



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE FÍSICA – CCEN
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

EFEITO DA DILUIÇÃO MAGNÉTICA PELA DOPAGEM COM ÍTRIO
NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, MICROESTRUTURAIS E
MAGNÉTICAS DO PIROCLORO $Gd_2Ru_2O_7$

por

Flávia Santos Portela

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Física do Departamento de Física da Universidade
Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para
obtenção do título de Mestre em Física.

Banca Examinadora:

Prof. José Albino Oliveira de Aguiar (Orientador-UFPE)
Prof. Fernando Luis de Araújo Machado (DF - UFPE)
Prof. Nelson Orlando Moreno Salazar (DF - UFS)

Recife - PE, Brasil
Julho - 2010

Portela, Flávia Santos.

Efeito da diluição magnética pela dopagem com ítrio nas propriedades estruturais, microestruturais e magnéticas do pirocloro $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ / Flávia Santos Portela - Recife: O Autor, 2010.

xvi p., 75 p.: il. fig. tab.

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

Inclui bibliografia.

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

530.4

(22.ed.)

FQ 2010-045



Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Física – CCEN
Programa de Pós-Graduação em Física
Cidade Universitária - 50670-901 Recife PE Brasil
Fone (+ 55 81) 2126-8449/2126-8450 - Fax (+ 55 81) 3271-0359
<http://www.df.ufpe.br/pg> e-mail: posgrad@df.ufpe.br

Parecer da Banca Examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado

Flávia Santos Portela

EFEITO DA DILUIÇÃO MAGNÉTICA PELA DOPAGEM COM ÍTRIO NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, MICROESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DO PIROCLORO $Gd_2Ru_2O_7$

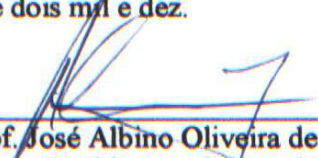
A Banca Examinadora composta pelos Professores José Albino Oliveira de Aguiar, (Presidente e Orientador), Fernando Luis de Araújo Machado, ambos do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco e Nelson Orlando Moreno Salazar, do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe, consideram a candidata:

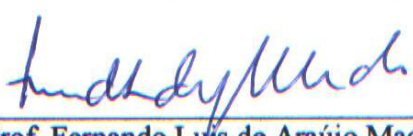
☒ Aprovada

☐ Reprovada

☐ Em exigência

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco em treze de julho de dois mil e dez.


Prof. José Albino Oliveira de Aguiar
Presidente e Orientador


Prof. Fernando Luis de Araújo Machado


Prof. Nelson Orlando Moreno Salazar

A Deus, meus pais, meu irmão e meu namorado.

Agradecimentos

Agradeço a Deus por mais uma demonstração do derramamento de sua graça em minha vida; por que nunca me deixaste sem respostas e por que me tens feito muito bem.

Agradeço aos meus amados pais, Romildo e Gleide Portela, pela paciência de todo dia, pelo apoio, pelos conselhos e pelo amor. É tudo mais fácil quando eu chego em casa.

Ao meu irmão, Danilo Portela, pela amizade de 23 anos; pelas perguntas pertinentes de todos os dias (“Já salvou isso?”). Queria chegar perto da tua capacidade; tua hora vai chegar. Ao meu tio Sidney Gregório por estar sempre presente, pela ajuda sempre disponível e pelas conversas produtivas.

Ao meu mui amado namorado Messias Vilbert por dividirmos nossos sonhos, conhecimentos e sentimentos. Agradeço pela ajuda, correções e dicas para a conclusão deste trabalho.

Ao professor José Albino Oliveira de Aguiar pela orientação, que exigiu muita paciência e trabalho. Obrigada por tudo, professor.

Ao professor Petrucio Barrozo pelo acompanhamento em todo o andamento do trabalho, pelas discussões dos resultados e correções desta dissertação.

A Paula Brito pela grande ajuda nas correções deste trabalho. Você só veio somar no nosso grupo.

À professora Ana Augusta M. de Oliveira pela ajuda e incentivo no início deste trabalho e pela orientação nas medidas de magnetização.

À companheira e amiga Danielle Marques por dividirmos nossos conhecimentos e pela ajuda sempre presente. Este trabalho é fruto de nosso crescimento. Agradeço também por tua mania de limpeza; ela nos ajudou em vários momentos.

À companheira e amiga Mylena Pinto por se interessar e me ajudar mesmo estando sufocada em seu trabalho. Tua capacidade é enorme, por isso tenho certeza do teu sucesso. Obrigada também por não deixar acabar o café e a farinha láctea.

A todos os professores e técnicos do Departamento de Física, que contribuíram diretamente na minha formação.

Aos companheiros do Grupo de Supercondutividade e Materiais Avançados pela ajuda mútua, em especial, a Pedro Linhares, Clécio Maia, Pryscila e Valdeene. Vocês são um incentivo

para o interesse na pesquisa experimental. A João Victor pela ajuda na produção das amostras e por deixar o nosso trabalho mais divertido.

À Igreja Presbiteriana de Olinda pelas orações que me sustentam. Agradeço também ao grupo Redenção por entenderem a minha ausência e me dar alegria em todos os momentos.

Ao apoio financeiro imprescindível do CNPq, FACEPE e CAPES.

*Instruir-te-ei e te ensinarei o caminho que deves seguir; e, sob as minhas
vistas, te darei conselho.*

—SALMO 32.8

Resumo

São denominados pirocloros os materiais de fórmula geral $A_2B_2X_6X'$, onde o sítio A pode ser ocupado por elementos de valência +1, +2, +3 ou +4; o sítio B por elementos de valência +3, +4, +5 ou +6 e o X pode ser ocupado pelos íons O^{2-} , OH^{1-} e F^{1-} , entre outros. Diferentes propriedades, que vão desde novos fenômenos de transporte, supercondutividade, desordem magnética à atividade catalítica, são estudadas neste tipo de estrutura em decorrência dos diversos tipos de ocupação dos sítios. No presente trabalho, estudamos o pirocloro $Gd_2Ru_2O_7$, onde os sítios A e B são ocupados por elementos magnéticos, quanto às suas propriedades estruturais, microestruturais e magnéticas, bem como o efeito da diluição magnética do sítio do Gd pela dopagem com o elemento Y . As amostras foram preparadas por reação de estado sólido em diferentes rotas de tratamento térmico a fim de se obter compostos monofásicos. Para a caracterização estrutural foi utilizada a técnica de difração de raios X (DRX) com análise do refinamento de Rietveld; para o estudo morfológico foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a caracterização magnética foi realizada utilizando um magnetômetro SQUID para medidas de susceptibilidade dc . Os dados de DRX com a análise do refinamento levou a confirmação da melhor rota de tratamento térmico utilizada para a obtenção de amostras monofásicas. Foi determinado que os sistemas cristalizam numa estrutura cúbica de face centrada, onde o parâmetro de rede contrai com o aumento do teor de Y , seguindo a lei de Vegard. Quanto à morfologia dos materiais, foi verificado que a adição do ácido nítrico na reação de estado sólido provê sistemas mais homogêneos, inclusive quanto ao tamanho dos grãos. Os momentos magnéticos dos sistemas $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$, com $x = 0,0; 0,1; 0,2; 1,0$ e $2,0$, foram calculados e comparados com os dados fornecidos pelas medidas magnéticas. Foi observado um comportamento paramagnético de acordo com a lei de Curie-Weiss para temperaturas acima de 35 K em todas as amostras. A constante de Curie e a temperatura de Weiss foram obtidas pela curva experimental e mostraram um indicativo de interação antiferromagnética nos sistemas estudados. A diluição magnética da matriz levou à diminuição da magnetização com o aumento do teor do dopante.

Palavras-chave: *Pirocloro, diluição magnética, caracterização estrutural.*

Abstract

Pyrochlore are oxides with the general formula $A_2B_2O_7$. In these compounds the A site can be occupied by elements with +1, +2, +3 or +4 valence, and the site B , for the charge neutrality, may be occupied by elements with +3, +4, +5 or +6 oxidation state. Different properties, ranging from new transport phenomena, superconductivity, competition of different types of magnetic order, and catalytic activity are studied in this type of structure as a result of various types of occupation sites. In this work we study the pyrochlore $Gd_2Ru_2O_7$, where the sites A and B are occupied by magnetic materials, in terms of its structural, microstructure and magnetic properties as well as the magnetic dilution effect on the Gd site by doping with Y . The samples were prepared by solid state reaction using different heat treatments routes in order to obtain single phase compounds. For the structural characterization, the technique used was X ray diffraction (XRD) with Rietveld refinement analysis, for the morphological study was used the scanning electron microscopy (SEM) and the magnetic characterization was performed via dc susceptibility measurements using a SQUID magnetometer. The study of the XRD with refinement analysis led to confirmation of the best parameters of the heat treatment route, used to provide samples with higher purity. It was determined that the system crystalline as a face centered cubic lattice. The substitution of Gd by Y led to a contraction of the lattice parameter which increases by increasing Y content, and is in accordance to Vegard's law. It is observed that the addition nitric acid in the solid state reaction provides a more homogeneous material with a better morphology and smaller size. The magnetic moment of the systems were calculated and compared with data provided by magnetic measurements. It was observed a paramagnetic behavior at high temperatures with deviations from the Curie-Weiss law around 35K for all samples. The Curie constant and the Weiss temperature were obtained indicating that all the systems studied present a antiferromagnetic order, with a decrease of magnetization by increasing the dopant content.

