma integral de troca $J < 0$, onde os materiais apresentam sub-redes magnéticas com momentos magnéticos antiparalelos. Estas sub-redes magnéticas tem os momentos magnéticos opostos e iguais. Este ordenamento é quebrado acima de uma certa temperatura conhecida como temperatura de Néel (T_N). Esta temperatura T_N caracteriza a transição de fase antiferromagneto-paramagneto, ou seja, de uma fase ordenada para uma fase totalmente desordenada, a qual é caracterizada por um pico na susceptibilidade magnética e uma anomalia no calor específico, semelhante à encontrada no ponto Curie de um ferromagneto. Por outro lado, a teoria do

campo molecular é estendida para descrever este tipo de fenômeno, fato que será exposto nas seguintes seções.

2.7.1 Supertroca.

A interação de troca indireta ou *super-troca*, se dá entre íons não vizinhos, mediada por um terceiro íon. Ao invés disso, elas atuam indiretamente por meio de íons vizinhos. Os momentos magnéticos de spin desses dois metais de transição em um primeiro momento não estão alinhados. Agora, quando um íon com spin no estado "up" se aproxima do íon de O^{2-} , que possui um elétron com spin no estado "up" e um no estado "down" resultando em um momento magnético resultante nulo, a parte do spin no estado "up" do íon O^{2-} será deslocado, dado que spins paralelos repelem-se uns aos outros. Se outro íon é trazido pela direita, ele é forçado a possuir um spin no estado "down" quando se aproxima do spin no estado "up" do íon de O^{2-} , formando assim um alinhamento antiferromagnético (CULLITY; GRAHAM, 2008).

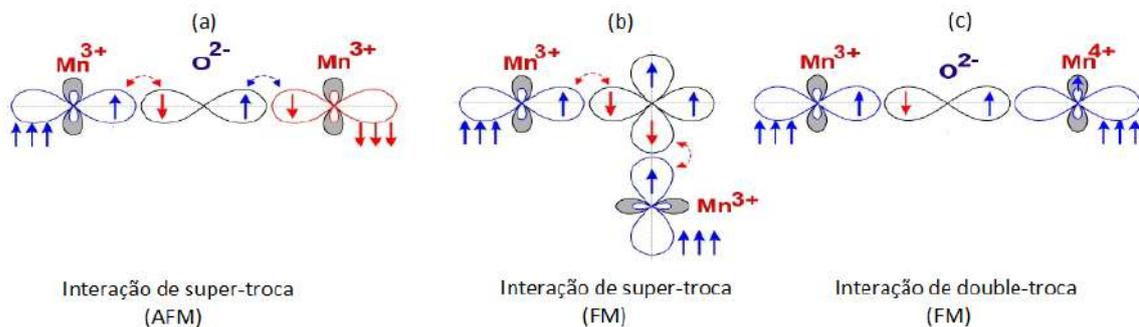


Figura 13 – Representação esquemática das interações de super-troca e double-troca, tomando como exemplo os possíveis ordenamentos do arranjo $Mn - O - Mn$, figura modificada da literatura (TAHERI et al., 2016).

Estas interações de super-troca possibilitam diversas formas de arranjar os spins na rede cristalina de forma que exista um número igual de spins "up" e "down", ou mesmo um alinhamento ferromagnético. A maneira como os spins irão se arranjar na rede depende de relações de simetria e da ocupação eletrônica dos orbitais atômicos (Figura 13).

Como discutido anteriormente, se dois íons magnéticos com orbitais semi-preenchidos se acoplam por meio de um íon não magnético, as interações de troca resultam em um alinhamento antiferromagnético. Agora, em algumas circunstâncias, as interações de super-troca podem resultar em alinhamentos ferromagnéticos (BLUNDELL, 2001). Alguns possíveis orde-

namentos antiferromagnéticos são ilustrados na Figura 14 .

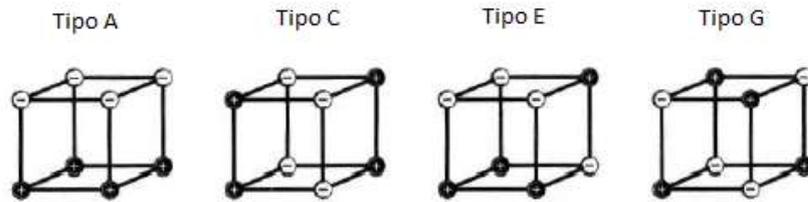


Figura 14 – Vários tipos de ordenamentos antiferromagnéticos que podem ocorrer em uma rede cúbica simples. Sendo (+) e (-) as possíveis estados de spin "up" e "down". Figura modificada da literatura (BLUNDELL, 2001).

A força do acoplamento antiparalelo entre íons metálicos depende, assim como a interação de troca direta, do ângulo da ligação $M-O^{2-}-M$ e é geralmente maior quando o ângulo é de 180° . Pequenos desvios de um acoplamento antiferromagnético ideal também podem existir. Em alguns materiais os spins de duas sub-redes não são totalmente antiparalelos, mais sim levemente inclinados. O resultado é uma pequena magnetização em uma dada direção. Além dos ordenamentos magnéticos, ou configurações de momentos magnéticos descritos até agora, existem muitos outros, principalmente, quando um mesmo material possui mais de um tipo de ordenamento magnético, frustração magnética (BLUNDELL, 2001), ou quando o tamanho das partículas do material possui forte influência, como no superparamagnetismo (BUSCHOW; BOER, 2003). Em especial, configurações dos momentos magnéticos em espirais são também de interesse neste trabalho.

2.7.2 Modelo de Weiss de um antiferromagneto.

Os materiais antiferromagnéticos têm duas sub-redes magnéticas com magnetizações iguais em direções opostas, designadas por A e B , sendo que $M_A = -M_B$. Onde, o coeficiente de Weiss n_{AB} , representa o acoplamento do campo molecular entre sub-redes, e um coeficiente adicional n_{AA} (n_{BB}) pode ser incluído para contabilizar as interações do campo molecular entre as sub-redes da mesma espécie. Por outro lado os campos moleculares internos em cada rede podem ser escritos como sendo:

$$H_A^i = n_{AA}M_A + n_{AB}M_B + H \quad (2.59)$$

$$H_B^i = n_{AB}M_A + n_{BB}M_B + H \quad (2.60)$$

quando, $n_{AA} = n_{BB}$, temos que $M = M_A + M_B$, para $H = 0$. Por outro lado, a magnetização relativa de cada uma das sub-redes (M_α/M_0) tende a zero na temperatura de Néel, sendo que a magnetização de cada uma das sub-redes é representada por uma função de Brillouin.

$$M_\alpha = M_{\alpha 0} B_J(x_\alpha) \quad (2.61)$$

Sendo que α denota cada uma das sub-redes ($\alpha = A, B$) e $x_\alpha = \mu_0 \mu |H_\alpha^i| / k_B T$. Neste caso, também devemos ter em conta que:

$$M_{A0} = -M_{B0} = \frac{n}{2} g \mu_B J = \frac{n}{2} \mu \quad (2.62)$$

onde o número de íons magnéticos por unidade de volume é representada na Equação 2.62 por n , de forma que temos $n/2$ íons por sub-rede. Por outro lado, na região de temperatura acima da temperatura de Néel ($T > T_N$), temos que $M_\alpha = \chi H_\alpha^i$, onde, $\chi = C'/T$, com $C' = \mu_0 (n/2) \mu_{eff}^2 / 3k_B$. Com isto em mente podemos escrever a magnetização para cada uma das sub-redes separadas fazendo uso das Equações 2.59 e 2.60 na região $T > T_N$, como sendo:

$$M_A = \frac{C'}{T} (n_{AA} M_A + n_{AB} M_B + H) \quad (2.63)$$

$$M_B = \frac{C'}{T} (n_{BA} M_A + n_{BB} M_B + H) \quad (2.64)$$

A condição necessária para o surgimento de uma magnetização espontânea nas sub-redes é que as Equações 2.63 e 2.64 tenham uma solução diferente da trivial a campo zero, pelo que o seguinte determinante deve ser zero:

$$\left[\frac{C'}{T} n_{AA} - 1 \right]^2 - \left[\frac{C'}{T} n_{AB} \right]^2 = 0 \quad (2.65)$$

A solução da Equação 2.65 devolve uma expressão para a temperatura de Néel ($T_N = C'(n_{AA} - n_{AB})$) em função dos coeficientes de Weiss. Por outro lado, a susceptibilidade acima de T_N pode ser calculada a través de $\chi = (M_A + M_B)/H$. Fazendo uso das Equações 2.63 e 2.64 obtemos a lei de Curie-Weiss.

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p} \quad (2.66)$$

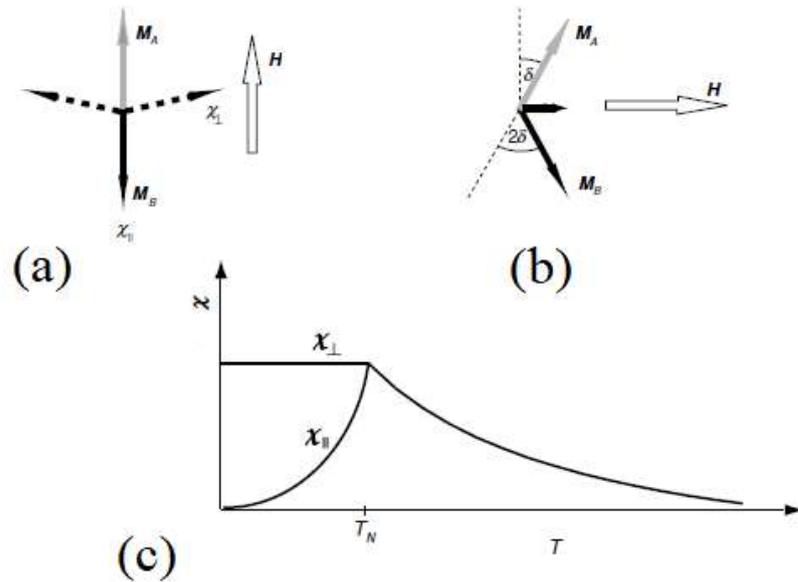


Figura 15 – (a) e (b) representação esquemática para o cálculo da susceptibilidade de um antiferromagneto abaixo da temperatura de Néel, (c) representação gráfica da susceptibilidade paralela (χ_{\parallel}) e perpendicular (χ_{\perp}) de un antiferromagneto. Figura modificada da literatura (COEY, 2010).

Onde $C = 2C'$ e a temperatura paramagnética de Curie (θ_p) e dada por:

$$\theta_p = C'(n_{AA} - n_{BB}) \quad (2.67)$$

Conseqüentemente, o eixo ao longo do qual as magnetizações das sub-redes se encontram é determinado pela anisotropia magneto-cristalina. Por tanto, a magnetização para temperaturas abaixo de T_N depende da direção em que o campo H é aplicado em relação a este eixo. Por outro lado, o fenômeno de anisotropia de forma não esta presente em um antiferromagneto, devido ao fato de não poder existir um campo de desmagnetização quando $M = 0$. Pode-se pensar que não haveria domínios antiferromagnéticos pela mesma razão, mas a entropia pode conduzir a formação de domínio em temperatura finita.

Neste cenário, se aplicamos um pequeno campo paralelo ao eixo antiferromagnético (Figura 15 a), podemos calcular a susceptibilidade paralela χ_{\parallel} expandindo as funções de Brillouin em x_0 , a campo zero em termos da derivada. Para o caso n_{AA} , a susceptibilidade paralela é $\chi_{\parallel} = [M_A(H) + M_B(H)]/H$, podendo escrever ela de forma explicita como sendo:

$$\chi_{\parallel} = \frac{2C'[3J/(J+1)]B'_J(x_0)}{T - n_{AB}C'[3J/(J+1)]B'_J(x_0)} \quad (2.68)$$

onde $x_0 = -\mu_0\mu n_{AB}M_\alpha/k_B T$, $|M_A| = |M_B| = ng\mu_B J/2$ e $\mu^2 = g^2\mu_B^2 J(J+1)$. Analisando a expressão 2.68 quando $T \rightarrow 0$ observamos que $\chi_{\parallel} \rightarrow 0$, neste caso o campo não tem efeito porque as duas sub-redes estão saturadas, $B'_J(x_0) = 0$.

Quando T aumenta, M_A e M_B são reduzidos por flutuações térmicas, e a susceptibilidade aumenta desde zero em $T = 0K$ até atingir o valor máximo em T_N , sendo este valor $\chi_{\parallel} = -1/n_{AB}$. Quando $M_\alpha = 0$ e $B'_J(0) = (J+1)/3J$ a susceptibilidade adota a forma de Curie-Weiss ($T_N = -\theta_p = -C/n_{AB}$). Pelo que, quanto mais forte for a interação antiferromagnética, menor será a susceptibilidade máxima.

Por outro lado, a susceptibilidade perpendicular pode ser calculada assumindo que as sub-redes são inclinadas um pequeno ângulo (Figura 15 b). Quando o sistema está em equilíbrio, o torque em cada uma das sub-redes é zero, portanto, $M_A H = M_A n_{AB} M_B \sin(2\delta)$ e $M_{\perp} = 2M_\alpha \sin(\delta)$:

$$\chi_{\perp} = -1/n_{AB} \quad (2.69)$$

Por tanto, a susceptibilidade perpendicular é constante e independente da temperatura abaixo de T_N . Para o caso das amostras em pó a susceptibilidade média é $(1/3)\chi_{\parallel} + (2/3)\chi_{\perp}$ ou $2/(3n_{AB})$ na região de baixas temperaturas. Produto da anisotropia cristalina, surge um campo efetivo atuando sobre cada uma das sub-redes fixando a magnetização ao longo do eixo fácil.

Consequentemente temos que a constante de anisotropia axial é definida como K_1 e campo de anisotropia como $H_a = K_1/\mu_0 M_\alpha$. Quando aplicamos um campo H na direção paralela a susceptibilidade de uma das sub-redes M_α , ocorre o fenômeno de *spin-flop*, de forma que as energias das configurações paralelas e perpendiculares são iguais;

$$2M_\alpha H_a = 1/2(\chi_{\parallel} + \chi_{\perp})H_{sf}^2 \quad , \text{onde,} \quad H_{sf} = [4M_\alpha H_a / (\chi_{\parallel} + \chi_{\perp})]^{1/2} \quad (2.70)$$

Em ordem de comparação das grandezas, temos que o campo de anisotropia cristalina ($\mu_0 H_a$) é da ordem de 1T e o campo molecular ($\mu_0 H^i$) da ordem de 100T, portanto, o campo de *spin-flop* será da ordem de 10T (COEY, 2010).

Por outro lado, um resultado análogo foi apresentado por Moriya (MORIYA, 1960) quando estudava as interações de supertroca anisotrópicas e o surgimento do ferromagnetismo fraco em sistemas ortorrômbicos e tetraédricos de metais de transição numa região perto da transição de fase ($T_N \leq T \leq T_N + \Delta T$).

$$\chi_{\parallel} = \frac{ng^2\mu_B^2 S(S+1)}{3k_B(T+T_N)} \frac{T-T_0}{T-T_N} \quad (2.71)$$

onde, T_0 e T_N são parâmetros de ajuste no formalismo de Moriya, os quais tem a seguinte dependência:

$$T_0 = \frac{JZS(S+1)}{3k_B} \quad (2.72)$$

$$T_N = \frac{JZS(S+1)}{3k_B} \left[1 + \left(\frac{D}{J} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (2.73)$$

Estas expressões facilitam o ajuste dos dados experimentais na vizinhança da temperatura de Néel, e aporta informações relevantes do sistema, tais como, integral de troca simetria (J/k_B) e antissimétrica (D/k_B) dos spins das sub-redes.

2.7.3 Vidros de spin.

Os vidros de spin são sistemas magnéticos desordenados os quais apresentam um forte grão de frustração aumentado por desordens estocástica.

Como exemplos de sistemas com comportamento de vidro de spin podemos citar CuMn e AuFe. Uma característica típica dos vidros de spin, é a falta de um ordenamento de longo alcance, que geralmente é observado em sistemas compostos de materiais ferromagnéticos ou antiferromagnéticos. Em altas temperaturas, todos os spins magnéticos se comportam de forma independente devido às flutuações térmicas. Enquanto, o sistema é esfriado, os spins magnéticos começam a desacelerar e formar algumas unidades locais, conhecidas como *clusters* ou domínios com orientação de momentos magnéticos aleatórios. Abaixo da temperatura de transição vítrea, chamada de temperatura de congelamento, os spins são congelados, estando fortemente ligado a orientação de seus vizinhos. Assim, a correlação entre os spins será de curto alcance. Características como aleatoriedade e frustração são essenciais, mas podem não ser suficientes para exibir o comportamento de vidro de spin.

As pesquisas experimentais sobre os vidros de spin tem início na década de 1970 após a descoberta de um pico na suscetibilidade AC nas ligas de ouro-ferro (AuFe) diluídas. A noção do comportamento de vidro de spin, foi pesquisada de forma sistemática mediante modelação matemática na década de 1980 e amplamente estudada na década de 1990 produto dos avanços na área de computação. Apesar do trabalho científico intensivo em materiais

desordenados e vítreos ao longo de muitos anos, nosso conhecimento continua sendo limitado. Geralmente, o comportamento do vidro de spin é comumente observado em ligas magnéticas diluídas e isolantes. No entanto, tem sido amplamente relatado em óxidos antiferromagnéticos e ferrimagnéticos também, devido ao efeito de superfície em nanopartículas.