Keywords: *Pyrochlore, magnetic dilution, structural characterization.*

Lista de Figuras

2.1	<i>Paramagnetismo. (a) Representação do arranjo Paramagnético de spins quando $H = 0$; (b) Curvas $M \times T$ e $\chi^{-1} \times T$ para um material paramagnético com $H \neq 0$.</i>	4
2.2	<i>Ferromagnetismo. (a) Representação do arranjo Ferromagnético de spins; (b) Curvas $M \times T$ e $\chi^{-1} \times T$ para um material ferromagnético, onde $H = 0$ para $T < T_c$ e $H \neq 0$ para $T > T_c$.</i>	6
2.3	<i>Antiferromagnetismo. (a) Representação do arranjo Antiferromagnético de spins; (b) Curvas $M \times T$ e $\chi^{-1} \times T$ para um material antiferromagnético, onde $H = 0$ para $T < T_N$ e $H \neq 0$ para $T > T_N$.</i>	7
2.4	<i>Ferrimagnetismo. (a) Representação do arranjo Ferrimagnético de spins; (b) Curvas $M \times T$ e $\chi^{-1} \times T$ para um material ferrimagnético, onde $H = 0$ para $T < T_c$ e $H \neq 0$ para $T > T_c$.</i>	7
2.5	<i>Rede quadrada com competição entre as interações magnéticas. O sinal indica os tipos de interação: $+$ $\rightarrow$ ferromagnética e $-$ $\rightarrow$ antiferromagnética.</i>	8
2.6	<i>Momentos magnéticos numa rede hexagonal. (a) Frustração magnética devido a geometria da rede numa interação AFM. O terceiro spin não satisfaz a interação com os dois outros spins simultaneamente; (b) Configurações possíveis degeneradas numa rede frustrada formada por triângulos.</i>	9
2.7	<i>(a) Arranjo estrutural dos átomos de oxigênio e hidrogênio no gelo; (b) Estrutura do gelo onde os vetores representam o deslocamento dos hidrogênios, o que caracteriza a regra do gelo; (c) Configuração do estado spin ice; os spins seguem a regra “2in-2out”.</i>	11
2.8	<i>1/8 da célula unitária de uma estrutura pirocloro.</i>	12
2.9	<i>Estrutura pirocloro como derivada da estrutura fluorita. Imagem de 1/4 de célula unitária.</i>	13
2.10	<i>(a) Célula unitária de uma estrutura pirocloro, mostrando os octaedros BO_6 e os átomos A ligados aos átomos O'; (b) Diposição dos oxigênios com respeito ao átomo A.</i>	14
2.11	<i>Estrutura pirocloro descrita com base em redes tetraédricas B_4 e A_4O' que se interpenetram.</i>	15
2.12	<i>(a) Frustração dos momentos magnéticos devido a geometria tetraédrica quando a interação é antiferromagnética; (b) Orientação dos momentos magnéticos nos tetraedros de uma rede pirocloro no estado spin ice.</i>	16

- 3.1 *Micrografias de compostos em diferentes estágios de sinterização. (a) Gd_3RuO_7 tratado a $1200^\circ C$ em 24h de patamar por 5 vezes, material no início da sinterização; (b) $SmFeO_3$ tratado a $1100^\circ C$ por 6h, note uma maior formação de pescoços entre os grãos; (c) $Dy_2(Ti_{0,8}Zr_{0,2})_2O_7$ sinterizado a $1500^\circ C$ por 36h, mostra alta densificação, baixa porosidade e contornos de grãos bem definidos.* 22
- 3.2 *(a) Esquema da Difração de raios X por planos de átomos; (b) Representação do funcionamento do Difratorômetro de raios X em uma amostra cristalina. O feixe incidente faz um ângulo θ com a amostra (S) e o feixe difratado é captado pelo detector num ângulo 2θ .* 24
- 3.3 *Difratograma de raios X do pirocloro $Gd_2Ru_2O_7$ com célula unitária cfc, indicando os índices correspondentes aos planos difratados. Nessa estrutura não aparecem picos cujos índices são um par e os outros ímpares ou um ímpar e os outros pares.* 25
- 3.4 *Representação do MEV com seus principais componentes.* 28
- 3.5 *Tipos de radiações emitidas quando o material é incidido por um feixe de elétrons.* 29
- 3.6 *(a) Esquema do Magnetômetro SQUID; (b) Processamento das informações no equipamento [handbook].* 30
- 4.1 *Difração de raios X da amostra $Gd_2Ru_2O_7$ produzida pelo 1º tratamento térmico, indicando os picos pertencentes às fases Gd_3RuO_7 e Gd_2O_3 .* 32
- 4.2 *Difração de raios X da amostra $Gd_2Ru_2O_7$ produzida pelo 2º tratamento térmico, indicando a formação da fase secundária Gd_3RuO_7 .* 32
- 4.3 *Refinamento de Rietveld da amostra $Gd_2Ru_2O_7$ produzida pelo 2º tratamento térmico. O símbolo $\times$ representa os dados experimentais, a linha vermelha representa o ajuste teórico e a linha verde a diferença entre eles.* 33
- 4.4 *Difração de raios X da amostra $Gd_2Ru_2O_7$ produzida pelo 3º tratamento térmico.* 33
- 4.5 *Refinamento de Rietveld da amostra $Gd_2Ru_2O_7$ produzida pelo 3º tratamento térmico. O símbolo $\times$ representa os dados experimentais, a linha vermelha representa o ajuste teórico e a linha verde a diferença entre eles.* 34
- 4.6 *Microscopia da superfície de fratura da amostra $Gd_2Ru_2O_7$ produzida pelo 1º tratamento térmico: (a) Imagem utilizando sinal SEI com uma ampliação de $30000\times$; (b) Imagem utilizando sinal SEI com uma ampliação de $10000\times$; (c) Imagem utilizando sinal BSE com uma ampliação de $2500\times$.* 35
- 4.7 *Microscopia da superfície de fratura da amostra $Gd_2Ru_2O_7$ produzida pelo 2º tratamento térmico: (a) Imagem utilizando sinal SEI com uma ampliação de $30000\times$; (b) Imagem utilizando sinal SEI com uma ampliação de $10000\times$; (c) Imagem utilizando sinal BSE com uma ampliação de $2500\times$.* 36
- 4.8 *Microscopia da superfície de fratura da amostra $Gd_2Ru_2O_7$ produzida pelo 3º tratamento térmico: (a) Imagem utilizando sinal SEI com uma ampliação de $30000\times$; (b) Imagem utilizando sinal SEI com uma ampliação de $10000\times$; (c) Imagem utilizando sinal BSE com uma ampliação de $2500\times$.* 37
- 4.9 *Difração de raios X da amostra $Gd_{1,8}La_{0,2}Ru_2O_7$ produzida pelo 1º tratamento térmico, indicando os picos pertencentes às fases Gd_3RuO_7 e Gd_2O_3 .* 39

- 4.10 Difração de raios X da amostra $Gd_{1,8}La_{0,2}Ru_2O_7$ produzida pelo 2° tratamento térmico, indicando os picos pertencentes à fase Gd_3RuO_7 . 40
- 4.11 Refinamento de Rietveld da amostra $Gd_{1,8}La_{0,2}Ru_2O_7$ produzida pelo 2° tratamento térmico. O símbolo $\times$ representa os dados experimentais, a linha vermelha representa o ajuste teórico e a linha verde a diferença entre eles. 40
- 4.12 Difração de raios X da amostra $Gd_{1,8}La_{0,2}Ru_2O_7$ produzida pelo 3° tratamento térmico. 41
- 4.13 Difratogramas de raios X da amostra $Gd_{1,8}La_{0,2}Ru_2O_7$ produzida por tratamentos adicionais (tendo como base o 3° tratamento térmico) realizados para a diminuição da fase secundária Gd_3RuO_7 . 42
- 4.14 Microscopia da superfície de fratura da amostra $Gd_{1,8}La_{0,2}Ru_2O_7$ produzida pelo 1° tratamento térmico: (a) Imagem utilizando sinal SEI com uma ampliação de 30000 $\times$; (b) Imagem utilizando sinal SEI com uma ampliação de 10000 $\times$. 43
- 4.15 Microscopia da superfície de fratura da amostra $Gd_{1,8}La_{0,2}Ru_2O_7$ produzida pelo 2° tratamento térmico: (a) Imagem utilizando sinal SEI com uma ampliação de 30000 $\times$; (b) Imagem utilizando sinal SEI com uma ampliação de 10000 $\times$. 43
- 4.16 Difratogramas de raios X das amostras $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$ com $x = 0, 1; 0, 2$ e $1, 0$ produzidas pelo 3° tratamento térmico. 44
- 4.17 Refinamento de Rietveld da amostra $Gd_{1,9}Y_{0,1}Ru_2O_7$ produzida pelo 3° tratamento térmico. O símbolo $\times$ representa os dados experimentais, a linha vermelha representa o ajuste teórico e a linha verde a diferença entre eles. 45
- 4.18 Refinamento de Rietveld da amostra $Gd_{1,8}Y_{0,2}Ru_2O_7$ produzida pelo 3° tratamento térmico. O símbolo $\times$ representa os dados experimentais, a linha vermelha representa o ajuste teórico e a linha verde a diferença entre eles. 45
- 4.19 Refinamento de Rietveld da amostra $GdYRu_2O_7$ produzida pelo 3° tratamento térmico. O símbolo $\times$ representa os dados experimentais, a linha vermelha representa o ajuste teórico e a linha verde a diferença entre eles. 46
- 4.20 Difratograma de raios X da amostra $Y_2Ru_2O_7$ produzida pelo 3° tratamento térmico. 47
- 4.21 Refinamento de Rietveld da amostra $Y_2Ru_2O_7$ produzida pelo 3° tratamento térmico. O símbolo $\times$ representa os dados experimentais, a linha vermelha representa o ajuste teórico e a linha verde a diferença entre eles. 47
- 4.22 Parâmetro de rede em função da concentração de Y na estrutura $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$ com $x = 0, 0; 0, 1; 0, 2; 1, 0$ e $2, 0$. 48
- 4.23 Microscopia da superfície de fratura da amostra $Gd_{1,9}Y_{0,1}Ru_2O_7$ produzida pelo 3° tratamento térmico: (a) Imagem utilizando sinal SEI com uma ampliação de 30000 $\times$; (b) Imagem utilizando sinal SEI com uma ampliação de 10000 $\times$. 49

4.24	<i>Microscopia da superfície de fratura da amostra $Gd_{1,8}Y_{0,2}Ru_2O_7$ produzida pelo 3º tratamento térmico: (a) Imagem utilizando sinal SEI com uma ampliação de 30000×; (b) Imagem utilizando sinal SEI com uma ampliação de 10000×.</i>	49
4.25	<i>Microscopia da superfície de fratura da amostra $GdYRu_2O_7$ produzida pelo 3º tratamento térmico: (a) Imagem utilizando sinal SEI com uma ampliação de 30000×; (b) Imagem utilizando sinal SEI com uma ampliação de 10000×.</i>	49
4.26	<i>Microscopia da superfície de fratura da amostra $Y_2Ru_2O_7$ produzida pelo 3º tratamento térmico: (a) Imagem utilizando sinal SEI com uma ampliação de 30000×; (b) Imagem utilizando sinal SEI com uma ampliação de 10000×.</i>	50
4.27	<i>Refinamento de Rietveld da amostra Gd_3RuO_7, indicando o excesso de Gd_2O_3 (γ). O símbolo × representa os dados experimentais, a linha vermelha representa o ajuste teórico e a linha verde a diferença entre eles.</i>	50
4.28	<i>Microscopia da superfície de fratura da amostra Gd_3RuO_7: (a) Imagem utilizando sinal SEI com uma ampliação de 10000×; (b) Imagem utilizando sinal BSE com uma ampliação de 5000×.</i>	51
5.1	<i>Possíveis configurações de spins para o rutênio (d^4): (a) Configuração de spin alto; (b) Configuração de spin baixo.</i>	53
5.2	<i>Curva de susceptibilidade dc FC e ZFC em função da temperatura num campo aplicado de 100 Oe para o composto $Gd_2Ru_2O_7$ produzido pelo 2º tratamento térmico. No detalhe está a ampliação do gráfico no intervalo de 3 – 20 K.</i>	55
5.3	<i>Curva de susceptibilidade dc FC e ZFC em função da temperatura num campo aplicado de 1000 Oe para o composto $Gd_2Ru_2O_7$ produzido pelo 2º tratamento térmico. No detalhe está a curva do inverso da susceptibilidade dc ZFC em função da temperatura. A linha contínua representa o ajuste à Lei de Curie-Weiss.</i>	55
5.4	<i>Curva de susceptibilidade dc FC e ZFC em função da temperatura num campo aplicado de 1000 Oe para o composto Gd_3RuO_7. No detalhe está a ampliação do gráfico no intervalo de 3 – 20 K.</i>	57
5.5	<i>Curva de susceptibilidade dc FC e ZFC em função da temperatura num campo aplicado de 50 Oe para o composto $Gd_2Ru_2O_7$ produzido pelo 3º tratamento térmico. No detalhe está a ampliação do gráfico no intervalo de 3 – 20 K.</i>	58
5.6	<i>Curva de susceptibilidade dc FC e ZFC em função da temperatura num campo aplicado de 1000 Oe para o composto $Gd_2Ru_2O_7$ produzido pelo 3º tratamento térmico. No detalhe está a ampliação do gráfico no intervalo de 3 – 20 K.</i>	59
5.7	<i>Curva do inverso da susceptibilidade dc ZFC em função da temperatura num campo aplicado de 1000 Oe para o composto $Gd_2Ru_2O_7$ produzido pelo 3º tratamento térmico. A linha contínua representa o ajuste à Lei de Curie-Weiss.</i>	60
5.8	<i>Curva de susceptibilidade dc FC e ZFC em função da temperatura num campo aplicado de 1000 Oe para o composto $Y_2Ru_2O_7$.</i>	61
5.9	<i>Curva de susceptibilidade dc FC e ZFC em função da temperatura num campo aplicado de 10 kOe para o composto $Y_2Ru_2O_7$.</i>	61

- 5.10 *Curva de susceptibilidade dc FC e ZFC em função da temperatura num campo aplicado de 50 kOe para o composto $Y_2Ru_2O_7$.* 62
- 5.11 *Curva de susceptibilidade dc FC e ZFC em função da temperatura num campo aplicado de 50 Oe para o composto $Gd_{1,9}Y_{0,1}Ru_2O_7$. No detalhe está a ampliação do gráfico no intervalo de 3 – 20 K.* 63
- 5.12 *Curva de susceptibilidade dc FC e ZFC em função da temperatura num campo aplicado de 1000 Oe para o composto $Gd_{1,9}Y_{0,1}Ru_2O_7$. No detalhe está a ampliação do gráfico no intervalo de 3 – 20 K.* 64
- 5.13 *Curva de susceptibilidade dc FC e ZFC em função da temperatura num campo aplicado de 50 Oe para o composto $Gd_{1,8}Y_{0,2}Ru_2O_7$. No detalhe está a ampliação do gráfico no intervalo de 3 – 20 K.* 64
- 5.14 *Curva de susceptibilidade dc FC e ZFC em função da temperatura num campo aplicado de 1000 Oe para o composto $Gd_{1,8}Y_{0,2}Ru_2O_7$. No detalhe está a ampliação do gráfico no intervalo de 3 – 20 K.* 65
- 5.15 *Curva de susceptibilidade dc FC e ZFC em função da temperatura num campo aplicado de 50 Oe para o composto $GdYRu_2O_7$. No detalhe está a ampliação do gráfico no intervalo de 3 – 20 K.* 65
- 5.16 *Curva de susceptibilidade dc FC e ZFC em função da temperatura num campo aplicado de 1000 Oe para o composto $GdYRu_2O_7$. No detalhe está a ampliação do gráfico no intervalo de 3 – 20 K.* 66
- 5.17 *Curvas do inverso da susceptibilidade dc ZFC em função da temperatura num campo aplicado de 1000 Oe para os compostos $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$ com $x = 0, 1; 0, 2$ e $1, 0$. A linha contínua representa o ajuste à Lei de Curie-Weiss.* 67
- 5.18 *Curvas de susceptibilidade dc FC e ZFC em função da temperatura num campo aplicado de 1000 Oe para os compostos $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$ com $x = 0, 0; 0, 1; 0, 2; 1, 0$ e $2, 0$.* 68

Lista de Tabelas

3.1	<i>Dados dos óxidos dos elementos utilizados na síntese das amostras $Gd_{2-x}M_xRu_2O_7$, onde $x = 0,0; 0,1; 0,2; 1,0$ e $2,0$ com $M = La$ ou Y; incluindo as massas utilizadas na obtenção de 1 g de cada composto.</i>	20
3.2	<i>Resumo das rotas de tratamentos térmicos para a síntese das amostras.</i>	21
4.1	<i>Indicadores da qualidade do Refinamento de Rietveld e parâmetros de rede para a amostra $Gd_2Ru_2O_7$ produzida pelos 2° e 3° tratamentos térmicos.</i>	35
4.2	<i>Dados necessários para a formação de uma solução sólida aplicados à dopagem no sítio do Gd no composto $Gd_2Ru_2O_7$.</i>	38
4.3	<i>Indicadores da qualidade do Refinamento de Rietveld para a amostra $Gd_{1,8}La_{0,2}Ru_2O_7$ produzida pelo 2° tratamento térmico.</i>	39
4.4	<i>Indicadores da qualidade do Refinamento de Rietveld e parâmetros de rede obtidos para as amostras $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$ com $x = 0,0; 0,1; 0,2; 1,0$ e $2,0$.</i>	46
4.5	<i>Indicadores da qualidade do Refinamento de Rietveld para a amostra Gd_3RuO_7.</i>	51
5.1	<i>Valores calculados de S, L e J para os íons utilizados na estrutura. Os valores são obtidos da expressão $\mu_{ef} = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B$.</i>	54
5.2	<i>Dados dos obtidos dos ajustes das curvas $\chi_{dc}^{-1} \times T$ nos campos 50 e 1000 Oe. Também é explicitado o μ_{ef} da amostra.</i>	58
5.3	<i>Dados dos obtidos dos ajustes das curvas $\chi_{dc}^{-1} \times T$ nos campos 50 e 1000 Oe para os compostos $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$ com $x = 0,0; 0,1; 0,2$ e $1,0$. Também é explicitado o μ_{ef} das amostras.</i>	66

Sumário

1	Introdução	1
2	Fundamentação Teórica	3
2.1	Paramagnetismo	4
2.2	Ferromagnetismo	5
2.3	Antiferromagnetismo	6
2.4	Ferrimagnetismo	7
2.5	Frustração Magnética	8
2.5.1	Spin glass	9
2.5.2	Spin ice	10
2.6	A estrutura Pirocloro	11
2.7	Propriedades Magnéticas dos Pirocloros	15
2.8	Rutenatos Pirocloros	17
3	Experimental	19
3.1	Produção das amostras	19
3.1.1	Rotas de tratamentos térmicos	20
3.2	Técnicas Experimentais	21
3.2.1	Reação de Estado Sólido	21
3.2.2	Difração de raios X	23
3.2.3	Refinamento de Rietveld	26
3.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	27
3.2.5	Medidas Magnéticas	29
4	Caracterização por difração de raios X, refinamento de Rietveld e MEV	31
4.1	Formação do pirocloro $Gd_2Ru_2O_7$	31
4.1.1	Difratogramas de raios X e refinamento de Rietveld	31
4.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	35
4.2	Sistemas Dopados	37
4.3	Formação do pirocloro $Gd_{2-x}La_xRu_2O_7$	38
4.3.1	Difratogramas de raios X e refinamento de Rietveld	38
4.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	42
4.4	Formação do pirocloro $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$	43
4.4.1	Difratogramas de raios X e refinamento de Rietveld	43
4.4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	48
4.5	Formação do Gd_3RuO_7	50