Por outro lado temos que, se a barreira de energia (energia de ativação), E_a para uma reversão de magnetização for comparável à energia térmica, $k_B T$, as nanopartículas serão definidas como super-paramagnéticas. Essas pequenas partículas magnéticas não interagentes se comportam como átomos paramagnéticos, embora sua suscetibilidade seja geralmente muito maior do que a dos paramagnetos. Em alguns casos, o tempo de relaxação pode ser descrito pela lei de Arrhenius, como sendo:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T_m}\right) \quad (2.74)$$

onde, τ_0 é um prefator exponencial (constante do tempo de relaxação), k_B é a constante de Boltzmann e T_m é comumente conhecido como temperatura de congelamento, e coincide com a temperatura do pico máximo no gráfico de suscetibilidade AC.

No entanto, para o caso de materiais que tem um comportamento tipo vidro de spin, a dependência com a frequência da temperatura de congelamento T_m é definida pela lei de Vogel-Fulcher:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B(T_m - T_{VF})}\right) \quad (2.75)$$

A temperatura Vogel-Fulcher T_{VF} é frequentemente interpretada como uma medida da força de interação do entre os clusters que corresponde à temperatura na qual τ é infinito. Por outro lado quando os sistemas tipo vidro de spin estão relaxando lentamente até atingir o equilíbrio, mas seu tempo de relaxamento é menor que o dos materiais super-paramagnéticos. Outra lei de escala dinâmica para a análise da dependência do tempo de relação com T_m é frequentemente utilizada, esta lei é comumente conhecida como lei de potência, e é dada como:

$$\tau = \tau_0 \left(\frac{T_m - T_g}{T_g}\right)^{-z\nu} \quad (2.76)$$

onde $z\nu$ e T_g são o expoente crítico dinâmico e a temperatura vítrea de spin, respectivamente.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

No presente capítulo abordaremos um conjunto de conceitos e técnicas necessárias para realizar a pesquisa. Dentre das técnicas apresentadas destaca-se a difração de raios-x (DRX), imprescindível para obter informações detalhadas das posições atômicas, tipo de estruturas e simetrias dos sistemas de estudo, estas informações são obtidas mediante os métodos de refinamento estruturais (ou de Rietveld). Com ajuda das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de raios-x por dispersão de energia (EDS), pudemos obter informações valiosas, sobre as características microscópicas tais como: topografia, morfologia, distribuição e composição de fases, estrutura e orientação cristalina, presença e localização de defeitos, assim como as relações estequiométricas. Como o objetivo principal de este trabalho é o estudo das propriedades magnéticas, e dada a disponibilidade de equipamento experimental, fizemos usos de técnicas de magnetometria, as quais estão disponíveis no Sistema de Medidas de Propriedades Física (*Physical Properties Measurements System - PPMS*). Com ajuda do *PPMS*, tivemos acesso as medidas de susceptibilidade ac , dc e de histerese magnéticas a temperaturas criogênicas.

3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A difração de raios-x é atualmente uma das técnicas mais poderosas de análise estrutural disponível para estudar a estrutura de sistemas cristalinos e moléculas. Esta técnica permite obter informação detalhada sobre a forma e orientação da rede cristalina, assim como a presença de defeitos. O uso de raios-x no estudo da estrutura cristalina é possível devido ao fato de esta radiação incidente ter um comprimento de onda na faixa de 0.05 até 2.5 nm, na ordem da distância inter planar, favorecendo assim que ocorra o fenômeno de difração. Este tipo de radiação foi descoberta no ano 1985 por Roentgen. Os raios-x foram inicialmente utilizados no estudo de materiais opacos (em radiografias) devido ao seu alto poder de penetração. Esta radiação é produto da desaceleração dos elétrons ao interagir com o alvo metálico dentro do tubo de raios catódicos, chamada comumente de radiação de freado, e da interação dos elétrons emitidos pelo anodo do tubo com a nuvem eletrônica dos átomos do catodo, produzindo a radiação característica do material.

Quando o feixe de raios-x devidamente modificado interage com um arranjo periódico de

átomos, ocorre um processo de interferência construtiva em algumas direções e destrutiva em outras.

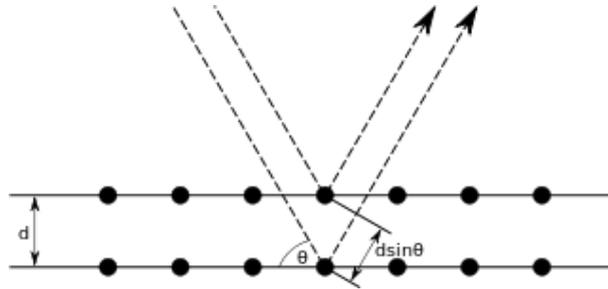


Figura 16 – Representação esquemática da lei de Bragg.

A interferência construtiva, satisfaz a conhecida lei de Bragg, a qual pode ser expressa mediante a equação 3.1.

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.1)$$

Esta equação relaciona o comprimento de onda (λ) da radiação incidente, o ângulo do feixe difratado (θ) e a distância inter planar (d_{hkl}).

Deve-se ter em conta que o espalhamento de raios x por um átomo é resultante do espalhamento por cada elétron e que o fator de espalhamento atômico é proporcional ao número de elétrons que possui esse átomo. A amplitude da radiação espalhada por uma célula unitária, é a soma de da intensidade espalhada por todos os átomos da célula unitária, e esta soma leva a outra diferença de fase entre todas as ondas espalhadas. Obtém-se uma dependência entre a intensidade difratada e o ângulo de inclinação característico para cada simetria e conjunto de átomos do sistema de estudo, denominado perfil de difração. Para o análise dos dados obtidos por esta técnica, utilizou-se o método de Rietveld o qual sera exposto em detalhes na próxima seção.

3.1.1 Método de Rietveld

Para obter informação detalhada das características estruturais dos sistemas estudados mediante a técnica de difração de raios-x, deve-se fazer uma análise dos dados de DRX pelo método de Rietveld. O método consiste basicamente em um processo de redução de mínimos quadrados, através, do qual procura-se o melhor ajuste entre o perfil de difração observado (experimentalmente) e o calculado (teoricamente). A aproximação entre os perfies calculados

e observados é caracterizada pela desviação quadrática média S a qual deve ser minimizada, esta quantidade é expressa pela equação 3.2, onde y_{iobs} e y_{ical} são as intensidades observadas e calculadas, respectivamente, para cada ponto do perfil de difração.

$$\bar{S} = \sum_i w_i (y_{iobs} - y_{ical})^2 \quad (3.2)$$

O perfil de difração calculado pode ser simulado mediante o uso de uma equação ou modelo teórico que fornece a intensidade para cada ângulo de difração. A equação que descreve a intensidade calculada pode ser expressa como sendo:

$$y_{ical} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \quad (3.3)$$

Dentre os parâmetros envolvidos na equação 3.3, temos: s fator de escala, os índices de Miller para as reflexões de Bragg denotados por k , L_k é um parâmetro que contém os fatores de Lorentz, polarização e de multiplicidade, F_k fator de estrutura da k -ésima reflexão de Bragg, Φ , função do perfil, $2\theta_i$, ângulo do i -ésimo ponto, $2\theta_k$, ângulo de Bragg calculado, P_k , função de orientação preferencial, A , fator de absorção e y_{bi} é a intensidade da linha de base no i -ésimo ponto.

Para o refinamento foi utilizado o software GSAS (*General Structure Analysis System*). Como função que modela os picos de difração, uso-se uma função pseudo-void modificada, que consiste fundamentalmente na convolução de uma função *pseudo-void* e uma tipo *back-to-back* exponencial. Para modelar a linha de base do perfil de difração utilizamos a função polinomial de Chebyshev (LARSON; DREELE, 2004).

Por outro lado, os critérios do ajuste estão dados por fatores de refinamento, tais como, R_p (fator do perfil), R_{wp} (peso do fator do perfil) e χ^2 (desviação quadrática média), os quais são definidos pelas equações 3.4, 3.5 e 3.6, respectivamente.

$$R_p = 100 \frac{\sum_i^N |y_{iobs} - y_{ical}|}{\sum_i^N y_{iobs}} \quad (3.4)$$

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{w_i \sum_i^N (y_{iobs} - y_{ical})^2}{\sum_i^N w_i y_{iobs}^2}} \quad (3.5)$$

$$\chi^2 = \frac{w_i \sum_i^N (y_{iobs} - y_{ical})^2}{N - M} \quad (3.6)$$

Sendo M o número de parâmetros refinados e N é o número de pontos usados no refinamento. Perfies com bons ajustes são aqueles onde χ^2 fica perto da unidade e os parâmetros

R_{wp} e R_p tomam valores menores que 5%. Para maiores informações sobre o método de Rietveld, funções e parâmetros usados pelo software GSAS (LARSON; DREELE, 2004), dirigir-se a bibliografia citada.

3.2 MEDIDAS DE MEV E EDS.

3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

O limite máximo de resolução dos microscópios óticos é estabelecido pelo comprimento de onda da radiação incidente (luz visível ou ultravioleta), os quais são limitados a um aumento máximo de 2000 vezes, acima deste valor detalhes menores são imperceptíveis (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007). Se nós quisermos aumentar a resolução devemos utilizar uma radiação com comprimento de onda menor que o de la luz visível como fonte de iluminação do objeto. Com o surgimento das ideias quânticas e a aceitação da dualidade onda partícula, fatos pelo quais podemos asseverar o comprimento de onda de um elétron é função de sua energia, esta pode ser comunicada aos elétrons por médio de um campo elétrico intenso, por exemplo aplicando uma voltagem de ~ 50 kV, obtêm-se elétrons de comprimento de ondas extremamente curto $\lambda = 0.005$ Å. Com isto, obtêm-se um poder de resolução alto, os quais podem ser usados como fontes de iluminação.

O principio de funcionamento da técnica de MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (elétrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar até 30 kV. Essa variação de tensão permite a variação de aceleração dos elétrons em direção do elétrodo positivo. A correção do percurso dos elétrons é realizada pelas lentes condensadoras que alinha o feixe a uma abertura objetivas que focaliza os elétrons. Com ajuda do feixe de elétrons de pequeno diâmetro se explora a superfície da amostra sólida, ponto a ponto, por linhas sucessivas. O sinal de imagem resultante da interação do feixe incidente com a amostra e é recolhido por um detector adequado.

Esta técnica pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e para algumas configurações, identificação dos elementos químicos presentes na amostra. Sua utilização é muito abrangente, incluindo áreas como biologia, odontologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina e geologia.

3.2.2 Espectroscopia de raios-x por dispersão de energia (EDS).

A microanálise eletrônica ou espectroscopia de raios-x consiste na medida de raios-x característicos, emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. As linhas de raios-x características são específicas do número atômico dos átomos presentes na amostra, e o seu comprimento de onda ou energia podem ser usados para identificar os elementos que estão emitindo radiação (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007). Espectros de raios-x podem ser obtidos para todos os elementos da tabela periódica, com exceção do hidrogênio. Entretanto, a emissão dos dez primeiros elementos com baixo número atômico é fraca na região de baixas energias, onde as perdas por absorção nas amostras são elevadas. Assim, elementos como carbono, oxigênio e nitrogênio são frequentemente determinados pela estequiometria. Os raios-x emitidos pela amostra, devido ao bombardeio com elétrons do feixe, podem ser detectados por um detetor adequado (exemplo: detetor de silício). Através da análise dos picos obtidos no espectro se podem determinar os elementos presentes na amostra, assim como sua razão molar ou estequiometria. Hoje em dia os equipamentos trazem a opção de realizar esta medida de EDS de forma local, diga-se, sobre um ponto que representa a largura do feixe ou varrendo sobre uma área representativa da amostra. Estas medidas locais e de área nos ajuda a investigar a homogeneidade da reação na amostra.

Como se pode observar esta é uma medida qualitativa, a qual nos dá informação sobre a composição química da amostra de estudo e a quantidade de cada elemento em ela, podendo corroborar a estequiometria envolvida no estudo que se deseja realizar.

3.3 SISTEMA DE MEDIDAS DE PROPRIEDADES FÍSICAS.

O Sistema Medidas de Propriedades Físicas (*Physical Properties Measurements System - PPMS*) é um equipamento versátil que contém vários módulos, o que permite a realização de medidas elétricas, térmicas e magnéticas. No laboratório pertencente ao grupo de pesquisa NUMAG da Universidade Federal de Pernambuco esta disponível o PPMS *DynaCool* da Quantum Designs o qual tem uma configuração que permite ao usuário realizar medidas com campos magnéticos de até 14 T e temperaturas de 1.8 K até 900K.

Dentre do conjunto de medidas magnética possíveis vamos focar nossa atenção em aquelas que vão ser de interesse no presente trabalho, diga-se, medidas de susceptibilidade AC, DC e histereses magnética. Mediante este conjunto de medidas podemos extrair informações



Figura 17 – Sistema de Medidas de Propriedades Físicas (PPMS), figura modificada da literatura (Quantum Desing, 2004).

valiosas de nosso sistema como, temperatura de transição, tipo de ordenamento magnético (ferromagnético, antiferromagneto, ferrimagnético), comportamento a baixas temperaturas (vidro de spin), magnetização de saturação e remanescente, magnetização a campo máximo, campo coercitivo, entre outras.

3.3.1 Módulo ACMS

O módulo ACMS é fundamentalmente usado em medições magnéticas AC, sendo que, um pequeno campo magnético de AC é sobreposto ao campo DC externo, causando uma magnetização variável com o tempo na amostra. A mudança no fluxo devido ao momento dependente do tempo induz uma *fem* (força eletromotriz) na bobina de *pickup* (bobina de detecção), que é proporcional à magnetização da amostra, permitindo medições sem movimento da amostra. O circuito de detecção é configurado para detectar apenas em uma faixa de frequência estreita, normalmente na frequência do campo aplicado, que no modulo ACMS está na faixa de 10 a 10.000 Hz. Por outro lado, a magnetização DC é determinada usando a opção DCM (DC

Measurement); enquanto a amostra é magnetizada pelo campo magnético externo do ímã supercondutor do PPMS, ela é colocada para oscilar em torno do centro das duas bobinas detetoras. Estas bobinas captam um sinal proporcional à magnetização, amplitude e frequência da vibração da amostra.

A fim de entender o que é medido na magnetometria AC, é útil primeiro considerar frequências muito baixas (por exemplo, 1 Hz), onde a medição é mais semelhante à magnetometria DC. Nesse caso, o momento magnético da amostra segue a curva $M(H)$ que seria medida em um experimento DC. Enquanto o campo AC for pequeno, o momento AC induzido é $M_{AC} = (\partial M/\partial H)H_{AC} \sin(\omega t)$ onde H_{AC} é a amplitude do campo motriz, ω é a frequência motriz, $\chi = (\partial M/\partial H)$ é a inclinação da curva $M(H)$, chamada de susceptibilidade. Sendo a susceptibilidade a quantidade de maior interesse na magnetometria AC.

Consequentemente, conforme o campo magnético DC aplicado é alterado, diferentes partes da curva $M(H)$ são acessadas, com uma susceptibilidade diferente. Uma vantagem da medição AC já é evidente: a medição é muito sensível a pequenas mudanças em $M(H)$. Como a medição AC é sensível à inclinação da curva de $M(H)$, pequenos desvios magnéticos podem ser detectados mesmo quando o momento absoluto é grande.

Em frequências mais altas, o momento AC da amostra pode não corresponder necessariamente à curva de magnetização DC, devido aos efeitos dinâmicos na amostra. Por esse motivo, a susceptibilidade AC é frequentemente conhecida como susceptibilidade dinâmica. No caso de frequência mais alta, a magnetização da amostra pode ficar para trás do campo de acionamento, efeito que é detectado pelos circuitos do magnetômetro. Assim, a medição de susceptibilidade magnética AC produz duas grandezas: a magnitude da susceptibilidade, χ , e o deslocamento de fase, ϕ (em relação ao sinal). Alternativamente, pode-se pensar na susceptibilidade como tendo um componente em fase (ou real) χ' é um componente fora de fase (ou imaginário). As duas representações estão relacionadas por:

$$\chi' = \chi \cos(\phi) \quad \text{e} \quad \chi'' = \chi \sin(\phi) \quad (3.7)$$

$$\chi = (\chi'^2 + \chi''^2)^{1/2} \quad \text{e} \quad \phi = \arctan(\chi''/\chi') \quad (3.8)$$

No limite de baixa frequência onde a medição AC é mais semelhante a uma medição DC, o componente real χ' é apenas a inclinação da curva $M(H)$ discutida acima. O componente imaginário, χ'' , indica processos dissipativos na amostra. Em amostras condutivas, a dissipação

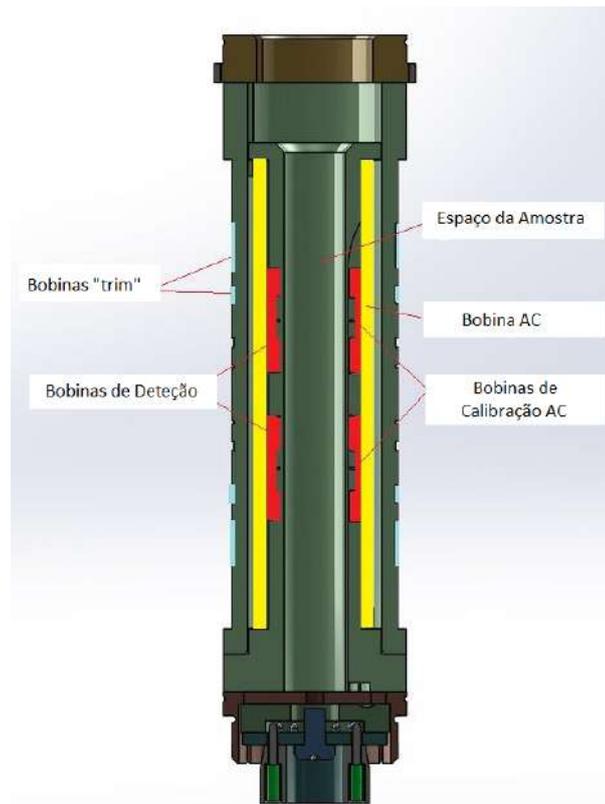


Figura 18 – Módulo ACMS, figura modificada da literatura (ACMS Team and Others, 2009).