4.5.1	Difratogramas de raios X e refinamento de Rietveld	50
4.5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	51
5	Caracterização Magnética	52
5.1	Cálculo dos momentos magnéticos	52
5.2	Influência do Gd_3RuO_7	54
5.3	Série $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$ com $x = 0,0; 0,1; 0,2; 1,0$ e $2,0$	57
6	Conclusão	69

CAPÍTULO 1

Introdução

O grupo dos pirocloros compreende materiais de fórmula molecular $A_2B_2X_6X'$, os quais possuem estrutura cristalina cúbica de face centrada. Estes materiais têm sido amplamente estudados devido às variedades de comportamentos decorrentes das ocupações dos seus sítios. Tais estudos envolvem tanto a estabilidade da formação de novos materiais pirocloros quanto as diferentes propriedades físicas decorrentes da combinação de diversos elementos nos sítios da estrutura. São desenvolvidos materiais pirocloros metálicos, semicondutores, isolantes e condutores iônicos. Outras propriedades já encontradas nestes materiais são ferroeletricidade e supercondutividade, além de propriedades magnéticas como ferromagnetismo, antiferromagnetismo e magnetoresistência colossal. Adicionalmente, estes compostos despertam bastante interesse quanto a sua geometria, pois os sítios A e B estão dispostos em formas tetraédricas que são interligadas pelos vértices; tal característica contribui para os estados de frustração magnética, tema bastante explorado em recentes estudos - a estrutura pirocloro será descrita detalhadamente no capítulo 2.

Como contribuição para a pesquisa das propriedades magnéticas dos materiais pirocloros, nosso estudo baseia-se na família dos rutenatos, onde o sítio B é ocupado pelo rutênio. A série $A_2Ru_2O_7$ tem sido objeto de estudo quanto às propriedades magnéticas, especialmente com elementos terras raras situados no sítio A . O grande interesse é a competição entre os momentos magnéticos devido ao Ru e ao elemento terra rara nos sítios da estrutura. O pirocloro $Gd_2Ru_2O_7$ já é reportado na literatura; a principal característica observada neste material é a inibição da forte interação antiferromagnética que há entre os momentos magnéticos dos íons do rutênio que foi detectada no pirocloro $Y_2Ru_2O_7$, onde o elemento Y é não magnético e a interação entre os íons Ru^{4+} leva ao estado de frustração magnética. No presente trabalho, visamos estudar o efeito da diluição magnética do pirocloro $Gd_2Ru_2O_7$ com a substituição do gadolínio pelo ítrio nas proporções de 5, 10 e 50%, não só nas propriedades magnéticas, mas também na estrutura e morfologia das amostras. Isto nos leva ao sistema $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$ com $x = 0,0; 0,1; 0,2; 1,0$ e $2,0$; vale ressaltar que os materiais dopados são a principal contribuição deste trabalho, pois estes, até o nosso conhecimento, são produzidos pela primeira vez.

É importante destacarmos que os elementos Gd , Ru e Y possuem propriedades distintas

devido às suas configurações eletrônicas. Nos terras raras, os orbitais responsáveis pelo momento magnético correspondem às camadas eletrônicas interiores. O campo elétrico cristalino tem efeito desprezível sobre os elétrons desses orbitais, pois os orbitais $5s$ e $5p$ se estendem à região mais externa, causando uma blindagem para o efeito dos átomos vizinhos sobre os elétrons $4f$ [1].

O Gd , de número atômico 64, possui a camada $4f$ contendo sete elétrons. O elemento Y tem número atômico 39. Seus três elétrons de condução estão nas bandas $5s$ e $4d$ e, por isso, esse elemento se assemelha aos terras-raras pesados que possuem os elétrons de condução nas bandas $6s$ e $5d$. O rutênio, elemento de número atômico 44, se enquadra na classe dos metais de transição que possuem a camada d parcialmente preenchida (d^7). Diferentemente dos lantanídeos, o orbital $3d$ fica exposto aos campos elétricos dos íons vizinhos.

Com base nestas características, direcionou-se o estudo do material proposto. Assim, no capítulo 2, revisaremos os principais tipos de classes de materiais magnéticos. Tais classes englobam o diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo, ferrimagnetismo e estados de frustração magnética, nos quais destacamos os estados de vidros de spins (*spin glass*) e gelos de spins (*spin ice*). Ainda neste capítulo, estudaremos os óxidos pirocloros e as diversas formas de descrever sua estrutura, além de revisar as propriedades magnéticas que são apresentadas nestes materiais. Por fim, apresentaremos as propriedades dos pirocloros que possuem o elemento Ru em sua estrutura.

No capítulo 3 serão apresentados os procedimentos experimentais para obtenção das amostras e as técnicas utilizadas para a caracterização estrutural, microestrutural e magnética dos materiais.

Nos capítulos seguintes apresentaremos e discutiremos os resultados de difração de raios X , análise de refinamento de Rietveld e microscopia eletrônica de varredura para a caracterização estrutural e microestrutural das amostras (capítulo 4) e, constituindo a caracterização magnética, as curvas de susceptibilidade dc em função da temperatura (capítulo 5).

Apresentaremos as conclusões e perspectivas imediatas deste trabalho no capítulo 6.

Fundamentação Teórica

Os materiais exibem diferentes tipos de ordenamentos magnéticos. As propriedades magnéticas de um material são atribuídas aos momentos magnéticos dos elétrons que estão nas camadas incompletas dos átomos e de elétrons desemparelhados na banda de condução. Em geral, durante o processo de síntese dos materiais, os elementos químicos ganham ou perdem elétrons, fazendo com que sua última camada fique totalmente preenchida, resultando num momento magnético nulo. Entretanto, isto não ocorre com os metais de transição (*Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni*) pois, no processo de formação do composto, estes elementos compartilham os elétrons da camada mais externa (*4s*), deixando a camada *3d* incompleta, formando assim um material com momento magnético total não nulo. Semelhantemente aos elementos citados acima, os elementos terras raras perdem elétrons da camada *6s*, ficando com a camada *4f* incompleta, formando, portanto, momentos magnéticos permanentes [1].

Denominam-se diamagnéticas as substâncias cujos momentos magnéticos de todos os elétrons estão orientados de tal forma que se cancelam, e o átomo como um todo não possui momento magnético. Contudo, se os átomos que compoem o material possuem um momento magnético resultante não nulo, este é um material magnético. Macroscopicamente, o estado magnético do material é definido pela grandeza denominada *Magnetização* ($\vec{M}$). A resposta magnética de um material, quando este é submetido a um campo $\vec{H}$, é caracterizada pelo comportamento de $\vec{M}$ e regido pela susceptibilidade magnética χ , dada pela relação

$$\chi = \left. \frac{\partial M}{\partial H} \right|_{H=0}. \quad (2.1)$$

A partir do comportamento da susceptibilidade magnética, inferimos como um sistema reage ao campo magnético aplicado. A seguir abordaremos, sucintamente, os conceitos principais das classes dos materiais magnéticos.

2.1 Paramagnetismo

Este fenômeno ocorre quando os momentos magnéticos dos átomos são isolados uns dos outros. Em campo magnético nulo, materiais paramagnéticos possuem magnetização nula, pois seus momentos magnéticos são distribuídos de forma aleatória; uma ilustração desta distribuição é mostrada na Figura 2.1(a). Entretanto, ao aplicarmos um campo magnético externo, uma pequena magnetização é observada pois os momentos magnéticos tendem a se alinhar na direção do campo. Neste caso, a susceptibilidade do material é positiva.

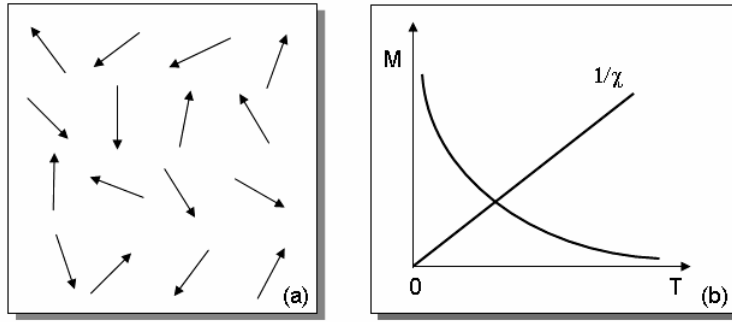


Figura 2.1 Paramagnetismo. (a) Representação do arranjo Paramagnético de spins quando $H = 0$; (b) Curvas $M \times T$ e $\chi^{-1} \times T$ para um material paramagnético com $H \neq 0$.