é devida a correntes parasitas. Relaxamento e irreversibilidade em vidros de spin dão origem a um χ'' diferente de zero". Em ferromagnetos, uma susceptibilidade imaginária diferente de zero pode indicar movimento ou absorção irreversível da parede de domínio devido a um momento permanente. Além disso, χ' e χ'' são muito sensíveis às mudanças de fase termodinâmica e são frequentemente usados para medir temperaturas de transição. A magnetometria AC permite sondar todos esses fenômenos interessantes. As medições típicas para acessar essas informações são χ vs. temperatura, χ vs. frequência de condução, χ vs. polarização do campo DC e χ vs. amplitude de campo AC

3.3.2 Medidas de susceptibilidade AC.

As medições de susceptibilidade AC, não medem diretamente o momento magnético de uma amostra. Em vez disso, eles medem as variações (dM/dH). Vale a pena salientar que, amostras com momentos magnéticos muito diferentes ainda podem ter a mesma resposta a um campo magnético variável, se suas susceptibilidades AC forem as mesmas nos regimes de medição de interesse. A opção de susceptibilidade AC no módulo ACMS sobrepõe um

pequeno campo alternado ao campo externo aplicado do ímã supercondutor do PPMS, a fim de determinar a resposta do momento magnético AC da amostra. Tanto a amplitude quanto a fase dessa resposta são medidas. Alternativamente, o modulo ACMS pode medir as componentes em fase e em quadratura da resposta magnética da amostra.

Observe que a amplitude medida é a amplitude da variação no momento magnético dM , o qual não é um momento magnético absoluto ou uma susceptibilidade. Para obter a susceptibilidade AC, você deve dividir a amplitude da variação do momento pela amplitude do campo alternado dH .

$$\chi_{AC} = dM/dH \quad (3.9)$$

É importante ter em mente que esta é apenas a inclinação local da curva de magnetização da amostra $M(H)$.

Durante uma medição de susceptibilidade AC, um campo magnético alternado gerado pelo primário do conjunto de bobinas é sobreposto ao campo DC do ímã supercondutor do PPMS. A amostra passa por um processo de medição de três pontos que utiliza as bobinas de calibração para aumentar a precisão da medição. A primeira leitura é feita com a amostra posicionada no centro da bobina de detecção de fundo. A amostra é então reposicionada no centro da bobina de detecção superior e uma segunda leitura é feita. Uma terceira leitura é feita com a amostra de volta ao centro da bobina inferior. Durante as três leituras, os sinais são medidos com um amplificador *lock-in*, condicionado com um filtro passa-baixo e digitalizado com um conversor analógico-digital (AD). A medição de três pontos permite comparar a soma dos dois sinais da bobina inferior com o sinal da bobina superior multiplicado por dois, de modo que uma correção para desvios do momento da amostra e do fundo ao longo do curso da medição possa ser feita.

Quando as leituras da bobina inferior-superior-inferior são concluídas, a amostra é colocada na parte inferior da bobina de detecção. Mais duas leituras são feitas com a bobina de calibração ligada no circuito de detecção com polaridades opostas.

Harmônicos mais elevados da susceptibilidade AC têm sido usados para sondar uma série de propriedades na física da matéria condensada, incluindo as forças de fixação em materiais supercondutores, o efeito de pico, a distinção entre supercondutividade intra e intergranular, o surgimento do pseudo- lacuna em supercondutores de cuprato e comportamento de vidro de spin (ACMS Team and Others, 2009).

3.3.3 Medidas de susceptibilidade DC.

O princípio básico de operação para o processo de medição de magnetização DC é que uma mudança no fluxo magnético, devido à vibração da amostra centrada dentro do conjunto de bobinas, induz uma tensão nas bobinas de captação. Isso é semelhante a como opera um magnetômetro de amostra vibrante (usando um método de extração). O conjunto de bobinas de captação, que é compartilhado com o módulo ACMS, consiste em duas bobinas enroladas em sentido contrário conectadas em série e localizadas logo acima e abaixo da amostra, em uma configuração de gradiômetro¹ de primeira ordem. A tensão induzida dependente do tempo é dada por:

$$V_b(t) = \frac{d\Phi}{dt} = \frac{d\Phi}{dz} \frac{dz}{dt} \quad (3.10)$$

Na equação (3.10), Φ é o fluxo magnético que permeia as bobinas de captação, z é a posição vertical da amostra em relação à bobina e t é o tempo. Para uma posição de amostra de oscilação senoidal, a tensão é baseada na seguinte equação:

$$V_b(t) = CA m \omega \sin(\omega t) \quad (3.11)$$

Na expressão (3.11), C é uma constante de acoplamento, m é o momento magnético DC da amostra, A e ω são a amplitude e a frequência de oscilação, respectivamente.

A medida de magnetização por extração no PPMS dispõe ainda de uma terceira bobina ao centro, responsável pela centralização da amostra e pela otimização do balanceamento do sinal induzido nas outras bobinas, essa configuração junto com a eletrônica são responsáveis por reduzir efeitos de ruídos provenientes da medida.

Fazendo uso da técnica, foi realizada a medida *dc* da magnetização em função do campo aplicado (curvas de histereses) e em função da temperatura. As curvas de histerese foram feitas para várias temperaturas com campos máximos de até ± 85 kOe.

Para a medição da magnetização em função da temperatura, entre 2 K e 300 K, resfriamos a amostra em campo nulo e a partir de 2 K aquecemos até 300 K com campo estático aplicado de 10 Oe (medida de ZFC), depois aquecemos até ambiente e resfriamos a amostra com campo aplicado (medida de FC) de 10 Oe novamente.

¹ O gradiômetro escalar eletrostático é um dispositivo eletrônico que mede a interação de campos eletrostáticos que estão na natureza com um campo eletrostático gerado artificialmente por ele mesmo.

3.4 MÉTODO DE SÍNTESE

As amostras de estudo foram sintetizados usando o método de reação por combustão. Para o qual foram usados como reagentes, nitrato de európio $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, nitrato de Hólmio $Ho(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, nitrato de cromo $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ e ureia $CO(NH_2)_2$ como combustível.

Usando os conceitos termoquímicos, elementos como H , C , Eu e Ho são considerados elementos redutores, o O um elemento oxidante e o N tem valência neutra. Levando isso em consideração, as valências correspondentes para cada elemento são: $Eu = 3+$, $N = 0$, $H = 1+$, $O = 2-$, $Cr = 3+$, $Ho = 3+$ e $C = 4+$. Assim, a composição estequiométrica da mistura redox para liberar a energia máxima durante a reação requer $n=5$ moles de ureia.



Figura 19 – Método de síntese, imagem modificada da literatura (RAMÍREZ et al., 2017).

Os reagentes combinados na proporção estequiometricamente desejada foram então misturados manualmente em uma bacia de sílica vítrea de boca larga e dissolvidos em (10-30 mL) água deionizada até que uma solução homogênea fosse alcançada. Em seguida, a mistura foi aquecida a cerca de 673 K em uma manta quente dentro uma câmara de extração. Um aumento contínuo da temperatura na solução aquosa causa um processo de evaporação inicial. Posteriormente, o líquido espessado começou a espumar e a ignição ocorreu. A chama se propaga através da superfície da cápsula, liberando uma quantidade considerável de gases para a câmara (Figura 19).

Todo o processo ocorre entre 20 e 30 min com a chama durando alguns segundos, dando origem a uma espuma seca e muito frágil que se transformou em um pó fino com o auxílio de



Figura 20 – Amostras em pó obtida após tratamento térmico no forno circular a 1373 K durante 24h, sendo que na figura estão rotuladas como ECO ($x=0.0$), Cromita de Európio, EHCO ($x=0.5$), Cromita de Európio dopada com Hólmio 50/50 e HCO ($x=1.0$), Cromita de Hólmio.

almofariz e pistilo (Figura 20).

Posteriormente foi realizado um tratamento térmico a 1373 K em um forno circular durante 24 horas. Para facilitar a escrita e à compreensão as amostras serão rotuladas da seguinte forma no decorrer do trabalho, $x = 0.0$ para a cromita de Európio pura, $x = 0.5$ para a dopada com Hólmio na proporção 50/50 e $x = 1.0$ para a cromita de Hólmio.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.

Na presente seção vamos apresentar os resultados obtidos mediante o refinamento pelo método de Rietveld, assim como a análise realizada sobre as micrografias obtidas pela técnica de MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) e a estequiométrica através da técnica espectroscópica de EDS (Espectroscopia por Dispersão de Raios X), para as amostras de estudo. Também vamos analisar as medidas de susceptibilidade *ac* e *dc* obtidas no PPMS. Como medidas complementares analisaremos também neste capítulo as medidas de histerese, ZFC (*Zero Field Cooled*) e FC (*Field Cooled*). No decorrer da tese vai se tomar a nomenclatura adotada na Tabela 6 para facilitar a compreensão e escrita.

Tabela 6 – Nomenclatura usada no decorrer do capítulo de resultados e discussão para identificar os compostos estudados.

Amostra	Nomenclatura (x)
EuCrO ₃	0.0
Eu _{0.5} Ho _{0.5} CrO ₃	0.5
HoCrO ₃	1.0

4.1 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS.

As propriedades estruturais foram estudadas com ajuda da técnica de difração de raios-x, usando um difratômetro com geometria Bragg-Brentano da marca RIGAKU, pertencente ao Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco. Os dados obtidos por esta técnica foram refinados pelo método de Rietveld com ajuda do software GSAS. As propriedades micro-estruturais, foram estudadas mediante a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com ajuda do microscópio eletrônico de varredura da marca TESCAN (MIRA3), o qual tem acoplado um Espetrômetro de Dispersão de Raios-X da marca OXFORD INSTRUMENTS, modelo X-MAX.

4.1.1 Refinamento estrutural pelo método de Rietveld.

O refinamento pelo método de Rietveld foi realizado nas amostras de estudo (Figuras 21, 23, 25). Para tanto, os padrões de difração foram refinados usando o programa GSAS, seguindo as seguintes condições de refinamento: geometria de Bragg-Brentano, com somente

uma fase, a função que descreve o pico foi ajustada por uma tipo Pseudo-Voigt. Para uma melhor compreensão dos resultados vamos fazer uma análise por separado primeiro e depois no conjunto.

Analisando os resultados obtidos pelo método de Rietveld para a amostra de $x = 0.0$, a qual foi refinada usando a carta cristalográfica CIF-251089 (ICSD) com parâmetros $a = 5.51039(9)$, $b = 7.6255(1)$, $c = 5.34191(8)$ e simetria $Pnma$ (Figura 22), observa-se concordância com os resultados reportados na literatura por (RAMÍREZ et al., 2017) e (RATKOVSKI et al., 2017). Por outro lado, nos parâmetros de rede, volume da célula unitária e densidade não observamos diferenças significativas em relação aos valores reportados na literatura, no entanto, quando olhamos para os valores dos ângulos formados pelos octaedros de oxigênio temos uma variação de aproximadamente 3%, em relação aos valores reportados por (RAMÍREZ et al., 2017) e (RATKOVSKI et al., 2017), que obtiveram um valor de 156.30° , enquanto mediante cálculos diretos obtemos um valor de 151.6° . Para o tamanho de domínio coerente (tamanho de cristalito) também obtivemos valores diferentes que os citados na literatura ($28.7nm$), nós obtemos um valor de $37.7nm$, sendo que aparece uma diferença do 25% entre os valores.

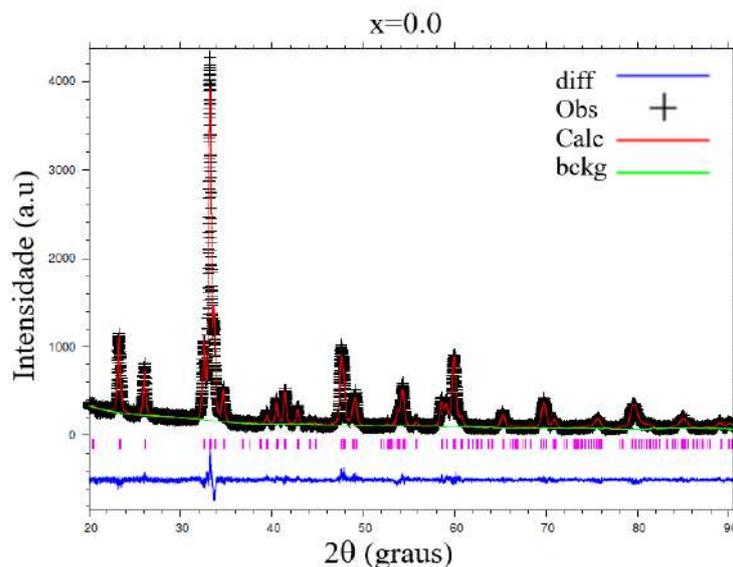


Figura 21 – Refinamento pelo método de Rietveld da amostra rotulada como $x = 0.0$, que corresponde a amostra de Cromita de Európio, usando a carta cristalográfica CIF-251086 (ICSD).

Estas diferenças no ângulo de inclinação dos octaedros e no tamanho de cristalito deve-se fundamentalmente ao fato de que nossas amostras, diferentemente das amostras da literatura, foram submetidas a um tratamento térmico de 1373 K durante 24 horas, o que pode ter provocado um aumento do tamanho de cristalito produto da ativação dos processos de

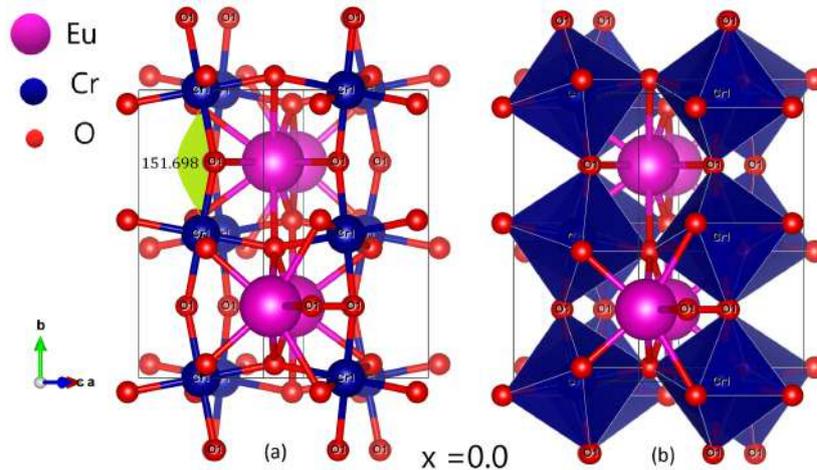


Figura 22 – Estrutura cristalina da amostra de $x = 0.0$, obtida mediante o refinamento pelo método de Rietveld e desenhada através do programa VESTA, (a) desde o ponto de vista das ligações atômicas e (b) desde o ponto de vista dos octaedros de oxigênio.

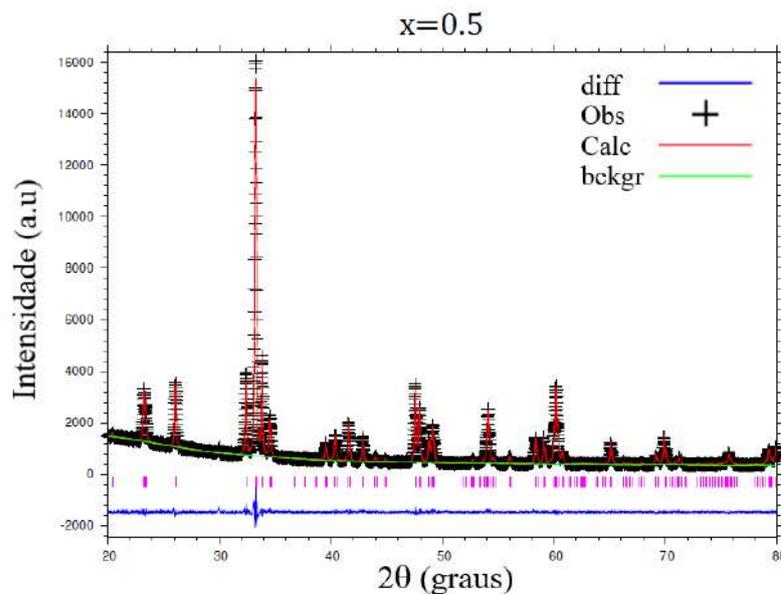


Figura 23 – Refinamento pelo método de Rietveld da amostra rotulada como $x = 0.5$, que corresponde a amostra de Cromita de Európio dopada com Hólmio na proporção 50-50, usando a carta cristalográfica CIF-251089(PCD).

crescimento e nucleação com a temperatura e ter colocado um *strain* adicional na amostra refletindo no ângulo formado pelos octaedros de oxigênio.

Na amostra $x = 0.5$ o refinamento foi realizado usando a carta cristalográfica CIF-251089 (ICSD) com parâmetros $a = 5.51039(9)\text{Å}$, $b = 7.6255(1)\text{Å}$, $c = 5.34191(8)\text{Å}$ e simetria $Pnma$ (Figura 24). Os parâmetros de rede desta amostra não foram reportados na literatura, logo não temos referências como as quais comparar.

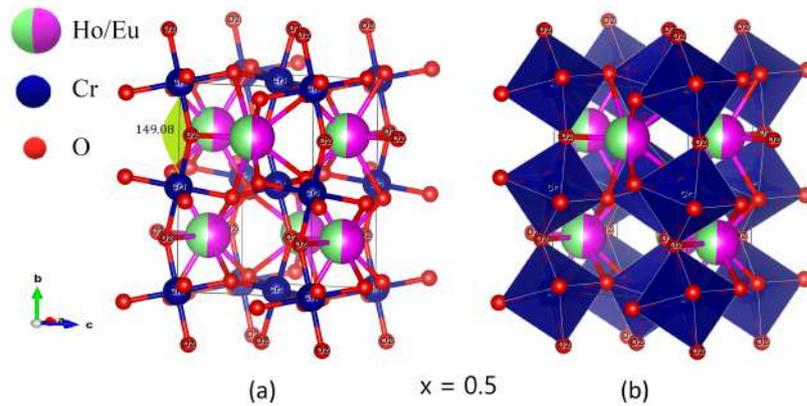


Figura 24 – Estrutura cristalina da amostra de $x = 0.5$, obtida mediante o refinamento pelo método de Rietveld e desenhada através do programa VESTA, (a) desde o ponto de vista das ligações atômicas e (b) desde o ponto de vista dos octaedros de oxigênio.

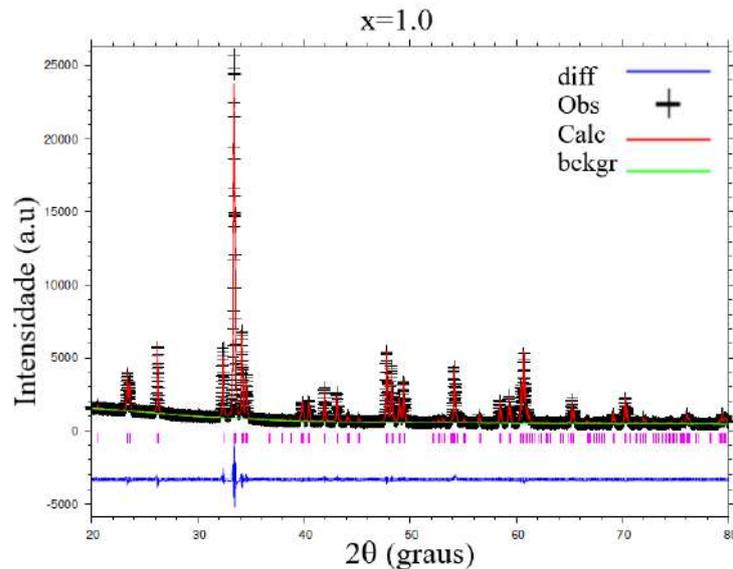


Figura 25 – Refinamento pelo método de Rietveld da amostra rotulada como $x = 1.0$, que corresponde a amostra de Cromita de Hólmio, usando a carta cristalográfica CIF-251090(ICSD).

Os refinamentos feitos sobre a amostra de $x = 1.0$, foram realizados usando a carta cristalográfica CIF-251090 (ICSD), com parâmetros de rede $a = 5.50728(5)\text{Å}$, $b = 7.52026(6)\text{Å}$ e $c = 5.23164(4)\text{Å}$ e simetria $Pnma$ (Figura 25). Sendo que, para os parâmetros de rede, volume e densidade os resultados obtidos concordam com os reportados na literatura (GHOSH et al., 2015; WEBER et al., 2012; YIN et al., 2017). Para o ângulo formado pelos octaedros e oxigênio, assim como o comprimento de ligação entre Cr-O, não há diferenças apreciáveis em relação aos relatados na literatura (YIN et al., 2017). Portanto, quando olhamos para o tamanho de domínio coerente (tamanho de cristalito), observa-se uma diferença apreciável de 48%, sendo

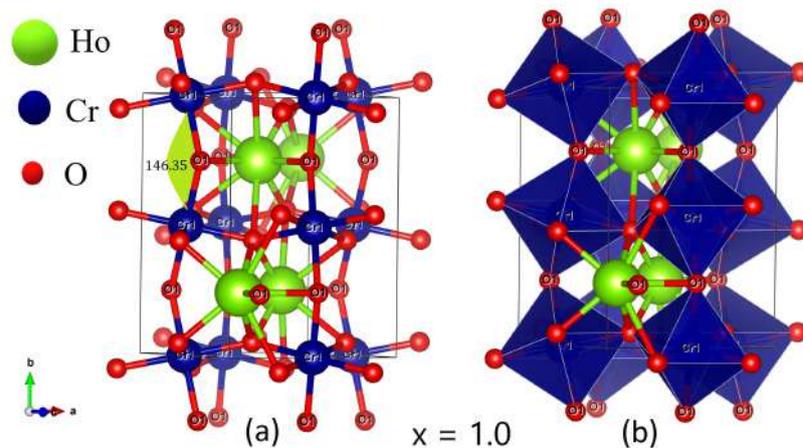


Figura 26 – Estrutura cristalina da amostra de $x = 1.0$, obtida mediante o refinamento pelo método de Rietveld e desenhada através do programa VESTA, (a) desde o ponto de vista das ligações atômicas e (b) desde o ponto de vista dos octaedros de oxigênio.

que na literatura são reportados valores de 104 nm, e nós obtivemos 54.12 nm. Este último resultado, pode ser de fato uma consequência direta do método de síntese usado. Yin *et. al.* (YIN *et al.*, 2017), utilizou o método Sol-Gel para obtenção de amostras em pó, enquanto nós usamos um método de combustão e posteriormente um tratamento térmico, sendo um fato interessante que pelo método de combustão se obteve tamanho de cristalitos menores.

Vale a pena salientar que, o fator de *strain* ortorrômbico (S) foi calculado usando a fórmula $S = 2(a - c)/(a + c)$ (YIN *et al.*, 2017), onde a e c são os parâmetros de rede obtidos mediante o refinamento. O tamanho de domínio coerente (ou de cristalito) D , foi estimado usando a fórmula de Scherrer: $D = K\lambda/(\beta \cos \theta)$, onde, β é a largura máxima à meia altura (*Full Width at Half Maximum* - FWHM) em radianos após subtrair o alargamento da linha instrumental, θ é o ângulo de Bragg, K é o fator de forma e λ é o comprimento de onda da radiação.

Dos resultados obtidos do refinamento pelo método de Rietveld (Tabela 7), se pode observar que existe uma diminuição do volume da célula unitária de $224.6(8)\text{\AA}^3$, $221.60(2)\text{\AA}^3$ e $218.38(1)\text{\AA}^3$, acompanhado de um aumento da densidade de 7.730g/cm^3 , 8.201g/cm^3 e 8.286g/cm^3 para as amostras com $x = 0.0$, 0.5 e 1.0 , respectivamente.

Como parâmetro de interesse olharemos com atenção o ângulo formado pelos octaedros de oxigênio, o qual está associado a variações da temperatura de Néel em materiais magnéticos com estrutura tipo Perovskita. Para as amostras de estudo pode-se comprovar mediante os resultados do refinamento que existe uma variação apreciável do valor do ângulo de inclinação entre os octaedros de oxigênio, os quais são apresentados como Cr-O-Cr e podem ser observados nas Figuras 22, 24, 26. Este valor varia desde $151.698(1)$, $149.08(26)$ e $146.35(25)$ graus

Tabela 7 – Parâmetros estruturais, ângulo de inclinação dos octaedros de oxigênio (Cr-O-Cr), comprimento de ligação (Cr-O), parâmetros de qualidade obtidos através do Refinamento pelo método de Rietveld e cálculo do tamanho de domínio coerente pelo método de Scherrer.

Amostras (x)	0.0	0.5	1.0
a(Å)	5.514(5)	5.521(3)	5.522(7)
b(Å)	7.627(3)	7.583(7)	7.539(6)
c(Å)	5.341(6)	5.292(3)	5.244(4)
V(Å ³)	224.6(8)	221.6(0)	218.3(8)
$\rho(g/cm^3)$	7.730	8.201	8.286
χ^2	1.109	1.291	2.308
Rwp(%)	4.13	4.03	4.83
Rp(%)	3.19	3.15	3.66
Cr-O-Cr	151.698(1)	149.08(26)	146.35(25)
Cr-O (Å)	1.9665(1)	1.9671(1)	1,9693(1)
D (nm)	37.73	47.47	54.12
S	0.0319	0.0423	0.0517

para as amostras com $x = 0.0$, 0.5 e 1.0 , respectivamente. Esse comportamento do ângulo entre os octaedros de oxigênio é esperado, somente estamos fazendo a substituição parcial ou total do elemento que ocupa o site A da estrutura tipo Perovskita por outro de raio iônico maior mantendo a estrutura.

4.1.2 Variações estruturais com a temperatura.

No intuito de investigar o comportamento da estrutura cristalina com a variação da temperatura em torno da temperatura de transição magnética. Realizou-se as medidas de DRX sobre todas as amostras de estudo no intervalo de temperatura de 100 K até 550 K, em dois etapas, primeiro realizou-se a medida de 100 K até 300 K, com um passo de 20 K, enquanto, a segunda etapa foi de 300 K até 550 K, com um passo de 25 K.

Na Figura 27 se pode observar o surgimento de um pico no perfil de difração entre 24 e 25 graus no intervalo de temperaturas de 100K até 180K. Sendo que este fica mais visível para as amostras com baixas concentrações de Ho^{3+} . O surgimento deste pico fica restrito a temperaturas abaixo da temperatura associada ao acoplamento dos íons de Cr^{3+} - Cr^{3+} ($\approx 180K$), que corresponde a amostra $x = 0.0$. Sendo que, para $x = 0.0$ a baixas temperaturas o momento magnético associado ao íon Eu^{3+} aproximasse a zero, segundo Van-Vleck.

Como pode-se observar na Figura 27 vemos que quando incluímos parcial ou totalmente o

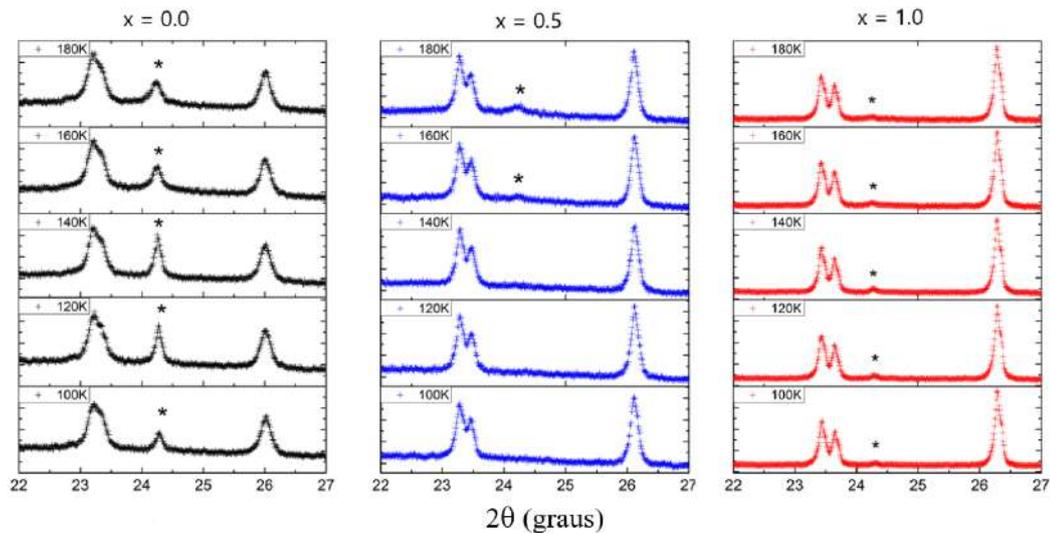


Figura 27 – Medidas de DRX variando a temperatura para as amostras com $x = 0.0$, 0.5 e 1.0 , desde 100K até 180K, nas figuras identifica-se com um asterisco o surgimento de um pico entre 24 e 25 graus.

íon de terra rara com momento magnético líquido grande ocupando a posição A na estrutura tipo perovskita o comportamento anômalo entorno da transição, fica muito menos evidente para os casos onde a substituição é parcial ou total do íon de Eu^{3+} pelo de Ho^{3+} .

4.2 PROPRIEDADES MICRO-ESTRUTURAIS

A análise das propriedades microestruturais foi realizado com ajuda das técnicas de MEV e EDS. Para uma melhor compreensão dos resultados obtidos realizou-se uma medida de EDS local e outra sobre uma área representativa das amostras de estudo.

4.2.1 Análise MEV e EDS

As medidas de EDS foram realizadas sobre as amostras no intuito de investigar se as relações estequiométricas são conservadas tanto localmente quanto numa área significativa. Foi analisado o comportamento local (Figura 28) da estequiometria e sobre uma área (Figura 29) representativa da amostra mediante um EDS de área. Na Tabela 8 são apresentados os resultados dos cálculos estequiométricos em ambos casos (local e de área), observando-se que a estequiometria coincide com a proposta para a síntese.

Para as amostras de estudo o tamanho de grão foi identificado na ordem dos nanômetros. Nas Figuras 30 podem ser observadas características topológicas bem definidas, como a pro-

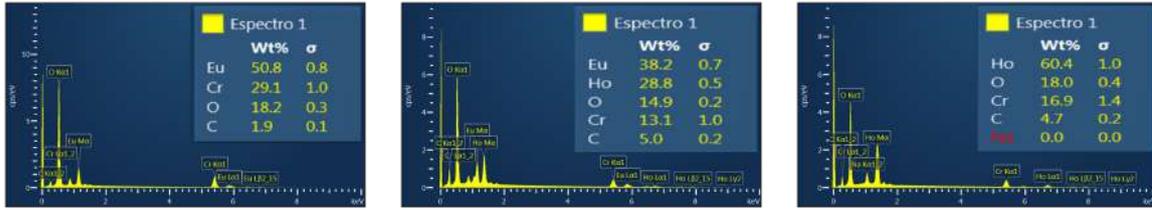


Figura 28 – Medidas de EDS local para as amostras de (a) $x = 0.0$, (b) $x = 0.5$ e (c) $x = 1.0$.

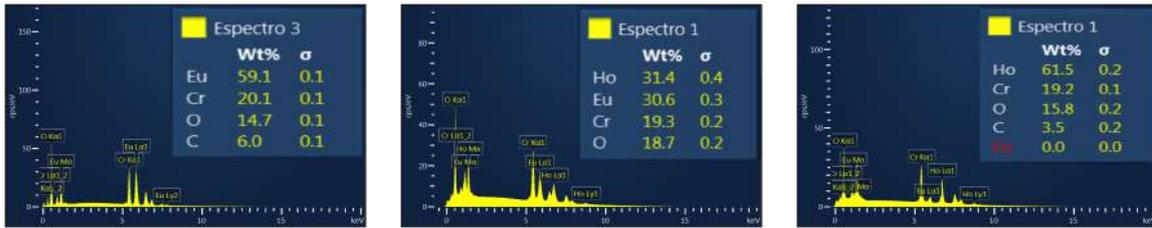


Figura 29 – Medidas de EDS área para as amostras de (a) $x = 0.0$, (b) $x = 0.5$ e (c) $x = 1.0$.

Tabela 8 – Resultado do análise das medidas de EDS e MEV para as amostras de $x = 0.0, 0.5$ e 1.0 . Na tabela são apresentadas as diferenças entre estequiometria local e de área, assim como o tamanho de grão.

Amostra	Esteq. Local	Esteq. Área	d (nm)
$x = 0.0$	$\text{Eu}_{0.92}\text{Cr}_{1.53}\text{O}_y$	$\text{Eu}_{1.00}\text{Cr}_{1.00}\text{O}_y$	157
$x = 0.5$	$\text{Eu}_{0.46}\text{Ho}_{0.66}\text{Cr}_{0.60}\text{O}_y$	$\text{Eu}_{0.52}\text{Ho}_{0.49}\text{Cr}_{0.96}\text{O}_y$	224
$x = 1.0$	$\text{Ho}_{1.03}\text{Cr}_{0.91}\text{O}_y$	$\text{Ho}_{1.00}\text{Cr}_{0.99}\text{O}_y$	272

fundidade e o contorno de grão. Os resultados desta análise são apresentados na Tabela 8, mostrando um aumento do tamanho de grão na medida que se vai substituindo o íon de Eu^{3+} pelo de Ho^{3+} .

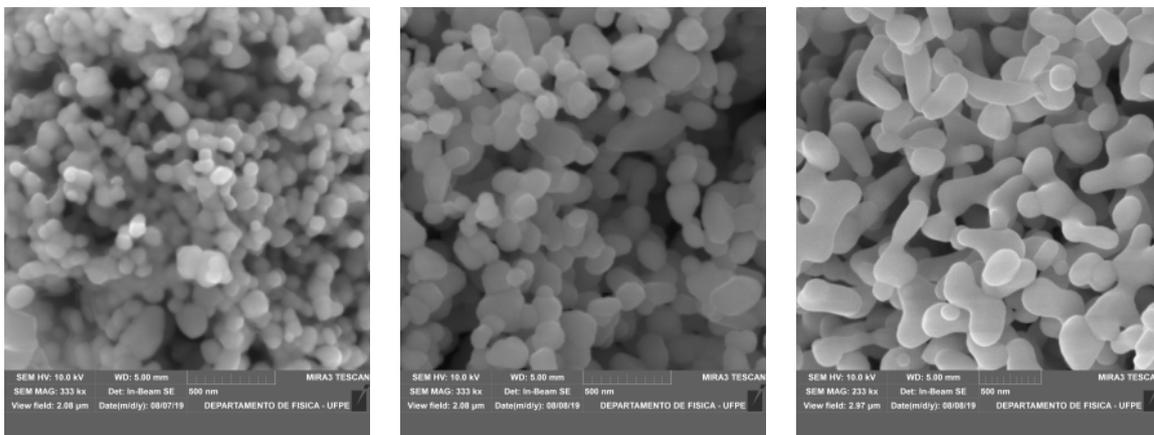


Figura 30 – Medidas de MEV local para as amostras de (a) $x = 0.0$, (b) $x = 0.5$ e (c) $x = 1.0$.

4.3 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

Para o estudo das propriedades magnéticas analisamos as medidas de susceptibilidade, para um intervalo de frequências entre 10 Hz e 1kHz, variando a temperatura de 5 K até 300 K, no PPMS usando o modo ACMS. Complementarmente, realizou-se as medidas de ZFC (*Zero Field Cooled*) e FC (*Field Cooled*), denotadas por suas siglas em inglês. Também foram realizadas as respectivas medidas de histerese magnética variando o campo aplicado no intervalo de ± 85 kOe, para temperaturas de 5, 125 e 300 K.