O comportamento dos materiais paramagnéticos com a temperatura, pode ser descrito pela lei de Curie:

$$\chi = \frac{C}{T}. \quad (2.2)$$

C é a constante de Curie [2] dada por

$$C = \frac{NJ(J+1)g^2\mu_B^2}{3k_B}, \quad (2.3)$$

onde μ_B é o magnéton de Bohr e k_B corresponde a constante de Boltzman cujos valores são, respectivamente, $9,274 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ e $1,38062 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ no SI. O momento efetivo do átomo é expresso pela relação:

$$\mu_{ef} = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B, \quad (2.4)$$

onde $\mathbf{J}$ é o *momento angular total*, $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$, sendo $\mathbf{L}$ o *momento angular total orbital* e $\mathbf{S}$ o *momento angular total de spin*. O termo g é conhecido como fator de Landè e obtido através da equação:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (2.5)$$

A Figura 2.1(b) mostra o comportamento de M e χ^{-1} para um material paramagnético. Ao tentarem se alinhar ao campo aplicado, os momentos magnéticos encontram resistência devido à agitação térmica. Dessa forma, há uma diminuição da magnetização, $M \rightarrow 0$ quando $T \rightarrow \infty$. Fazendo um gráfico do inverso da susceptibilidade em função da temperatura, obtemos uma reta passando pela origem, cuja inclinação nos dá o inverso da constante de Curie.

2.2 Ferromagnetismo

Diferentemente do comportamento paramagnético, os materiais ferromagnéticos são caracterizados por possuírem magnetização mesmo na ausência de um campo magnético aplicado, chamada magnetização espontânea. P. Weiss propôs um modelo teórico, onde cada dipolo magnético atômico sofre a ação de um campo magnético efetivo criado pelos vizinhos. É mostrado na Figura 2.2(a) um arranjo ferromagnético entre spins. Estes interagem entre si através de um campo magnético interno proporcional à magnetização, chamado campo molecular (H_m), o qual tende a manter os momentos alinhados. O campo molecular é dado por

$$H_m = \gamma M, \quad (2.6)$$

onde γ é a constante de campo molecular. Portanto, o campo total (H_T) que age num material é dado pela soma do campo molecular com o campo externo H

$$H_T = H_m + H. \quad (2.7)$$

Utilizando a Lei de Curie da equação cujo campo total é dado pela equação 2.7, obtém-se a expressão:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}. \quad (2.8)$$

Esta relação é a Lei de Curie-Weiss e $\theta = \gamma C$ [3]. Em materiais ferromagnéticos, θ é positivo, implicando que H_m e M estão na mesma direção. Além disso o valor da magnetização vai diminuindo com o aumento da temperatura e torna-se nulo acima da temperatura crítica $\theta = T_c$, chamada temperatura de Curie. Isto significa que se uma substância ferromagnética for aquecida a temperaturas suficientemente altas, ela perderá a magnetização espontânea e se comportará como um material paramagnético. Outro aspecto característico do ferromagnetismo é que quando H aumenta, M acompanha esse crescimento até atingir um valor máximo (*Magnetização de Saturação* - M_s), no qual todos os momentos estão alinhados com o campo. Uma forma qualitativa da variação de M e de χ^{-1} com a temperatura é apresentada na Figura 2.2(b).

Note que quando $T = 0 \rightarrow M = M_s$, pois, neste caso, todos os momentos também estarão alinhados.

Através do valor de θ , identifica-se como se dá a interação de troca (J) entre os momentos. No caso do ferromagnetismo $\theta > 0 \rightarrow \gamma > 0$.

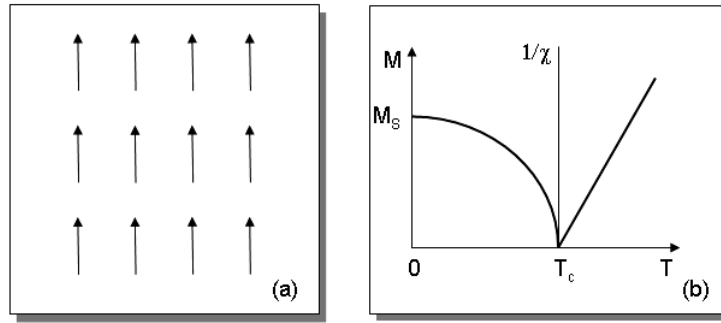


Figura 2.2 Ferromagnetismo. (a) Representação do arranjo Ferromagnético de spins; (b) Curvas $M \times T$ e $\chi^{-1} \times T$ para um material ferromagnético, onde $H = 0$ para $T < T_c$ e $H \neq 0$ para $T > T_c$.

2.3 Antiferromagnetismo

Quando os spins adjacentes se orientam em sentidos contrários ($J < 0$), como mostrado na Figura 2.3(a), de forma que a magnetização resultante é nula, a interação é antiferromagnética. Pode-se entender esse mecanismo como se a rede fosse formada por subredes antiparalelas entre si, com spins paralelos em cada subrede. Um material antiferromagnético também obedece à Lei de Curie-Weiss, com valores de θ e γ negativos, implicando que H_m se orienta no sentido oposto ao do campo aplicado.

Assim como o ferromagnetismo, em altas temperaturas, o ordenamento antiferromagnético é destruído a partir da temperatura T_N , chamada Temperatura de Néel. Para valores maiores que T_N a substância passa a ser paramagnética (estado desordenado). A Figura 2.3(b) mostra o comportamento de M e χ^{-1} em função da temperatura para compostos antiferromagnéticos. Acima da temperatura de transição, a curva do inverso da susceptibilidade em função da temperatura é uma reta, representando o estado paramagnético. Abaixo de T_N , a tendência à oposição dos spins vai aumentando quando a temperatura diminui até $T = 0K$. Nesta temperatura, o arranjo antiparalelo é perfeito [4].

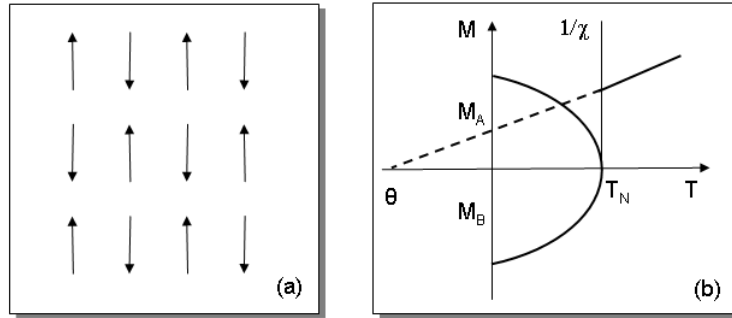


Figura 2.3 Antiferromagnetismo. (a) Representação do arranjo Antiferromagnético de spins; (b) Curvas $M \times T$ e $\chi^{-1} \times T$ para um material antiferromagnético, onde $H = 0$ para $T < T_N$ e $H \neq 0$ para $T > T_N$.

2.4 Ferrimagnetismo

Para estes materiais, a interação de troca J é negativa, assim como no antiferromagnetismo, ou seja, seus spins tendem a se alinhar na mesma direção e em sentidos opostos. Nestes materiais, porém, os momentos das subredes antiparalelas não possuem a mesma magnitude, fazendo com que a magnetização resultante seja diferente de zero. Assim, quanto às propriedades macroscópicas, os ferrimagnetos se assemelham aos materiais ferromagnéticos. A Figura 2.4(a) ilustra o ordenamento ferrimagnético.

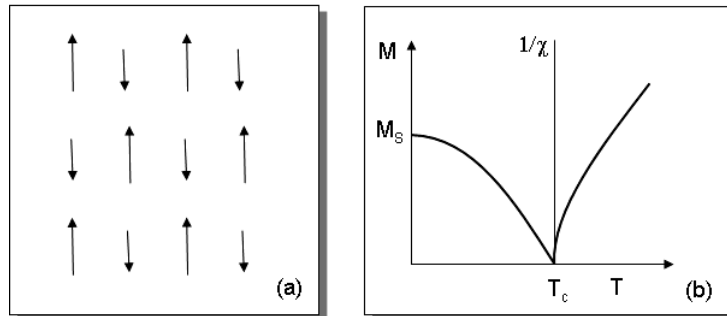


Figura 2.4 Ferrimagnetismo. (a) Representação do arranjo Ferrimagnético de spins; (b) Curvas $M \times T$ e $\chi^{-1} \times T$ para um material ferrimagnético, onde $H = 0$ para $T < T_c$ e $H \neq 0$ para $T > T_c$.

Similarmente ao ferromagnetismo, as substâncias ferrimagnéticas exibem magnetização espontânea, além de possuírem também os fenômenos de saturação e histerese magnética. Acima da temperatura crítica, também chamada de *Temperatura de Curie* (T_c), estes materiais se tornam paramagnéticos. Na Figura 2.4(b) é mostrado o comportamento da magnetização e do inverso da susceptibilidade em função da temperatura para um ferrimagneto.

2.5 Frustração Magnética

Acabamos de ver, sucintamente, tipos de transições ordem-desordem resultantes da espécie de interação entre os momentos magnéticos num material. Num sistema ferromagnético, por exemplo, o estado fundamental corresponde à configuração em que todos os spins são paralelos; dessa forma, a interação entre os momentos é completamente satisfeita. Há entretanto sistemas em que essas interações não conseguem ser estabelecidas para todos os pares de spins. Assim, a configuração de equilíbrio não corresponde a condição de mínima energia entre todas as interações; diz-se então que o sistema está magneticamente frustrado. Esta situação pode surgir devido a duas razões: quando há competição entre diferentes tipos de interações entre os momentos ou quando a geometria da rede não permite que a interação seja atendida completamente [5].

No caso de frustração devido à competição, podemos pensar numa rede quadrada em que cada vértice é ocupado por um átomo de momento magnético não nulo. As interações entre os spins podem ter J positivo (interação ferromagnética) ou negativo (interação antiferromagnética). Se a quantidade de interações positivas for par, consegue-se uma configuração que satisfaça todas as interações entre os momentos, mas o mesmo não ocorre se o número de interações positivas for ímpar e isso leva a frustração do sistema. A Figura 2.5 ilustra o exemplo da rede quadrada com número par e ímpar de interações positivas.