4.3.1 Susceptibilidade Magnética AC.

Estas medidas foram obtidas aplicando um campo externo de 10 Oe variando a temperatura de 5 K até 300 K e para cada temperatura mudando a frequência entre 10 Hz e 1kHz (Figuras 31, 32 e 33).

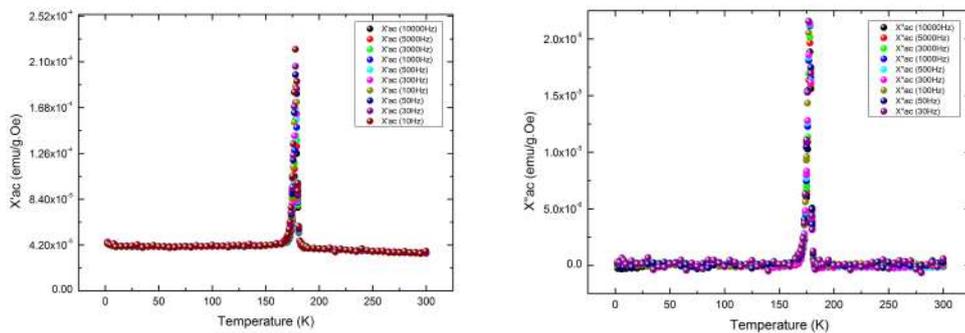


Figura 31 – Susceptibilidade, (a) parte real e (b) parte imaginária, em função da temperatura para a amostra $x = 0.0$.

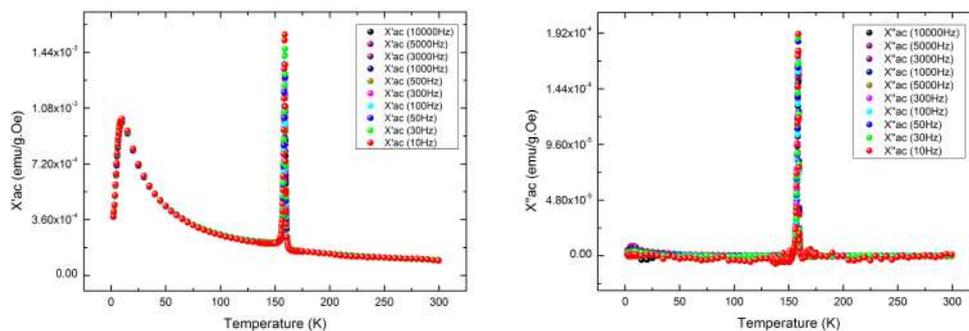


Figura 32 – Susceptibilidade, (a) parte real e (b) parte imaginária, em função da temperatura para a amostra $x = 0.5$.

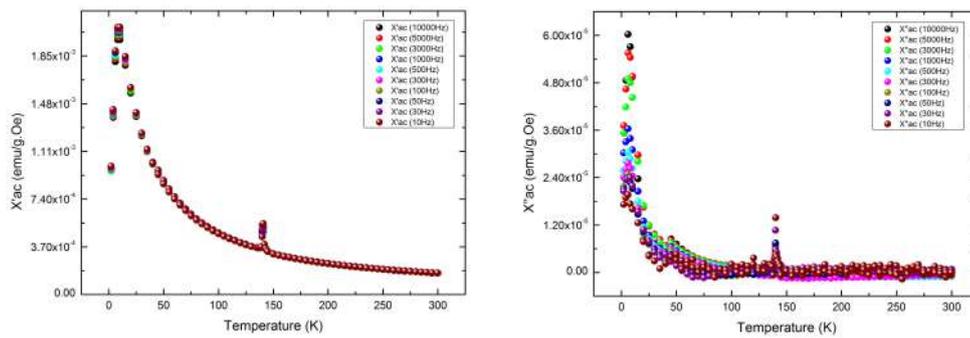


Figura 33 – Susceptibilidade, (a) parte real e (b) parte imaginária, em função da temperatura para a amostra $x = 1.0$.

A amostra $x = 0.0$ apresentam um pico bem definido entorno de 180 K que vai se deslocando para temperaturas menores na medida que o íon de Ho^{3+} vai substituindo o Eu^{3+} . Nas amostras dopadas com Ho^{3+} observa-se o surgimento de um novo pico a baixas temperaturas entorno de 8 K o qual não apresenta mudanças significativas com o aumento da concentração de Ho^{3+} .

Os picos observados em altas temperaturas pertencente a uma transição do tipo antiferromagnética-paramagnética a qual é caracterizada por uma temperatura de Néel, associada fundamentalmente nestes compostos ao ordenamento dos átomos de Cr e fortemente dependente do ângulo de ligação deste (Cr-O-Cr) com o íon de oxigênio O^{2-} . Além disso, observa-se um pico a baixa temperatura para as amostras dopadas com Ho^{3+} , o qual foi atribuído à interação Ho^{3+} - Ho^{3+} (TIWARI; SURENDRA; RAO, 2013).

No caso do composto $x = 0.0$ observamos que a temperatura de Néel (T_N^{Cr}) fica com pouca variação entorno de 177 K e concorda com o reportado na literatura (RAMÍREZ et al., 2017). Para os casos das amostras dopadas vemos que esta primeira temperatura vai de 159K para a amostra $x = 0.5$, para 140 K na amostra com $x = 1.0$. No entanto, a segunda temperatura de ordenamento que surge nas amostras dopadas com Ho^{3+} não sofre variação nenhuma, ficando fixada em ambos casos entorno dos 8 K. Este comportamento do surgimento de uma nova temperatura de transição a baixas temperaturas para o caso da amostra $x = 1.0$, foi relatado na literatura por (YIN et al., 2017; GHOSH et al., 2015).

4.3.2 Histereses Magnéticas

As medidas de magnetização versus campo magnético aplicado (Figura 34) foram obtidas fazendo uma varredura do campo magnético desde -85 kOe até 85 kOe, para temperaturas

de 5, 125 e 300 K, respectivamente.

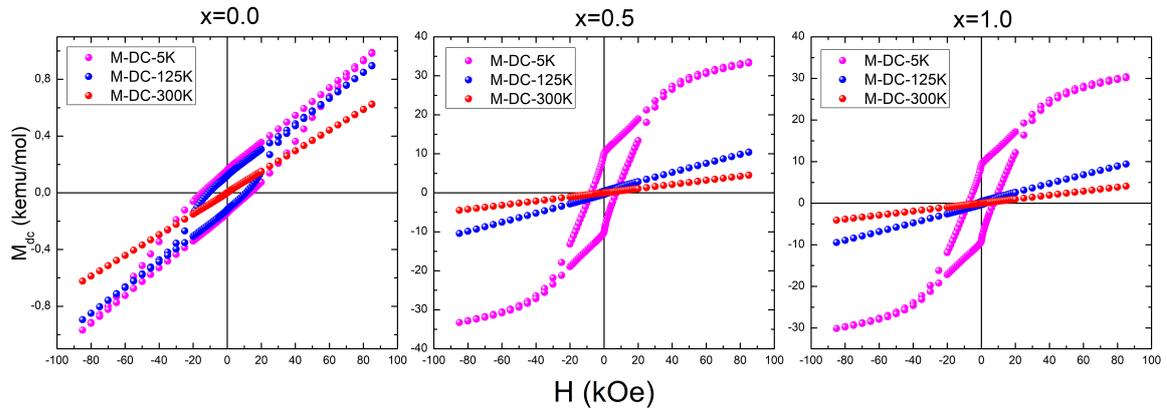


Figura 34 – Medidas de histerese das amostras $x = 0.0, 0.5$ e 1.0 , fazendo uma varredura do campo magnético desde -85 kOe até 85 kOe, a temperatura de $5, 125$ e 300 K, identificando-se no gráfico nas cores magenta, azul e vermelho, respectivamente.

Identificou-se que a 300 K todas as amostras de estudo tem um comportamento paramagnético, no entanto, quando diminuimos a temperatura observa-se para $x = 0.0$ um comportamento típico de um antiferromagneto. Nas medidas de histerese das amostras dopadas com Ho^{3+} , observamos que à temperatura de 125 K existe um comportamento antiferromagnético, no entanto, a $T = 5$ K este é modificado devido a presença do íon de Ho^{3+} com um momento efetivo de $(10.6 \mu_B)$, o qual é ativado termicamente. Ciclos de histerese com essas características são associados comumente a materiais com dois tipos de ordenamentos.

Para investigar melhor as características magnéticas do material a baixas temperaturas na Figura 35 são apresentadas as medidas de M em função de H a 5 K variando o campo aplicado ± 85 kOe para as amostras $x = 0.0, 0.5$ e 1.0 . Observam-se claramente diferenças entre as amostras $x = 0.0$ e $x = 1.0$ em relação ao seu momento magnético em baixas temperaturas revelando ciclos de histerese específicos para cada amostra. Observa-se um campo coercitivo, H_C , de $14.78, 7.42$ e 7.27 kOe para as amostras $x = 0.0, 0.5$ e 1.0 (Tabela 9), respectivamente. Também observa-se uma magnetização remanente, M_R , com valores de $0.16, 10.13$ e 9.17 k-emu/mol para $x = 0.0, 0.5$ e 1.0 (Tabela 9), respectivamente. Por outro lado, não observamos saturação nos campos magnéticos mais altos disponíveis aplicados em nosso magnetômetro SQUID (80 kOe) para nenhuma das amostras.

Também é evidente uma mudança clara na horizontal nos ciclos de histerese magnética, conforme mostrado na figura inserida no canto inferior direito da Figura 35. Essa mudança foi relatada como um do fenômeno de "exchange bias" (TAHERI et al., 2016). Além disso, $x = 0.0$

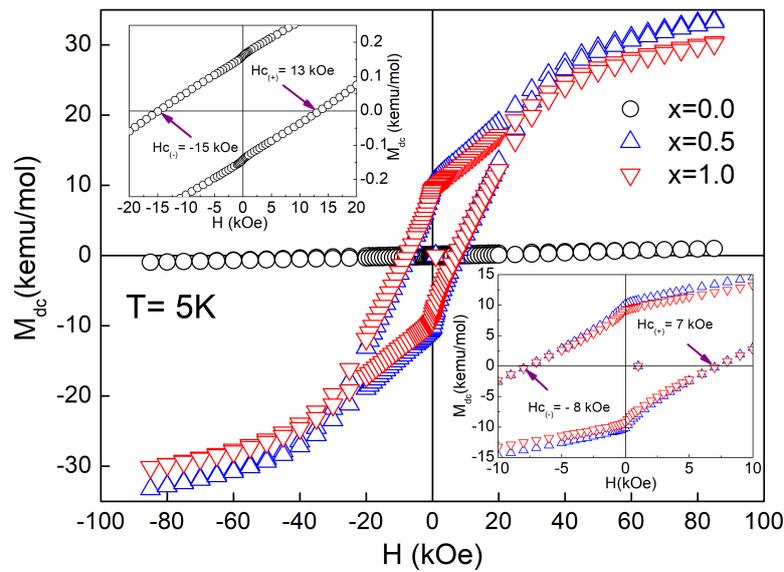


Figura 35 – Medida de histerese magnética a $T=5\text{K}$, para a amostra $x = 0.0$ (preto), $x = 0.5$ (azul) e $x = 1.0$ (vermelho). No canto superior esquerdo foi inserido o comportamento a baixo campo da amostra $x = 0.0$ e no inferior direito para as amostras $x = 0.5$ e 1.0 .

Tabela 9 – Magnetização a campo zero M_R e campo coercitivo H_C para as amostras com $x = 0.0, 0.5$ e 1.0 , a 5K .

Amostra (x)	0.0	0.5	1.0
$M_R(\text{k-emu/mol})$	0.16	10.13	9.17
$H_C(\text{k-Oe})$	14.78	7.42	7.27

exibe fortes diferenças no ciclo de histerese ($-40\text{ kOe} < H < 40\text{ kOe}$) com valores pequenos de magnetização a campo zero, $M_R = 0.16\text{ kemu/mol}$ em relação aos apresentados pelas amostras $x = 0.5$ e 1.0 . Este comportamento de M_R nas amostras de estudo é relatado na literatura como um comportamento tipo ferromagnético fraco (ou por suas siglas em inglês WFM).

O ferromagnetismo fraco (WFM) observado nos ciclos de histerese das amostras está relacionado com a interação antissimétrica (DM) produto da inclinação dos íons de Cr^{3+} (DALAL et al., 2016). O comportamento linear presente pode ser interpretado como uma interação de super-troca AFM dos íons Cr^{3+} - Cr^{3+} de acordo com a literatura (DALAL et al., 2016) junto com uma contribuição paramagnética principalmente dos íons Ho^{3+} (YIN et al., 2016; YIN et al., 2017). Os valores de M_R e H_C obtidos para os ciclos magnéticos acima mencionados não apresentam um comportamento sistemático, podendo ser devido à distribuição de tamanho (YIN et al., 2017).

4.3.3 Medidas de ZFC e FC.

Foram realizadas as medidas de ZFC e FC nas amostras de estudo, as quais são apresentadas nas Figuras 36 (esquerda). Com a finalidade de observar o comportamento da temperatura de transição a campo baixo (100 Oe) e comparar os valores obtidos por esta técnica, com os preditos nas análises realizadas sobre as medidas de susceptibilidade AC, serão analisadas a continuação as medidas de ZFC e FC realizadas sobre as amostras de estudo.

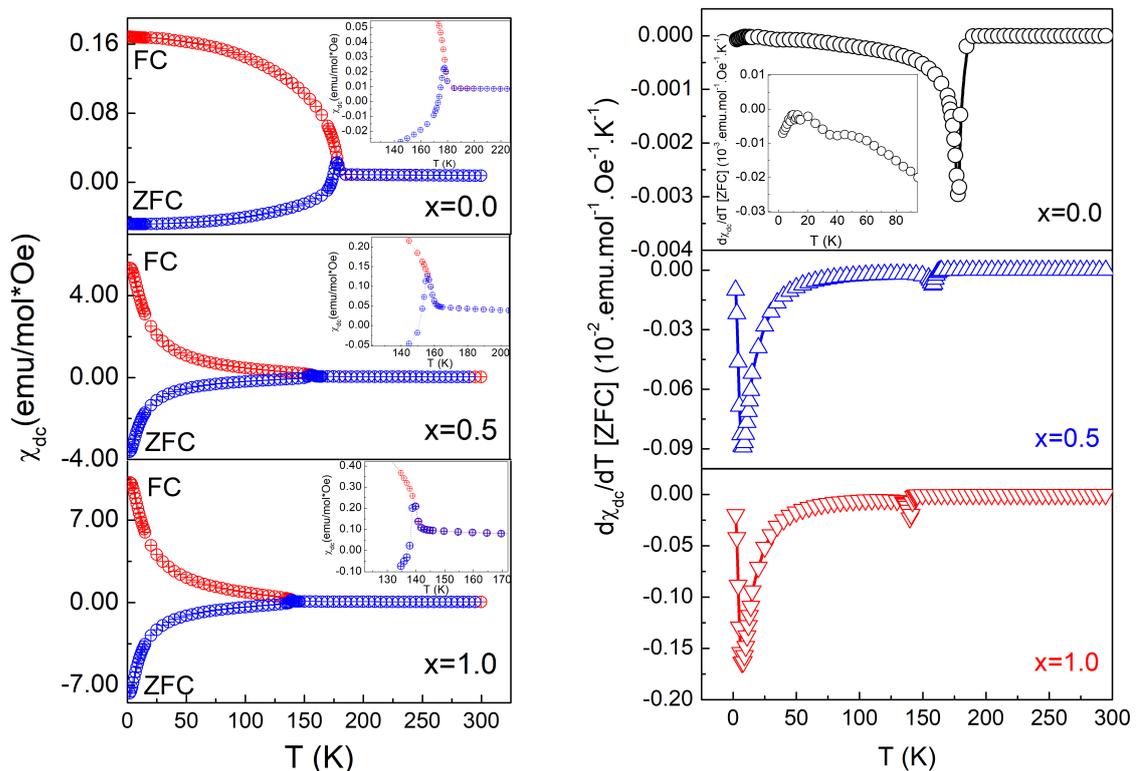


Figura 36 – Medida de ZFC e FC (esquerda) para a amostra com $x = 0.0, 0.5$ e 1.0 , a um campo de 100 Oe, na faixa de temperatura de 2 K até 300 K, assim como a derivada da susceptibilidade com a temperatura (direita) para a medida de FC.

Realizou-se sobre a medida de FC a derivada com relação a temperatura, segundo Figuras 36 (direita), identificando-se um pico pertencente a transição magnética para a amostra $x = 0.0$, em 178 K associados a interação antiferromagnética dois íons de Cr^{3+} (T_N^{Cr}), para as amostras de $x = 0.5$ e $x = 1.0$ observa-se dois picos um associado ao ordenamento dos íons de Cr^{3+} e outro para baixas temperaturas do íons de Ho^{3+} (T_N^{lowT}). Para a amostra com $x = 0.5$ os picos são identificados a temperaturas de 158K e 8K, para a amostra com $x = 1.0$ a temperaturas de 140 K e 8 K. Devemos salientar que, nas amostras com $x = 0.5$ e 1.0 a temperatura de transição associada ao ordenamento do íon de Ho^{3+} , a qual identificou-se em baixas temperaturas não se modifica com a concentração.