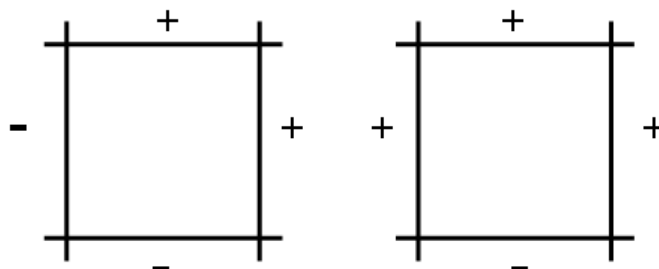


Figura 2.5 Rede quadrada com competição entre as interações magnéticas. O sinal indica os tipos de interação: + $\rightarrow$ ferromagnética e - $\rightarrow$ antiferromagnética.

A frustração geométrica ocorre, por exemplo, se a rede é hexagonal, formada por triângulos, e os spins interagem antiferromagneticamente, como é apresentado na Figura 2.6(a). Nota-se que apenas dois dos spins conseguem se ordenar antiparalelamente. Nesta situação, a configuração do estado fundamental não corresponde à configuração que satisfaz as interações, devido à simetria da rede.

Uma das consequências mais importantes da frustração é que ela leva a alta degenerescência do estado fundamental do sistema [6]. No exemplo da rede triangular, note que a mínima

energia não é atingida simultaneamente para os três pares de spins, mas a energia total dos triângulos é a mesma para qualquer das seis possíveis configurações mostradas na Figura 2.6(b).

A frustração nos materiais leva a diferentes estados dos spins tais como: vidro de spins (*spin glass*) e gelo de spins (*spin ice*). Vamos abordar as principais características de cada um desses sistemas nas próximas seções.

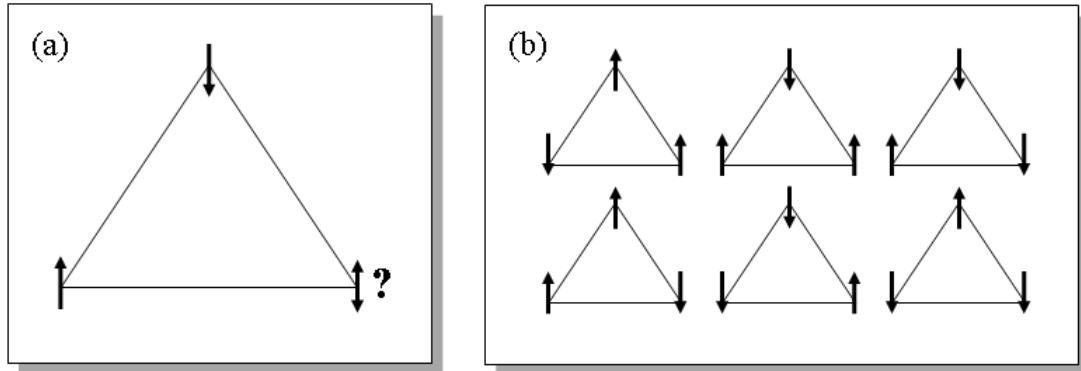


Figura 2.6 Momentos magnéticos numa rede hexagonal. (a) Frustração magnética devido a geometria da rede numa interação AFM. O terceiro spin não satisfaz a interação com os dois outros spins simultaneamente; (b) Configurações possíveis degeneradas numa rede frustrada formada por triângulos.

2.5.1 Spin glass

O estado *spin glass* é caracterizado pelo congelamento dos spins abaixo de uma temperatura de transição chamada T_f (*Freezing temperature*) ou T_G (*Glass transition temperature*). Neste estado, os momentos estão em direções aleatórias e, diferente das outras fases magnéticas estudadas, não se observa ordenamento de longo alcance neste sistema. Este fenômeno é decorrente da frustração e da desordem, que pode surgir a partir da aleatoriedade da ocupação dos sítios ou da aleatoriedade nas interações magnéticas.

Do ponto de vista experimental, o material num estado de *spin glass* possui as seguintes características [6]:

- Para frequências baixas, a susceptibilidade apresenta um pico na temperatura de transição (T_G), que dependerá da frequência e adquire forma arredondada ao se aplicar um campo baixo;
- A susceptibilidade começa a desviar da lei de Curie em temperaturas bem maiores que a temperatura de congelamento;

- Abaixo de T_G , a magnetização e a susceptibilidade dc dependem das condições do experimento, isto é, estas medidas diferem no processo de resfriamento a campo nulo (ZFC) e na presença de campo magnético (FC);
- É observada remanência magnética que decai lentamente com o tempo para temperaturas $T < T_G$.

Modelos teóricos foram desenvolvidos no intuito de confirmar a existência da fase vidro de spins. Podemos citar o modelo de Edwards e Anderson (*EA*) [7], que utiliza a teoria de campo médio para demonstrar algumas propriedades do estado, descrevendo o Hamiltoniano da forma

$$H = \sum_{i,j} J_{ij} S_i S_j, \quad (2.9)$$

onde a soma é para primeiros vizinhos com interação J_{ij} entre eles, seguindo uma distribuição de probabilidade Gaussiana, com S_i assumindo valores ± 1 . Outra contribuição importante no estudo dos materiais *spin glasses* é o modelo de Sherrington e Kirkpatrick (*SK*) [8], o qual assume que cada spin interage com todos os outros spins do sistema e, dessa forma, chega as mesmas conclusões que o modelo *EA*. Almeida e Thouless estudaram a estabilidade da solução com simetria de réplicas para o modelo *SK* [9].

2.5.2 Spin ice

O estado *spin ice* é consequência da frustração devido à geometria da rede (frustração geométrica) quando as interações entre os spins são ferromagnéticas. A configuração de equilíbrio neste estado é semelhante à estrutura do gelo, na água; daí o nome gelo de spins. Este estado foi verificado em compostos de estrutura pirocloro, que é formada por redes tetraédricas interligadas. Mais detalhes desta estrutura serão abordados na próxima seção.

Na estrutura do gelo, os oxigênios formam redes tetraédricas e a distribuição dos hidrogênios na estrutura é de forma que dois deles estão mais próximos e dois mais afastados de cada íon oxigênio (Fig. 2.7(a)). Em termos das posições dos hidrogênios nos tetraedros, dois estão dentro e dois fora. Essas regras de distribuição ficaram conhecidas como regras do gelo (“*2in-2out*”).

Outro aspecto que chamava a atenção sobre a estrutura do gelo era a existência de uma entropia residual, ou entropia de ponto zero, o que aparentemente vai de encontro à terceira lei da termodinâmica. Linus Pauling explicou a entropia residual do gelo, assumindo que existem diferentes formas de se distribuir os átomos de hidrogênio seguindo as regras do gelo, o que

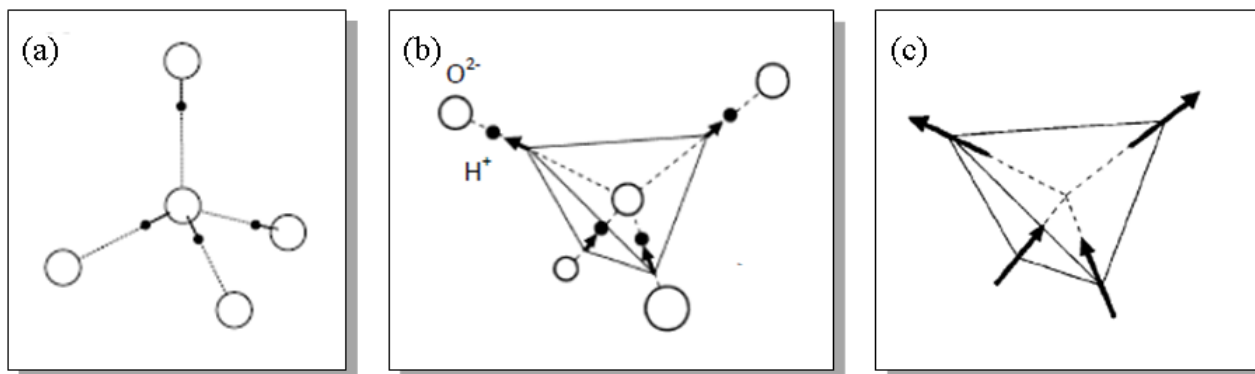


Figura 2.7 (a) Arranjo estrutural dos átomos de oxigênio e hidrogênio no gelo; (b) Estrutura do gelo onde os vetores representam o deslocamento dos hidrogênios, o que caracteriza a regra do gelo; (c) Configuração do estado *spin ice*; os spins seguem a regra “2in-2out”.

implica em um grande número de configurações estruturais distintas, todas elas possuindo, entretanto, a mesma energia [5]. A degenerescência do estado fundamental acompanha todos os sistemas frustrados.

No estado *spin ice*, a rede tetraédrica, formada por íons magnéticos, segue as regras do gelo, ou seja, dois dos momentos magnéticos apontam para dentro e dois para fora do tetraedro. A razão desta configuração é a influência do campo cristalino sob uma interação ferromagnética entre os spins, que os força a se alinharem ao longo das direções que unem os vértices ao centro de cada tetraedro (direções [111]). Na Figura 2.7 vemos a analogia entre a estrutura do gelo, onde em (b) as setas representam vetores deslocamento dos hidrogênios a partir da distância média entre oxigênios e em (c) o posicionamento dos spins nos tetraedros da rede magnética.

Algumas evidências experimentais foram registradas para os materiais que primeiramente apresentaram o estado *spin ice* ($Dy_2Ti_2O_7$ e $Ho_2Ti_2O_7$). Podemos citar, entre outras, as medidas magnéticas de susceptibilidade que apresentaram um pico nos intervalos de temperatura de 1 – 2 K; há dependência da susceptibilidade *ac* com a frequência para temperaturas acima de 0,5 K, a partir da qual os spin se encontram firmemente “congelados” em cada tetraedro seguindo as regras do gelo [10, 11].