No entanto, podemos associar a variação da temperatura de transição do ordenamento dos íons de Cr^{3+} a variação do ângulo de ligação Cr-O-Cr, o qual é modificado com a variação da concentração de íons de terras raras. Para as três amostras exploradas, abaixo da temperatura de transição AFM, a medida de magnetização de FC é positiva em toda a região de temperaturas de 300 K a 5 K. Ao contrário desta tendência, a medida de magnetização ZFC mantém valores negativos em baixas temperaturas e seu valor absoluto diminui com o aumento da temperatura. Estes valores negativos estão associados à presença de domínios ferromagnéticos alinhados em sentido oposto ao campo aplicado de acordo com resultados relatados na literatura, (HOWARD; KENNEDY; WOODWARD, 2003), e tendem a desaparecer em campos magnéticos elevados. Este comportamento é observado em todas as amostras de estudo.

Outra transição interessante foi observada em baixas temperaturas (para $x = 0.5$ e 1.0 perto de 8 K), mas nenhuma diferença clara pode ser extraída para este gráfico. De acordo com a Figuras 36 (esquerda), existe uma bifurcação clara entre as medidas de ZFC e FC, em cada caso podemos definir uma temperatura irreversível, T_{irr} , deslocada para temperaturas baixas com a substituição do íon Ho^{3+} (de 178,84 K para $x = 0.0$ a 139,83 K para $x = 1.0$)

Um comportamento tipo AFM *canted* com um componente ferromagnético fraco (WFM) foram reportados para o sistema $x = 1.0$ (YULING et al., 2011) e é necessário a explicação correta deste comportamento complexo. Vale ressaltar que os íons Eu^{3+} têm um papel menor na transição associada a T_N^{lowT} , devido ao seu momento magnético desprezível em baixas temperaturas (natureza paramagnética de Van-Vleck), fatos que serão discutidos na próxima seção.

4.4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.

A evolução dos parâmetros estruturais obtidos pela técnica de difração de raios-x (DRX) (Tabela 7) evidenciam modificações consideráveis do ângulo Cr-O1-Cr de 151.698(1) graus para $x = 0.0$ a 146.35(25) graus para $x = 1.0$. Vale a pena salientar que este ângulo está diretamente relacionado ao magnetismo (troca simétrica, J) e à interação tipo Dzyaloshinski-Moriya (DM) (ZHOU; GOODENOUGH, 2008).

As modificações estruturais podem ser monitoradas por técnicas de análise de DRX. Às vezes estas modificações estão relacionadas com respostas interessantes ou alterações do estado fundamental devido à substituição de íons de terras raras em algum sítio cristalográfico específico. Com isso em mente, a Figura 36 - esquerda, apresenta as medições de magnetização

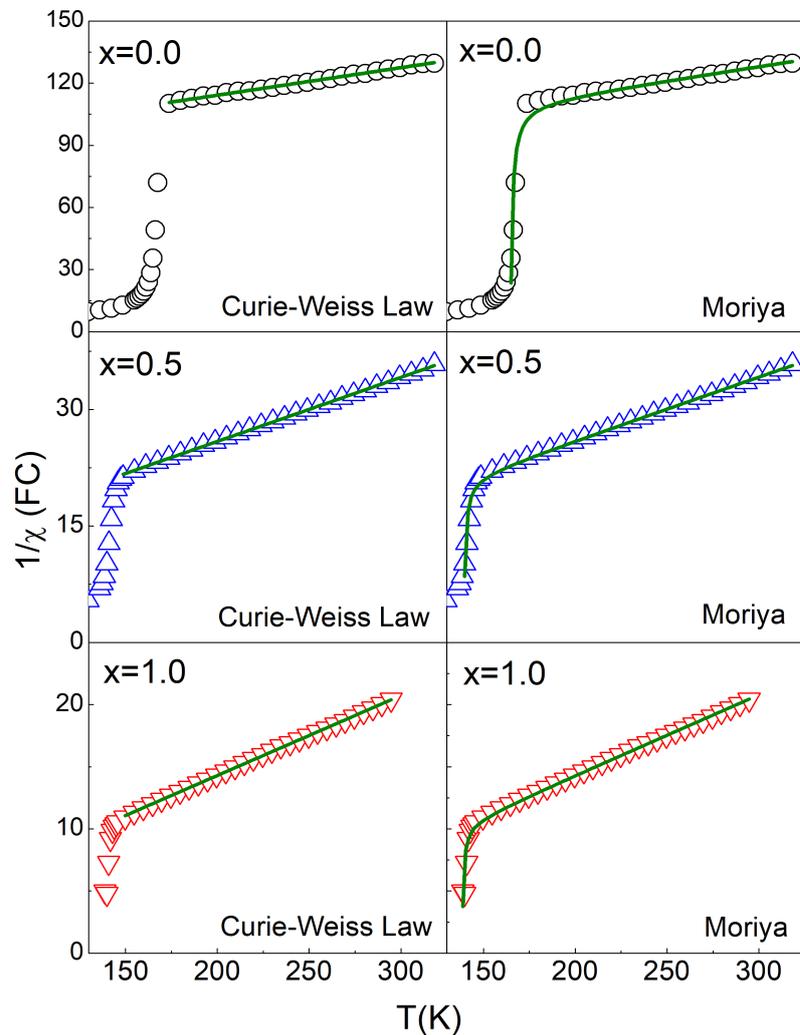


Figura 37 – Dependência com a temperatura da inversa da susceptibilidade ($1/\chi_{DC}$) para $x = 0.0, 0.5$ e 1.0 , (esquerda) ajustada pela lei de Curie-Weiss e usando a lei de Curie-Weiss modificada incluindo a interação tipo Dzyaloshinski-Moriya (direita).

DC, mostrando uma modificação direta do acoplamento $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$ AFM como foi descrito acima, com diferenças detectáveis na região paramagnética, seguindo um comportamento semelhante ao de Curie-Weiss (CW). Esta região paramagnética acima de $T_N(\text{Cr})$ foi ajustada inicialmente pela lei CW (Figura 37):

$$\chi_{CW} = \frac{C}{T - \theta_{CW}}. \quad (4.1)$$

Onde θ_{CW} é a temperatura de Curie-Weiss, C a constante de Curie relacionada com o momento efetivo (HOWARD; KENNEDY; WOODWARD, 2003) ($\mu_{eff}^{exp} = (3k_B C / N_A \mu_B^2)^{1/2} a / \approx$

$(8C)^{1/2}$), onde k_B é a constante de Boltzmann, N_A número de Avogadro e μ_B o magneton de Bohr. Esta análise fornece o momento magnético efetivo por unidade de fórmula: $\mu_{eff}^{exp} = 6.92\mu_B$, $8.78\mu_B$ e $11.15\mu_B$ para $x = 0.0$, 0.5 e 1.0 , respectivamente. Como em nosso caso, quando dois ou mais momentos magnéticos diferentes estão presentes, o momento efetivo μ_{eff}^{exp} pode ser estimado usando o momento magnético de cada íon envolvido seguindo as regras de Hund como no caso de Cr^{3+} , Ho^{3+} e Eu^{3+} . Com isso em mente, e usando os valores da susceptibilidade para os íons de, Cr^{3+} ($3,87 \mu_B$), Ho^{3+} ($10,6 \mu_B$) e Eu^{3+} ($3,61 \mu_B$, valor fixado em $T = 300K$) com suas respectivas concentrações, temos:

$$\mu_{eff}^{Hund} = \sqrt{\mu_{Cr}^2 + (1-x)\mu_{Eu}^2 + x\mu_{Ho}^2}. \quad (4.2)$$

Onde $x = 0.0, 0.5$ e 1.0 , respectivamente (YIN et al., 2017). Como um resultado deste análise, é possível estimar $\mu_{eff}^{Hund} = 5.29\mu_B$, $8.81\mu_B$ e $11.28\mu_B$ para $x = 0.0$, 0.5 e 1.0 , respectivamente. Este resultado evidencia uma clara diferença para $x = 0.0$ devido ao uso de um valor fixo de seu momento efetivo de acordo com os resultados publicados por (RAMÍREZ et al., 2017). Este ponto deve ser abordado antes da análise das correlações estruturais e magnéticas. A partir da análise também foi possível obter o θ_{CW} associado em cada caso de forma convencional dando valores negativos relacionados aos acoplamentos AFM ($\theta_{CW} = -477.32K$, $-43.52K$ e $-22.01K$ para $x = 0.0$, 0.5 e 1.0 respectivamente). O ajuste CW funciona razoavelmente bem no regime de alta temperatura bem acima de T_N^{Cr} devido ao paramagnetismo (nenhuma interação envolvida entre os momentos magnéticos e μ_{eff} fixos para Eu^{3+}) mas perto da transição AFM falha. O exposto acima é devido ao comportamento tipo AFM *canted* presente em nossas amostras (RASHAD; EL-SHEIKH, 2011) onde é esperado um componente FM fraco devido à interação de troca antissimétrica do tipo DM. Este termo foi incluído por Moriya (MORIYA, 1960) na susceptibilidade paramagnética dependente de T em uma abordagem de campo molecular. A aplicação precisa da abordagem de Moriya depende da descrição correta da região paramagnética que é simples para íons como Cr^{3+} e Ho^{3+} e mais complexa para Eu^{3+} .

Íons de Eu usualmente assumem estados de oxidação +3, com configuração eletrônica $4f^6$ e sete níveis de energia singlete ${}^7F_{0-6}$. O momento total do íon Eu^{3+} é zero ($S = 3, L = 3, J = 0$) de acordo com as regras do Hund dando lugar a um estado fundamental não magnético, 7F_0 , portanto, com uma contribuição nula para a susceptibilidade magnética. Em alguns sistemas, como os abordados no presente trabalho, o intervalo de energia entre o estado

fundamental e o primeiro estado excitado no íon Eu^{3+} são comparáveis com $k_B T$ e, portanto, a sobreposição dos estados de energia 7F_0 e 7F_1 pode causar um momento magnético efetivo diferente de zero (LUEKEN, 2008). Com isso, um momento efetivo dependente de T devido ao paramagnetismo Van-Vleck deve ser incluído de forma adequada para calcular o momento efetivo total das amostras, uma vez que o ajuste da lei CW requer uma faixa de temperaturas de 300K até temperaturas próximas a T_N^{Cr} .

Sendo assim, podemos expressar a suscetibilidade de Van Vleck, χ_{VV} , para um valor J geral, como uma função do momento magnético efetivo dependente de T , μ_{eff}^{VV} , como segue (VLECK, 1927a; VLECK, 1928; VLECK, 1932b; VLECK, 1932a):

$$\chi_{VV} = N_a \frac{\mu_0 \mu_B^2}{3k_B T} (\mu_{eff}^{VV})^2 \quad (4.3)$$

onde;

$$(\mu_{eff}^{VV})^2 = \frac{\sum_{J=|L-S|}^{J=L+S} (2J+1) \Lambda_J \exp\left\{-\frac{\lambda_{LS}}{2} \frac{J(J+1)}{k_B T}\right\}}{\sum_{J=|L-S|}^{J=L+S} (2J+1) \exp\left\{-\frac{\lambda_{LS}}{2} \frac{J(J+1)}{k_B T}\right\}} \quad (4.4)$$

e

$$\Lambda_J = g_J^2 J(J+1) + 2(g_J - 1)(g_J - 2) \frac{k_B T}{\lambda_{LS}} \quad (4.5)$$

Sendo que, $\lambda_{LS} = \pm \frac{\xi}{2S}$ representa a diferença entre os níveis energéticos, ξ é o parâmetro de acoplamento de spin-orbita, g_J é o fator de Lande, μ_0 permeabilidade do vácuo, μ_B o magneton de Bohr e N_a o número de partículas.

Portanto, para uma melhor descrição do momento efetivo, a suscetibilidade paramagnética foi ajustada usando a lei CW, χ_{CW} , a suscetibilidade Van-Vleck associada, χ_{VV} , e χ_D como a susceptibilidade diamagnética da seguinte forma:

$$\chi_T = \chi_{CW} + \chi_{VV} + \chi_D \quad (4.6)$$

Tomando o parâmetro de acoplamento spin-órbita ξ de Eu^{3+} como 1326 cm^{-1} (LUEKEN, 2008), e valores adequados para a contribuição atômica associada para o termo diamagnético em cada caso (conforme apresentado na Tabela 10), foi possível estimar $\mu'_{eff} = 6.92 \mu_B$, $8.82 \mu_B$ e $11.12 \mu_B$ para $x = 0.0$, 0.5 e 1.0 respectivamente (Tabela 10). Este resultado fornece agora uma melhor descrição do estado fundamental do sistema.

Deve-se enfatizar que já incorporamos correções importantes para a determinação do momento efetivo na região de altas temperaturas, incluindo também o caso complexo $x = 0.5$,

na região próxima à transição AFM (RASHAD; EL-SHEIKH, 2011). Portanto, uma abordagem diferente na região próxima à transição AFM será explorada seguindo considerações importantes, incluindo a interação de troca antissimétrica e o valor correto do momento magnético efetivo de acordo com a discussão acima (μ'_{eff}).

Portanto, seguindo a aproximação do campo molecular proposta por Moriya, a susceptibilidade magnética na direção do eixo fácil obedece à lei CW enquanto a componente perpendicular χ_{\perp} depende da interação DM e obedece a equação 4.8 (MORIYA, 1960). Neste cenário, a susceptibilidade magnética perto de $T_N^{Cr'}$ pode agora ser ajustada pela equação 4.7 (Figura 37):

$$\chi_{\perp} = \frac{C'}{T - \theta'} \frac{T - T_0}{T - T_N^{Cr'}} \quad (4.7)$$

onde, T_0 e $T_N^{Cr'}$ são parâmetros de ajuste da formulação de Moriya com a seguinte dependência:

$$T_0 = \frac{JZS(S+1)}{3k_B} \quad (4.8)$$

e,

$$T_N^{Cr'} = \frac{JZS(S+1)}{3k_B} \left[1 + \left(\frac{D}{J} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (4.9)$$

Onde Z é o número de vizinhos mais próximos em relação aos íons Cr^{3+} ($Z = 6$), e $S = 3/2$ é o número quântico de spin do Cr^{3+} . As expressões 4.8 e 4.9 fornecem uma análise semiquantitativa de J e D , grandezas relacionadas à interação de troca simétrica e anti-simétrica do arranjo formado pelos íons $Cr^{3+} - O^{2-} - Cr^{3+}$, respectivamente. Vale a pena salientar que, como $(T_N^{Cr'} - T_0)$ é pequeno e positivo, χ_{\perp} , aumenta muito rapidamente perto de $T_N^{Cr'}$.

Portanto, devido a que as amostras tem formato de pó policristalino, a susceptibilidade paralela e perpendicular não pôde ser avaliada independentemente, mas o componente perpendicular atua como a principal contribuição ($\chi_{\perp} = \chi$) nessa região de temperaturas. Assim, com esta aproximação, a Figura 37 apresenta uma análise comparativa entre as curvas ajustadas pela da lei de Curie-Weiss (coluna da esquerda) e seguindo a lei de Curie-Weiss modificada (coluna da direita) incluindo a interação Dzyaloshinski-Moriya.

Esses resultados mostram valores semelhantes para θ'_{CW} e $T_N^{Cr'}$ quando comparados com a abordagem CW convencional e com a determinação de T_N de $d\chi_{dc}/dT$ versus T (ver Figura 36

Tabela 10 – Propriedades magnéticas do sistema $\text{Eu}_{1-x}\text{Ho}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0.0, 0.5, 1.0$): temperatura de transição na região de baixas temperaturas associada aos íon Ho^{3+} , $T_N^{\text{low}T}$, temperatura de transição AFM dos íons Cr^{3+} , T_N^{Cr} , temperatura Curie-Weiss, θ_{CW} , constante de Curie, C , momento efetivo experimental, μ_{eff}^{exp} , momento efetivo segundo as regras de Hund's, μ_{eff}^{Hund} , susceptibilidade diamagnética, χ_D , assim como, $T_N^{\text{Cr}'}$, θ_{CW}' , C' , μ_{eff}' , T_0 , J , e D extraídos o ajuste através da abordagem de Curie-Weiss modificada, conforme descrito no texto.

Amostra (x)	0.0	0.5	1.0
$T_N^{\text{low}T}$ (K)	-	8.00	8.00
T_N^{Cr} (K)	178.00	158.00	140.00
θ_{CW} (K)	-477.32	-43.52	-22.01
C (k·emu/mol·Oe)	5.98	9.63	15.53
μ_{eff}^{exp} (μ_B)	6.92	8.78	11.15
μ_{eff}^{Hund} (μ_B)	5.29	8.81	11.28
χ_D (10^{-6} emu/mol·Oe)	-67.00	-66.50	-66.00
$T_N^{\text{Cr}'}$ (K)	177.65	157.49	138.53
θ_{CW}' (K)	-487.24	-48.56	-22.13
C' (k·emu/mol·Oe)	5.99	9.73	15.45
μ_{eff}' (μ_B)	6.92	8.82	11.12
T_0 (K)	176.95	157.01	138.01
J/k_B (K)	11.797	10.467	9.201
D/k_B (K)	2.101	1.638	1.599

e Tabela 10). A constante de troca extraída J/k_B diminui à medida que Ho entra no sistema da mesma forma que o ângulo de ligação Cr-O1-Cr listado na tabela 7 para as três amostras. Os parâmetros obtidos seguindo a lei de Curie-Weiss convencional e modificada (formalismo de Moriya), estão resumidos na Tabela 10.