2.6 A estrutura Pirocloro

Os óxidos pirocloros com fórmula geral $A_2B_2O_7$, são óxidos ternários isoestruturais ao mineral $(NaCa)(NbTa)O_6F/(OH)$, chamado de pirocloro devido a sua característica de adquirir coloração verde (*khloros*) ao ser aquecido (*pyros*). O sítio A pode ser ocupado por elementos

que tenham valências +1, +2, +3 e +4, bem como, o sítio B , por neutralidade de carga, pode ser ocupado por elementos com oxidação +3, +4, +5 ou +6 [12]. Contudo, pirocloros com fórmulas $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$ e $A_2^{2+}B_2^{5+}O_7$ são os mais explorados na literatura, sendo entre esses ainda mais comum a configuração A^{3+} e B^{4+} devido ao reduzido número de cátions A^{2+} e B^{5+} . Em geral, para a formação de uma estrutura pirocloro, os átomos A e B precisam satisfazer ao critério de estabilidade de Shannon, onde a razão r_A/r_B , em que r é o raio iônico do átomo, deve estar entre 1,46 e 1,8 para A^{3+} e B^{4+} , e entre 1,4 e 2,2 para A^{2+} e B^{5+} [13].

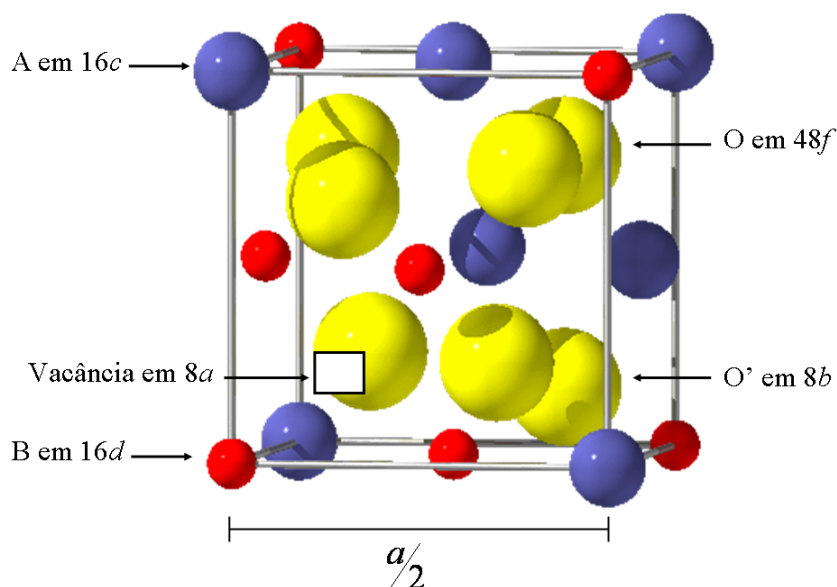


Figura 2.8 1/8 da célula unitária de uma estrutura pirocloro.

Os pirocloros têm, usualmente, estrutura cúbica de face centrada, pertencendo ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (n° 227) e contém 8 moléculas de fórmula $A_2B_2O_7$ por célula unitária. Com respeito às suas posições na estrutura, todos os cátions A e B ocupam sempre a mesma posição na célula unitária, entretanto o mesmo não ocorre com os oxigênios, que possuem dois sítios de ocupação na célula. Assim, é comum encontrar a descrição da sua estrutura como: $A_2B_2O_6O'$. Os átomos A estão localizados nos sítios 16d; eles são ligados a 8 íons oxigênio, seis deles (O) localizados nos sítios 48f e os outros dois (O') localizados nos sítios 8b. A Figura 2.8 mostra as posições dos átomos em 1/8 da célula unitária de um composto pirocloro. Os átomos B ocupam o sítio 16c; eles são ligados a 6 íons oxigênios (O) localizados nos sítios 48f [14]. A Figura 2.10(a) mostra mais claramente as ligações dos cátions A e B com os oxigênios. O arranjo atômico é totalmente especificado, a não ser por uma coordenada desconhecida x na posição 48f que influenciará nas distâncias $A - O'$ e $B - O$.

Três descrições são bastante difundidas com respeito à estrutura destes materiais:

Descrição com base na estrutura da fluorita: A estrutura cristalina da fluorita (CaF_2) tem simetria cúbica de face centrada (cfc) formada pelos átomos de cálcio, com os átomos de flúor ocupando sítios tetraédricos. Na descrição dos pirocloros com base nesta estrutura, os cátions A e B formam uma rede cfc, no entanto, os ânions estão localizados nos interstícios tetraédricos da rede catiônica, incluindo os sítios $8a$ que são vacâncias [15, 14]. A Figura 2.9 mostra esta descrição em $1/4$ da célula unitária de um pirocloro. As diferentes ocupações dos ânions levam a diferentes tipos de tetraedros na estrutura pirocloro. Esta descrição é adequada apenas para valores de x (parâmetro posicional) próximos de 0,375, o que a maioria dos pirocloros não satisfaz [16].

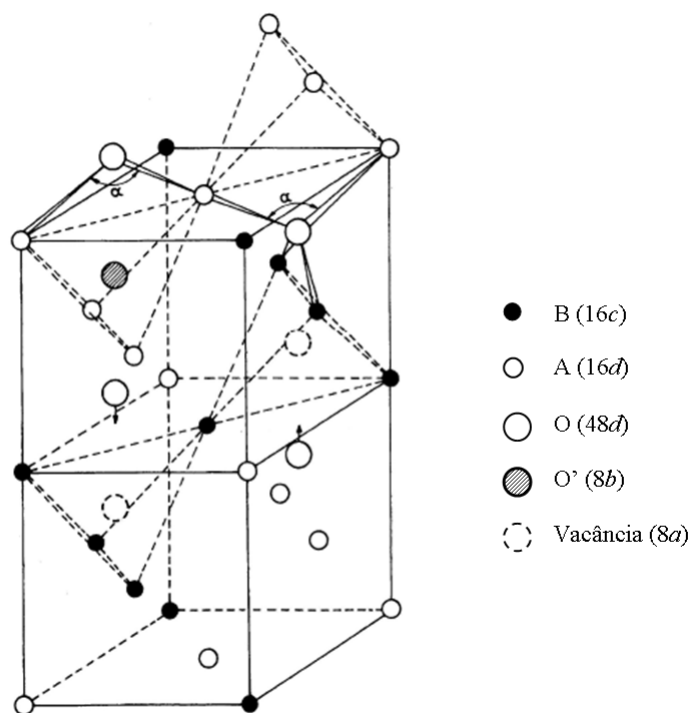


Figura 2.9 Estrutura pirocloro como derivada da estrutura fluorita. Imagem de $1/4$ de célula unitária.

Descrição com base numa estrutura formada por redes que se interpenetram: Sleight [16] descreve a estrutura pirocloro como constituída de duas redes que se interpenetram. A Figura 2.10(a) mostra essas redes, onde uma delas, BO_6 , é composta de cátions B octaédricamente coordenados. A Figura 2.10(b) mostra como cada átomo A é posicionado no centro de um “anel” hexagonal enrugado formado pelos seis átomos de oxigênio. Ligado a A também está um par de átomos O' normais ao plano do anel. Como a distância entre $\text{A} - \text{O}$ é bem maior que a distância $\text{A} - \text{O}'$, interpreta-se BO_6 e AO'_2 como duas redes distintas [14]. Os octaedros

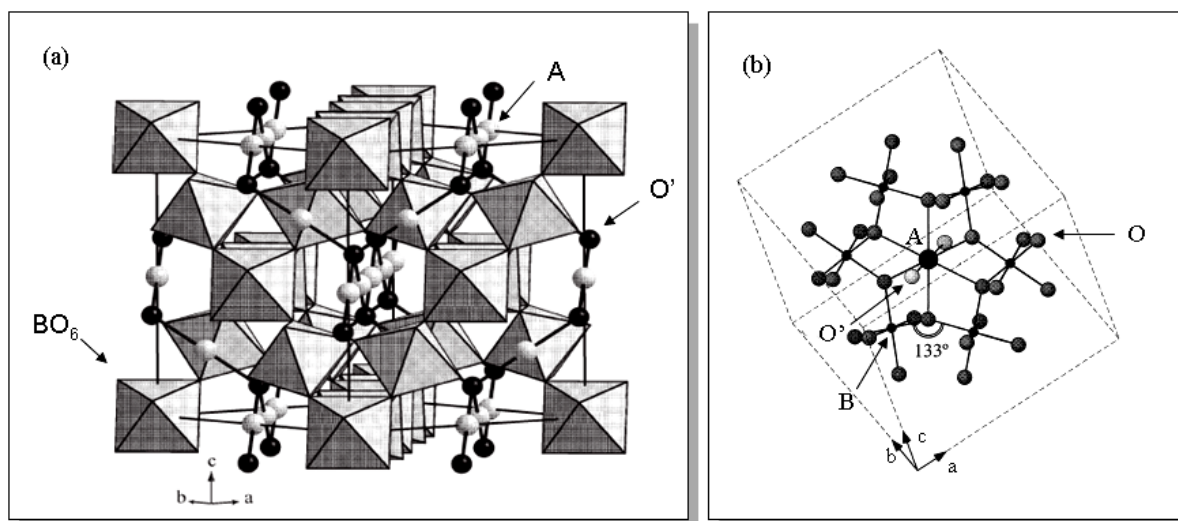


Figura 2.10 (a) Célula unitária de uma estrutura pirocloro, mostrando os octaedros BO_6 e os átomos A ligados aos átomos O' ; (b) Disposição dos oxigênios com respeito ao átomo A.

da rede BO_6 estão ligados entre si pelos vértices para formar uma rede tridimensional com simetria cúbica. Esta descrição tem tomado maior aceitação, pois leva a um maior entendimento de pirocloros defeituosos dados pelas fórmulas químicas $A_2B_2O_6$ e AB_2O_6 . Estes são consequência da fraca ligação entre os átomos A e O' na estrutura [17].