De acordo com o formalismo de Zhou-Goodenough (ZHOU; GOODENOUGH, 2008), a constante de troca simétrica tem uma dependência angular θ (Cr-O-Cr), $J \sim \cos^4[(180-\theta)/2]/d^7$, onde d é a distância da ligação Cr-O. Se assumirmos valores d semelhantes aos sugeridos em nossa análise estrutural (Tabela 7), e substituindo os valores θ obtidos e tomando a amostra $x = 0.0$ como referência, é possível prever uma redução de 13 % e 20 % da interação de troca para $x = 0.5$ e 1.0 , respectivamente. Agora, a partir do cenário CW modificado, é possível observar uma redução da troca simétrica estimada de 11 % e 22 % para $x = 0.5$ e 1.0 (ver Tabela 10) compatível com as previsões estruturais acima validando os parâmetros obtidos perto da transição. Portanto, a correlação entre as propriedades estruturais e magnéticas concorda perfeitamente com a descrição de Zhou-Goodenough (ZHOU; GOODENOUGH, 2008) incluindo sistemas contendo Eu^{3+} com um comportamento magnético dependente de T . Os valores obtidos para T_0 correspondem perfeitamente aos valores experimentais para T_N^{Cr} em

cada caso, indicando que o J obtido descreve corretamente a evolução da temperatura de Néel devido a modificações estruturais. Há um pico adicional observado na Figura 36 em $T = 8$ K para $x = 0.5$ e 1.0 . Este pico foi anteriormente atribuído à interação $\text{Ho}^{3+} - \text{Ho}^{3+}$ em baixas temperaturas (TIWARI; SURENDRA; RAO, 2013). Embora essa interação seja esperada, nossos experimentos sugerem que esse não é o caso. Para $x = 0.5$, este pico permanece inalterado apesar da diluição de Ho. Este resultado está de acordo com uma reorientação de spin Cr^{3+} relatada (YIN et al., 2015) ao invés de uma interação Ho^{3+} considerando o paramagnetismo Van-Vleck de Eu^{3+} .

Vale ressaltar que outros efeitos como a dependência do tamanho das nanopartículas magnéticas poderiam influenciar nesta relação dando alguns desvios do comportamento esperado (BARBOSA et al., 2020).

Por outro lado analisaremos também se existe a possibilidade de um comportamento tipo vidro de spin, mediante a análise do processo de relaxação observado nas medidas de susceptibilidade AC. Nas Figuras 38, observa-se pequenas variações da temperatura associada ao pico de máximo da χ_{AC} representadas por uma seta.

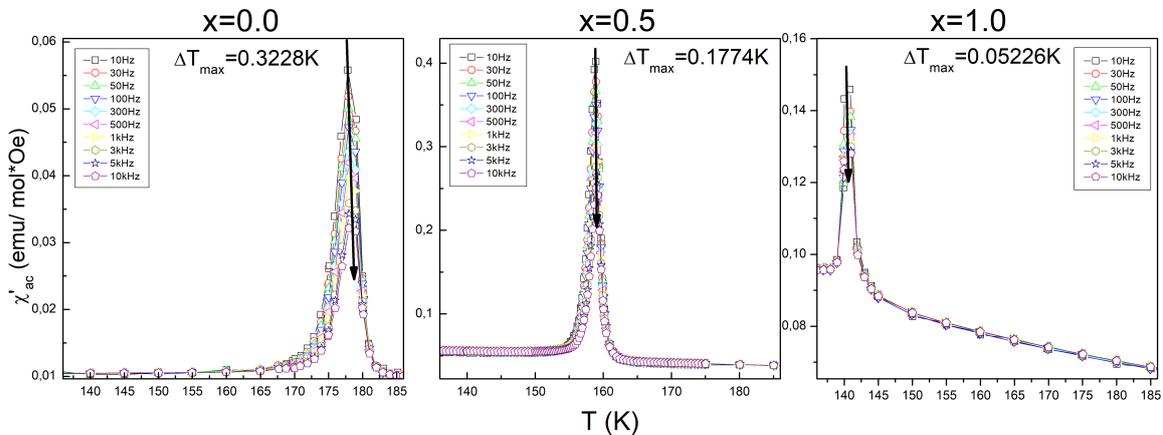


Figura 38 – Variação do pico da medida de susceptibilidade AC para as amostras com $x = 0.0$, 0.5 e 1.0 , entorno de T_N^{Cr} .

O deslocamento total do máximo da temperatura ΔT para o intervalo de frequências investigadas foi de 0.32 K para a amostra $x = 0.0$ e foi diminuindo até 0.05 para a amostra $x = 1.0$, resultando em um deslocamento por década de frequência ($X = \Delta T / (T_{VF} \Delta \log(f))$) de aproximadamente de 6.0×10^{-4} para a amostra $x = 0.0$ e 1.2×10^{-4} para a amostra $x = 1.0$ (Tabela 11). Os valores encontrados para X e as mudanças nos máximos são também características de sistemas semelhantes a vidro de spin. Além disso, a dinâmica dos spins perto

da temperatura de congelamento foi analisada usando a lei de Vogel-Fulcher (Figura 39).

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B(T_m - T_{VF})}\right) \quad (4.10)$$

Tabela 11 – Análise usando a lei tipo Volger-Fulcher (VF), onde, τ_0 fator pre-exponencial (ou tempo de relaxação do sistema), E_a/k_B , energia de ativação dos mecanismos de relaxação, T_{VF} , temperatura de VF.

Amostra	$\tau_0(s)$	E_a/k_B	$T_{VF}(K)$	$\Delta T_{max}(K)$	$X(\times 10^{-4})$
$x = 0.0$	3.65×10^{-15}	30.56	177.05	0.3228	6.0
$x = 0.5$	7.07×10^{-11}	7.45	158.48	0.1774	3.7
$x = 1.0$	6.18×10^{-16}	7.75	140.19	0.0523	1.2

Por outro lado temos que a variação da temperatura máxima ΔT_{max} vão diminuindo com o aumento da concentração de Ho^{3+} . Também os picos próximos a T_N foram ficando mais estreitos e os deslocamentos correspondentes X menores para as amostras dopadas ($x = 0.5$ e 1.0) do que os obtidos para a amostra $x = 0.0$.

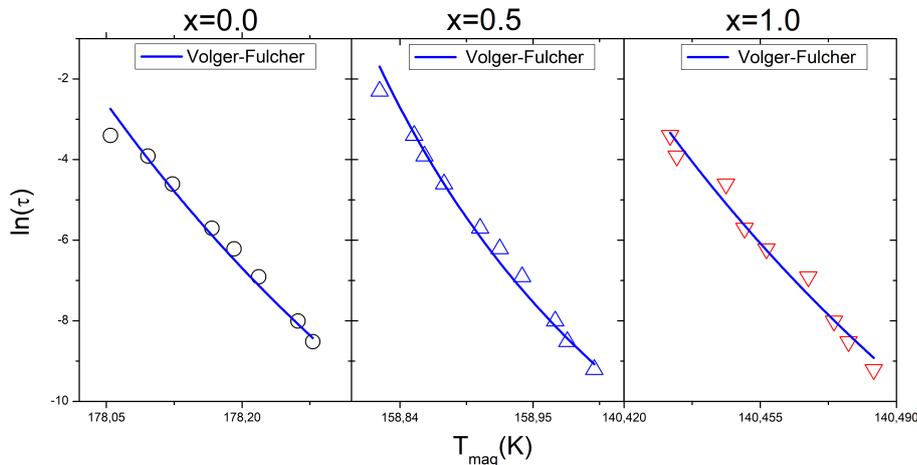


Figura 39 – Ajuste usando a lei de Volger-Fulcher para as amostras com $x = 0.0, 0.5$ e 1.0 .

Como se pode observar na Figura 39 os ajustes foram bem sucedidos e os valores obtidos para a amostra $x = 0.0$, são da mesma ordem que os reportados por (RATKOVSKI et al., 2017). Segundo (RATKOVSKI et al., 2017) o sistema com $x = 0.0$ tem um comportamento tipo vidro de spin. No caso dos sistemas com $x = 0.5$ e 1.0 não podemos confirmar a presença de um comportamento tipo vidro de spin, devido a falta de estudos nessa direção, assim como a carência de medidas complementares que confirmem este comportamento.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram preparadas pela técnica de reação de combustão nanopartículas de $\text{Eu}_{x_{1-x}}\text{Ho}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0.0, 0.5$ e 1.0) de alta qualidade, fato que foi corroborado mediante a análise das medidas de DRX, MEV e EDS. Assim como uma forte correlação entre as propriedades estruturais e magnéticas foi observada de acordo com o formalismo de Zhou-Goodenough, onde a constante de troca simétrica tem uma dependência angular com o ângulo de inclinação dos octaedros (Cr-O1-Cr). Por outro lado usando a amostra $x = 0.0$ como referência, foi possível prever uma redução de 13% e 20% da interação de troca para $x = 0.5$ e 1.0 , respectivamente. Essas previsões estruturais estão de acordo com a redução de 11% e 22% obtidas mediante a análise dos dados de susceptibilidade pela lei Curie-Weiss modificada (MARTÍNEZ-CAMEJO, 2021). Também pudo ser observado para a amostra $x = 0.0$ um comportamento tipo de spin o qual já tinha sido observado por outros pesquisadores. Além disso, para as amostras com $x = 0.5$ e 1.0 , não podemos confirmar a presença de um comportamento tipo vidro de spin, ainda todos os indícios levem a pensar que este pode existir, devido a falta de medidas complementares que confirmem este comportamento. Vale salientar que no estudo das modificações estruturais com a temperatura identificou-se um pico adicional nos perfis de difração de todas as amostras de estudo abaixo da temperatura de transição do ordenamento $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ o qual no modificava a simetria da rede cristalina.

Sendo assim surgem as seguintes questões:

- 1- Existe um comportamento tipo vidro de spin nas amostras com $x = 0.5$ e 1.0 ?
- 2- Que conjunto de medidas nos confirmariam a existência de esse comportamento?
- 3 - Existe alguma relação entre o surgimento do pico adicional abaixo da temperatura de transição nas medidas de DRX e o comportamento tipo vidro de spin?

Muitas destas questões ficam em aberto para futuros estudos.

6 PESQUISA COMPLEMENTAR

Paralelamente a linha de pesquisa de sistemas tipo cromitas, foram realizados estudos sobre sistemas intermetálicos em particular ($\text{GdFe}_2\text{Zn}_{20}$, $\text{YFe}_2\text{Al}_{10}$ e $\text{GdFe}_2\text{Al}_{10}$).

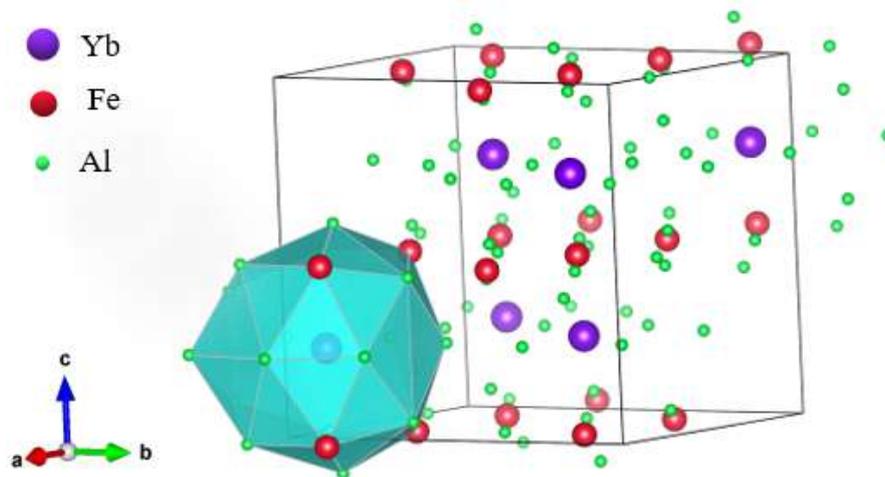


Figura 40 – Estrutura cristalina do sistema intermetálico $\text{YFe}_2\text{Al}_{10}$.

Vale a pena salientar que na família de compostos intermetálicos, os sistemas ternários à base de alumínio com fórmula geral $RT_2\text{Al}_{10}$ (R = Terra rara, T = Metal de transição), adotam uma estrutura tipo $\text{YbFe}_2\text{Al}_{10}$ ortorrômbica com grupo espacial $Cmcm$ (Figura 40) (WU, 2013). Além disso, os átomos R são acomodados em um único sítio da estrutura ($4c$) no interior de gaiolas polidricas que contem 4 átomos de terras raras e 16 de Al.

Um membro notável desta família é o $\text{YFe}_2\text{Al}_{10}$, localizado próximo a um Ponto Crítico Quântico (QCP) e sua proximidade pode ser sintonizada usando um campo magnético externo (KHUNTIA et al., 2012).

A proximidade do QCP também pode ser sintonizada mediante a substituição de Lu e Yb por Y, uma vez que $\text{LuFe}_2\text{Al}_{10}$ está um pouco mais longe do QCP que o $\text{YbFe}_2\text{Al}_{10}$. Outros membros prominentes desta família são os semicondutores tipo Kondo $\text{CeT}_2\text{Al}_{10}$ (T = Ru, Os), que possuem interações incomuns de longo alcance (THIEDE; EBEL; JEITSCHKO, 1998; STRYDOM, 2009; NISHIOKA et al., 2009), os quais são conhecidos como os primeiros Semicondutores tipo Kondo com ordem AFM (KHALYAVIN et al., 2010).

Sendo assim, a família Al_{10} é uma boa fonte de diversos graus sintonizáveis de correlação eletrônica, apresentando fenômenos exóticos que podem ser investigados na forma monocris-

talina. A ligação com as propriedades termoelétricas pode ser encontrada nas estruturais em forma de gaiola. Tal como acontece no sistema RT_2Zn_{20} , a família Al_{10} também é caracterizada por uma grande separação entre os átomos de terra rara ($5 \approx 6 \text{ \AA}$) em comparação com o raio iônico, permitindo sua classificação como ligas metálicas complexas do tipo gaiola, onde os átomos R e T ocupam cada sítio atômico único, e Al ocupa cinco sítios equivalentes. A presença de modos ópticos de Einstein de baixa frequência no calor específico da rede foi encontrada em alguns membros desta família (YFe_2Al_{10} , $PrFe_2Al_{10}$, $YbFe_2Al_{10}$) por meio da ocorrência de um máximo amplo em $C(T) \approx T^3$, com temperaturas de Einstein $\theta_E = 190$, 60 e 50 K respectivamente (WU, 2013). Este é um ingrediente fundamental para explorar as propriedades termoelétricas de baixa temperatura nesta família.

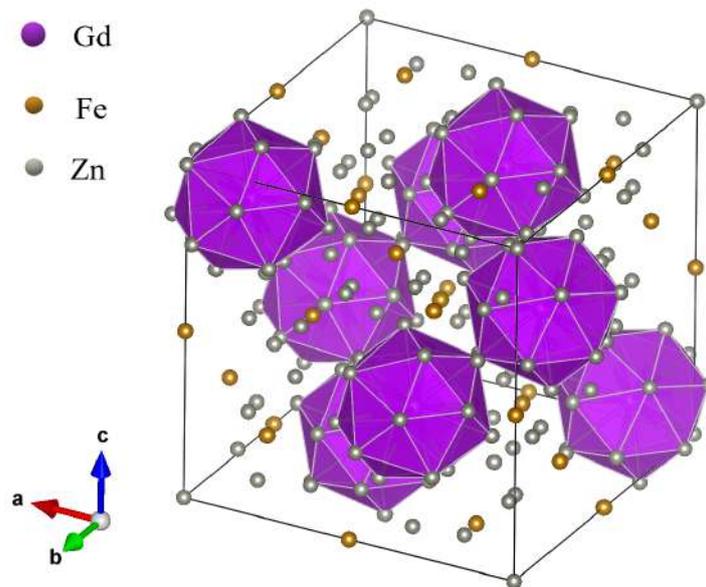


Figura 41 – Estrutura cristalina do sistema intermetálico $GdFe_2Zn_{20}$.

Por outro lado, quando os momentos $4f$ são incorporados em um sistema com características líquido Fermi quase ferromagnéticas, fases interessantes surgem como resultado da interação entre os elétrons $4f$ e $3d$, produzindo a estabilização de um estado fundamental ferromagnético (FM) em alguns sistemas, como YCo_2 (TSUCHIDA; SUGAKI; NAKAMURA, 1975) e YFe_2Zn_{20} (JIA et al., 2007), quando os íons Y^{3+} são parcial ou totalmente substituídos por íons de terras raras.

Particularmente, o sistema YFe_2Zn_{20} adota uma estrutura do tipo $CeCr_2Al_{20}$ cúbica com grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (grupo de simetria 227), onde os átomos de Y e Fe ocupam os sítios cristalográficos $8a$ e $16d$, respectivamente, e os átomos de Zn ocupam três sítios distintos

($96g$, $48f$ e $16c$) (NASCH; JEITSCHKO; RODEWALD, 1997). Se os íons Y^{3+} são substituído por íons Gd^{3+} (permanecendo na mesma estrutura, Figura 41), os elétrons tipo d são polarizados na direção oposta pelos momentos Gd^{3+} , resultando na estabilização de uma temperatura de transição FM, de $T \approx 86$ K (JIA et al., 2008; JIA et al., 2007).

Neste cenário, foi explorado mediante experimentos de Mössbauer (BUDKO et al., 2015), a ausência de um campo hiperfino no sítio ^{57}Fe acima de $T \approx 90$ K, não tendo nenhuma evidência clara da existência de tal polarização de elétrons de condução. No entanto, outras pesquisas das propriedades microscópicas usando experimentos de ressonância de spin de elétrons (ESR) no sistema $GdFe_2Zn_{20}$ apoiam a ideia de uma nuvem polarizada de elétrons, e propõem um mecanismo tipo "*superexchange-like*", para explicar o surgimento do estado FM (CABRERA-BAEZ et al., 2017).

Devido às correlações eletrônicas, espera-se que sintonizar o sistema por pressão hidrostática ou por substituição química possa manipular sua resposta FM. Essa rota foi explorada por Jia et al. (JIA et al., 2008), onde uma pequena substituição de Al por Zn ($GdFe_2Zn_{20-x}Al_x$) produz uma redução drástica do ordenamento FM (de $T_C = 86$ K para $x = 0.0$ para $T_C = 10$ K para $x = 2.44$), bem como a correlação dos elétrons itinerantes, evidenciada pela redução do coeficiente de Stoner de $Z = 0.88$, quando $x = 0.0$, para $Z = 0.32$, quando $x = 2.44$, no caso de cristais contendo Y. Esses resultados fornecem informações sobre o papel do enchimento de banda d na estabilização das interações FM em um líquido Fermi quase ferromagnético (NFFL).

Como resultado deste acoplamento $4f-3d$, um forte desvio do comportamento de Curie-Weiss para altas temperaturas ao se aproximar da temperatura de ordenamento foi observado por vários autores, associando este comportamento a um acoplamento crescente entre Gd^{3+} e a nuvem eletrônica altamente polarizável de YFe_2Zn_{20} (JIA et al., 2007).

Os frutos destas pesquisas complementares são apresentados no seguinte artigo intitulado: Unconventional enhancement of ferromagnetic interactions in Cd-doped $GdFe_2Zn_{20}$ single crystals studied by ESR and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopies (CABRERA-BAEZ et al., 2020).

REFERÊNCIAS

- Quantum Desing. PPMS resistivity option user's manual. *PPMS Hardware and Options Manual*, 2004.
- ACMS Team and Others. ACMS User Manual. 2009.
- ALLEN, P. B.; BERGER, H.; CHAUVET, O.; FORRO, L.; JARLBORG, T.; JUNOD, A.; REVAZ, B.; SANTI, G. Transport properties, thermodynamic properties, and electronic structure of SrRuO₃. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 53, p. 4393–4398, Feb 1996. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.53.4393>>.
- ATOU, T.; CHIBA, H.; OHOYAMA, K.; YAMAGUCHI, Y.; SYONO, Y. Structure Determination of Ferromagnetic Perovskite BiMnO₃. *Journal of Solid State Chemistry France*, v. 145, p. 639–642, 1999.
- AURIVILLIUS, B. Mixed Bismuth Oxides with Layer Lattices I. The Structure Type of CaNb₂Bi₂O₉. *Arkiv kemi*, v. 1, p. 463–480, 1949.
- AURIVILLIUS, B. Mixed Bismuth Oxides with Layer Lattices III. Structure of BaBi₄Ti₄O_{<15}. *Arkiv kemi*, v. 2, p. 519–527, 1950.
- BAIN, G. A.; BERRY, J. F. Diamagnetic corrections and Pascal's constants. *J. Chem Educ*, ACS Publications, v. 85, n. 4, p. 532, 2008.
- BARBOSA, C. C. S.; JESUS, J. R.; SANTOS, J. F. A.; JESUS, A. C. B.; MENDONÇA-FERREIRA, L.; DUQUE, J. G. S.; MENESES, C. T. Size-dependence of the exchange bias effect observed in Nd_{1-x}Dy_xCrO₃ (x= 0.05 and 0.20) compounds. *J. Magn. Magn. Mater*, Elsevier, p. 167015, 2020.
- BLUNDELL, S. *Magnetism in Condensed Matter*. [S.l.]: OUP Oxford, 2001.
- BUDKO, S. L.; KONG, T.; MA, X.; CANFIELD, P. C. Study of ⁵⁷Fe Mossbauer effect in RFe₂Zn₂₀ (R= Lu, Yb, Gd). *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 27, n. 33, p. 336003, 2015.
- BUSCHOW, K. H. J.; BOER, F. R. *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. 2004. ed. [S.l.]: Springer US, 2003. VII.
- CABRERA-BAEZ, M.; MUNEVAR, J.; COUTO-MOTA, R. M.; CAMEJO, Y. M.; CONTRERAS, C.; BAGGIO-SAITOVITCH, E.; AVILA, M.; RETTORI, C. Unconventional enhancement of ferromagnetic interactions in Cd-doped GdFe₂Zn₂₀ single crystals studied by ESR and ⁵⁷Fe Mossbauer spectroscopies. *Phys. Rev. B*, 2020.
- CABRERA-BAEZ, M.; NARANJO-URIBE, A.; OSORIO-GUILLEN, J. M.; RETTORI, C.; AVILA, M. A. Conduction electrons mediating the evolution from antiferromagnetic to ferromagnetic ordering in Gd (Co_{1-y}Fe_y)₂Zn₂₀ (0 < y < 1). *Physical Review B*, APS, v. 95, n. 10, p. 104407, 2017.
- CHEN, X. Q.; YANG, F. J.; CAO, W. Q.; WANG, H.; YANG, C. P.; WANG, D. Y.; CHEN, K. Enhanced multiferroic characteristics in Fe-doped Bi₄Ti₃O₁₂ ceramic. *Solid State Communications*, v. 150, p. 1221–1224, 2010.

- CHIANG, Y. M.; BIRNIE, D. P.; KINGERY, W. D. *Physical ceramics : principles for ceramic science and engineering*. New York; Chichester: Wiley, 1997. ISBN 0471598739 9780471598732.
- CLARK, D. L. The chemical complexities of plutonium. *Los Alamos Science*, LOS ALAMOS NATIONAL LABORATORY, v. 26, p. 364–381, 2000.
- COEY, J. M. D. *Magnetism and magnetic materials*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2010.
- COHEN, R. E. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides. *Nature*, v. 358, p. 136–138, 1992.
- CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. *Introduction to Magnetic Materials*. Wiley, 2008. ISBN 9781118211496. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=fh_F0G9KuSgC>.
- DALAL, B.; SARKAR, B.; ASHOK, V. D.; DE, S. K. Evolution of magnetic properties and exchange interactions in Ru doped YbCrO₃. *J. Phys. Condens. Matter*, IOP Publishing, v. 28, n. 42, p. 426001, 2016.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. *Microscopia eletrônica de varredura- Aplicações e preparação de amostras*. [S.l.]: CEMM, IDEIA-PUCRS, Brasil, 2007.
- DZYALOSHINSKY, I. A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of antiferromagnetics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier, v. 4, n. 4, p. 241–255, 1958.
- GHOSH, A.; PAL, A.; DEY, K.; MAJUMDAR, S.; GIRI, S. Atypical multiferroicity of HoCrO₃ in bulk and film geometry. *J. Mater. Chem C*, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 16, p. 4162–4167, 2015.
- GOLDSCHMIDT, V. M. Die Gesetze der krystallochemie. *Die Naturwissenschaften*, v. 21, p. 477–485, 1926.
- GOTARDO, R. A. M. *Mecanismos de Ferroeletricidade em Materiais Multiferróicos*. [S.l.]: Tese de Doutorado, Maringá-SP, 2011.
- HAERTLING, G. H. Ferroelectric Ceramics: History and Technology. *Journal of the American Ceramic Society*, American Ceramic Society, v. 82, n. 4, p. 797–818, 1999. ISSN 1551-2916. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01840.x>>.
- HOWARD, C. J.; KENNEDY, B. J.; WOODWARD, P. M. Ordered double perovskites—a group-theoretical analysis. *Acta. Crystallogr. B. Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, International Union of Crystallography, v. 59, n. 4, p. 463–471, 2003.
- HOWARD, C. J.; KENNEDY, B. J.; WOODWARD, P. M. Crystal structures and phase transition in the system SrTiO₃-La_{2/3}TiO₃. *J. Solid. State. Chem*, Elsevier, v. 177, n. 8, p. 2726–2732, 2004.
- JIA, S.; NI, N.; BUDKO, S. L.; CANFIELD, P. C. Magnetic properties of Gd_xY_{1-x}Fe₂Zn₂₀: Dilute, large-S moments in a nearly ferromagnetic Fermi liquid. *Physical Review B*, APS, v. 76, n. 18, p. 184410, 2007.

JIA, S.; NI, N.; SAMOLYUK, G. D.; SAFA-SEFAT, A.; DENNIS, K.; KO, H.; MILLER, G. J.; BUD'KO, S. L.; CANFIELD, P. C. Variation of the magnetic ordering in $\text{Gd T}_2 \text{Zn}_{20}$ ($\text{T} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}, \text{Co}, \text{Rh}$ and Ir) and its correlation with the electronic structure of isostructural $\text{Y T}_2 \text{Zn}_{20}$. *Physical Review B*, APS, v. 77, n. 10, p. 104408, 2008.

KENDALL, K. R.; NAVAS, C.; THOMAS, J. K.; LOYE, H.-C. Z. Recent developments in oxide ion conductors: Aurivillius phases. *Chemistry of materials*, ACS Publications, v. 8, n. 3, p. 642–649, 1996.

KHALYAVIN, D.; HILLIER, A.; ADROJA, D.; STRYDOM, A.; MANUEL, P.; CHAPON, L.; PERATHEEPAN, P.; KNIGHT, K.; DEEN, P.; RITTER, C. et al. Long-range magnetic order in $\text{Ce}_2\text{Al}_{10}$ studied via muon spin relaxation and neutron diffraction. *Physical Review B*, APS, v. 82, n. 10, p. 100405, 2010.

KHUNTIA, P.; STRYDOM, A. M.; WU, L. S.; ARONSON, M. C.; STEGLICH, F.; BAENITZ, M. Field-tuned critical fluctuations in $\text{YFe}_2\text{Al}_{10}$: Evidence from magnetization, ^{27}Al NMR, and NQR investigations. *Physical Review B*, APS, v. 86, n. 22, p. 220401, 2012.

KIMURA, T.; GOTO, T.; SHINTANI, H.; ISHIZAKA, K.; ARIMA, T.; TOKURA, Y. Magnetic control of ferroelectric polarization. *Nature*, v. 426, n. 6962, p. 55–58, 11 2003. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nature02018>>.

KING, G.; WOODWARD, P. M. Cation ordering in perovskites. *J. Mater. Chem.*, The Royal Society of Chemistry, v. 20, p. 5785–5796, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/B926757C>>.

KITTLE, C. *Introduction to solid state physics*. [S.l.]: John Wiley and Sons, New York, 1971.

KUMAR, C. M. N. e. a. Hyperfine and crystal field interactions in multiferroic HoCrO_3 . *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 28, p. 476001, 2016.

LARSON, A. C.; DREELE, R. B. V. *General structure analysis system-GSAS*. [S.l.]: Report LAUR 86-748. Los Alamos National Laboratory, New Mexico, 2004.

LUEKEN, H. Course of lectures on magnetism of lanthanide ions under varying ligand and magnetic fields. *Institute of Inorganic Chemistry, RWTH Aachen*, v. 3, 2008.

MARTÍNEZ-CAMEJO, Y. e. a. Correlation between structure and magnetic properties in $\text{Eu}_{1-x}\text{Ho}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0.0, 0.5$ and 1.0) orthochromites. *J Mater Sci: Mater Electron*, 2021.

MONTASSERASADI, D. New Dion-Jacobson and Ruddlesden-Popper Layered Perovskites prepared by Topochemical Methods. 2015.

MORIYA, T. Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism. *Phys. Rev*, APS, v. 120, n. 1, p. 91, 1960.

NASCH, T.; JEITSCHKO, W.; RODEWALD, U. C. Ternary rare earth transition metal zinc compounds $\text{RT}_2\text{Zn}_{20}$ with $\text{T} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Co}, \text{Rh}$, and Ni . *Zeitschrift Für Naturforschung B*, De Gruyter, v. 52, n. 9, p. 1023–1030, 1997.

NISHIOKA, T.; KAWAMURA, Y.; TAKESAKA, T.; KOBAYASHI, R.; KATO, H.; MATSUMURA, M.; KODAMA, K.; MATSUBAYASHI, K.; UWATOKO, Y. Novel phase transition and the pressure effect in $\text{ybfe}_2\text{al}_{10}$ -type $\text{cet}_2\text{al}_{10}$ ($t = \text{fe}, \text{ru}, \text{os}$). *Journal of the Physical Society of Japan*, The Physical Society of Japan, v. 78, n. 12, p. 123705–123705, 2009.

PRADO-GONJAL, J.; SCHMIDT, R.; ROMERO, J.-J.; ÁVILA, D.; AMADOR, U.; MORÁN, E. Microwave-assisted synthesis, microstructure, and physical properties of rare-earth chromites. *Inorg. Chem*, ACS Publications, v. 52, n. 1, p. 313–320, 2012.

RAMÍREZ, J. M. M.; PESSONI, H. V. S.; JR., A. F.; MACHADO, F. L. A. Synthesis of europium orthochromites (EuCrO_3) nanoparticles by a combustion reaction method. *J. Alloys Compd*, Elsevier, v. 690, p. 315–320, 2017.

RASHAD, M. M.; EL-SHEIKH, S. M. Magnetic properties of nano-clusters lanthanum chromite powders doped with samarium and strontium ions synthesized via a novel combustion method. *Mater. Res. Bull*, Elsevier, v. 46, n. 3, p. 469–477, 2011.

RATKOVSKI, D. R.; RAMÍREZ, J. M. M.; RIBEIRO, P. R. T.; PESSONI, H. V. S.; A., F. J.; MACHADO, F. L. A. Magnetic irreversibility and spin dynamics in nanoparticles of iron-doped europium chromite. *J. Alloys Compd*, Elsevier, v. 724, p. 501–506, 2017.

SARMA, D.; SAMPATHKUMARAN, E.; RAY, S.; NAGARAJAN, R.; MAJUMDAR, S.; KUMAR, A.; NALINI, G.; ROW, T. G. Magnetoresistance in ordered and disordered double perovskite oxide, $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. *Solid State Communications*, Elsevier, v. 114, n. 9, p. 465–468, 2000.

SOLYOM, J. *Fundamentals of the physics of solids: Structure and dynamics*. [S.l.]: Springer, Berlin, Germany, 2007.

STRYDOM, A. Thermal and electronic transport in $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$: Evidence for a metal–insulator transition. *Physica B: Condensed Matter*, Elsevier, v. 404, n. 19, p. 2981–2984, 2009.

TAHERI, M.; RAZAVI, F. S.; YAMANI, Z.; FLACAU, R.; REUVEKAMP, P. G.; SCHULZ, A.; KREMER, R. K. Magnetic structure, magnetoelastic coupling, and thermal properties of EuCrO_3 nanopowders. *Phys. Rev B*, APS, v. 93, n. 10, p. 104414, 2016.

THIEDE, V. M.; EBEL, T.; JEITSCHKO, W. Ternary aluminides $\text{In}_2\text{Al}_{10}$ ($\text{In} = \text{Y, La, Nd, Sm, Gd, Lu}$ and $\text{andT} = \text{Fe, Ru, Os}$) with $\text{YbFe}_2\text{Al}_{10}$ type structure and magnetic properties of the iron-containing series. *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 1, p. 125–130, 1998.

TIWARI, B.; SURENDRA, M. K.; RAO, M. S. R. HoCrO_3 and YCrO_3 : a comparative study. *J. Phys. Condens. Matter*, IOP Publishing, v. 25, n. 21, p. 216004, 2013.

TSUCHIDA, T.; SUGAKI, S.; NAKAMURA, Y. Magnetic properties of GdCo_2 and $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{Co}_2$. *Journal of the Physical Society of Japan*, The Physical Society of Japan, v. 39, n. 2, p. 340–343, 1975.

VLECK, J. H. V. On dielectric constants and magnetic susceptibilities in the new quantum mechanics. Part I A general proof of the Langevin Debye formula. *Phys. Rev*, APS, v. 29, n. 5, p. 727, 1927.

VLECK, J. H. V. On dielectric constants and magnetic susceptibilities in the new quantum mechanics. Part II Application to dielectric constants. *Phys. Rev*, APS, v. 30, n. 1, p. 31, 1927.

VLECK, J. H. V. On dielectric constants and magnetic susceptibilities in the new quantum mechanics. Part III Application to dia and paramagnetism. *Phys. Rev*, APS, v. 31, n. 4, p. 587, 1928.

- VLECK, J. H. V. Magnetism and Quantum Mechanics The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities. *Nature*, 1932.
- VLECK, J. H. V. The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities. *Nature*, v. 130, n. 3283, p. 490–491, 1932. ISSN 1476-4687. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/130490a0>>.
- WEBER, M.; KREISEL, J.; THOMAS, P.; NEWTON, M.; SARDAR, K.; WALTON, R. Phonon raman scattering of $rCrO_3$ perovskites ($r = y, la, pr, sm, gd, dy, ho, yb, lu$). *Physical Review B*, APS, v. 85, n. 5, p. 054303, 2012.
- WU, L. *Quantum Critical Behaviors in Magnetic Systems: Yb₃Pt₄, YFe₂Al₁₀ and Yb₂Pt₂Pb*. Tese (Doutorado) — The Graduate School, Stony Brook University: Stony Brook, NY., 2013.
- YIN, L. H.; YANG, J.; KAN, X. C.; SONG, W. H.; DAI, J. M.; SUN, Y. P. Giant magnetocaloric effect and temperature induced magnetization jump in GdCrO₃ single crystal. *J. Appl. Phys*, AIP Publishing LLC, v. 117, n. 13, p. 133901, 2015.
- YIN, S.; SEEHRA, M. S.; GUILD, C. J.; SUIB, S. L.; POUDEL, N.; LORENZ, B.; JAIN, M. Magnetic and magnetocaloric properties of HoCrO₃ tuned by selective rare-earth doping. *Phys. Rev B*, APS, v. 95, n. 18, p. 184421, 2017.
- YIN, S.; SHARMA, V.; MCDANNALD, A.; REBOREDO, F. A.; JAIN, M. Magnetic and magnetocaloric properties of Fe substituted HoCrO₃ and DyCrO₃. *Chem. Soc. Rev*, The Royal Society of Chemistry, v. 6, p. 9475–9483, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C5RA24323H>>.
- YULING, S.; ZHANG, J.; ZHENJIE, F.; ZIJIONG, L.; YAN, S.; SHIXUN, C. Magnetic properties of rare earth HoCrO₃ chromites. *J. Rare Earths*, Elsevier, v. 29, n. 11, p. 1060–1065, 2011.
- ZHOU, J. S.; GOODENOUGH, J. B. Intrinsic structural distortion in orthorhombic perovskite oxides. *Phys. Rev B*, APS, v. 77, n. 13, p. 132104, 2008.