Descrição como uma rede de tetraedros interligados: Outro ponto de vista possível para a estrutura desses óxidos é que os cátions B formam um tetraedro regular (B_4), vazio no centro, onde cada átomo está localizado em um vértice. Cada tetraedro é ligado pelo vértice a outro B_4 . Semelhantemente aos átomos B, os átomos A posicionam-se em vértices de tetraedros cujos centros contêm um átomo O' . Assim, a estrutura é considerada como baseada em duas redes B_4 e A_4O' que se interpenetram (Figura 2.11) [18].

Uma grande variedade de compostos com estrutura pirocloro tem sido estudada devido a grande diversidade de elementos que podem ocupar os sítios A e B. Diferentes propriedades físicas e químicas têm sido verificadas, chamando a atenção da comunidade científica no desenvolvimento de novos catalizadores, sensores de gás, células combustíveis, além do estudo de transições de fase magnéticas, mecanismos de transporte elétrico, entre outros [19, 20, 21, 22]. Iremos revisar algumas das principais propriedades magnéticas dos pirocloros na próxima seção.

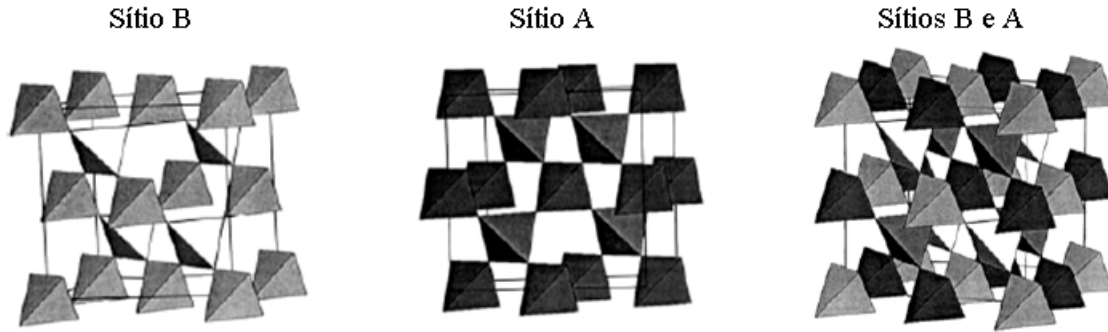


Figura 2.11 Estrutura pirocloro descrita com base em redes tetraédricas B_4 e A_4O' que se interpenetram.

2.7 Propriedades Magnéticas dos Pirocloros

Grande atenção tem sido dada às propriedades magnéticas que podem decorrer das diferentes ocupações dos sítios da estrutura pirocloro. Transições do tipo ferromagnética foram registradas em alguns compostos pirocloros $A_2B_2O_7$ com $B = V, Mo$ e Mn [23, 24, 25, 26, 27, 28, 29]; supercondutividade foi observado no sistema $Cd_2Re_2O_7$ nas temperaturas abaixo de $1,5 K$ [30]. O β -pirocloro AOs_2O_6 também exibe supercondutividade em $T_c = 3,3; 6,3$ e $9,6 K$ para $A = Cs$ [31], Rb [32, 33, 34], e K [35], respectivamente.

Adicionalmente, maior atenção tem sido dada a estes materiais por apresentarem frustração magnética de origem geométrica. A estrutura cristalina desses óxidos inclui tetraedros ligados cujos vértices estão ocupados por íons que podem possuir momento magnético. Se a interação entre os spins é AFM, nenhuma configuração satisfaz simultaneamente a interação entre eles. A Figura 2.12(a) demonstra o que ocorre num tetraedro onde a interação AFM é entre vizinhos mais próximos. Uma fração de $1/2$ do número total de spins é frustrada nessa configuração [36]. Uma importante característica microscópica da frustração é que a ordem magnética de longo alcance é suprimida por uma configuração local de spins no tetraedro sujeito a condição $\sum_i S_i = 0$, onde a soma é sobre todos os spins em um único tetraedro [36]. Exemplos de pirocloros antiferromagnéticos geometricamente frustrados são os $Gd_2Ti_2O_7$, $Gd_2Sn_2O_7$ [37].

Comportamento *spin glass* é encontrado, por exemplo, nos materiais $R_2Mo_2O_7$, onde $R = Y, Tb$ e Ho , com temperaturas de transição de aproximadamente $23, 28$ e $21 K$, respectivamente. Em ambos os pirocloros $Y_2Mo_2O_7$ e $Ho_2Mo_2O_7$, o alto grau de frustração é creditado à sub-rede de Mo^{4+} . Na primeira estrutura isto deve-se ao fato de que o Y^{3+} é um íon não magnético, já no segundo pirocloro o momento magnético dos cátions Ho^{3+} é considerado paramagnético em todo o intervalo de temperatura (mesmo abaixo de T_G), fazendo com que a sub-rede de Mo^{4+} apresente ordenamento *spin glass* independentemente [38]. Greendán *et al.* [39] exibe

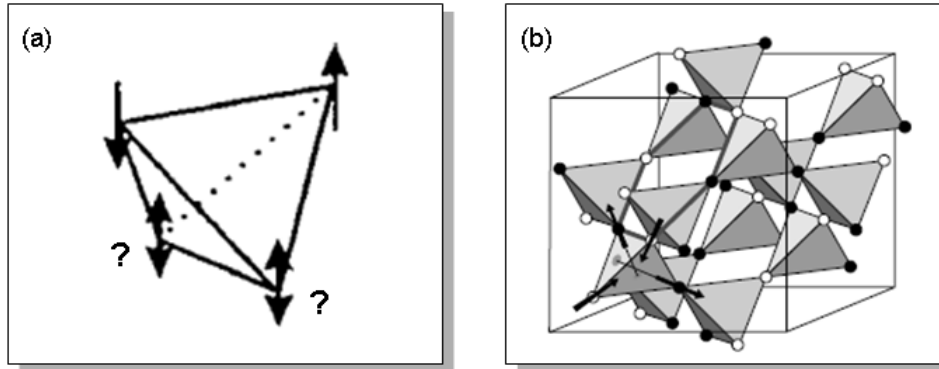


Figura 2.12 (a) Frustração dos momentos magnéticos devido a geometria tetraédrica quando a interação é antiferromagnética; (b) Orientação dos momentos magnéticos nos tetraedros de uma rede pirocloro no estado *spin ice*.

estudos de manganitas pirocloros, $A_2Mn_2O_7$, cujo estado *spin glass* é evidenciado para $A = Sc$ e Lu com $T_G \sim 17 K$ e $41 K$. Dependências de susceptibilidade *ac* com a temperatura estão de acordo com comportamento *spin glass* nos pirocloros $Y_2Mn_2O_7$ com $T_G \sim 20 K$, e $Ho_2Mn_2O_7$ com $T_G \sim 40 K$ [40, 41]. Nos compostos com $R_2Ir_2O_7$, Taira e colaboradores [42] mostraram que transição tipo *spin glass* é causada pelo ordenamento dos íons Ir^{4+} para o sítio R ocupado com os elementos Y, Sm, Eu ou Lu .

O primeiro pirocloro demonstrando evidência de *spin ice* foi o $Ho_2Ti_2O_7$ estudado por Harris *et al.* [43]. A Figura 2.12(b) mostra uma estrutura pirocloro no estado *spin ice*. Os outros spins na rede são representados por círculos brancos e pretos, onde os círculos brancos representam spins apontando para fora dos tetraedros e os pretos, spins que apontam para dentro [44]. Em 1999, Ramirez *et al.* [11] mostram estado *spin ice* para o $Dy_2Ti_2O_7$ através de medidas de calor específico. A partir da descoberta desta propriedade nos pirocloros, muitos estudos têm sido dirigidos para a obtenção de novos materiais apresentando esse comportamento, abordando entre outras características a dinâmica de spins em baixas temperaturas, o que mais recentemente levou à proposta da existência de monopólos magnéticos com base em partículas oriundas destes materiais [45]. Assim, já é conhecido que, além dos pirocloros citados acima, os seguintes compostos mostraram o estado *spin ice*: $Ho_2Sn_2O_7$ [46], $Tb_2Sn_2O_7$ [47], $Sm_2Mo_2O_7$ [48], $Pr_2Ir_2O_7$ [49] e $Pr_2Sn_2O_7$ [50, 51].

Outra característica importante, porém muito menos observada nos pirocloros é o estado de *spin liquid* que difere do *spin glass* no sentido de que não é observada nenhuma temperatura T_G de transição, ou seja, os spins, ou uma grande fração deles, permanecem dinâmicos até as temperaturas mais baixas. Esse estado foi estudado no material $Tb_2Ti_2O_7$ [52, 53] e mais

recentemente no $Pr_2Ir_2O_7$ por Machida e colaboradores [54].

2.8 Rutenatos Pirocloros

Acerca dos rutenatos pirocloros, foco deste trabalho, muitos estudos foram conduzidos principalmente com respeito às propriedades eletrônicas, uma vez que os orbitais d do rutênio possuem um caráter intermediário entre orbitais localizados e itinerantes [55]. Em alguns pirocloros, por exemplo, a substituição do Ru pelo Mn leva a hibridização dos estados $4d$ do rutênio com os estados $3d$ do manganês, modificando as propriedades eletrônicas [56]. Recentes estudos têm descrito as propriedades magnéticas dos $A_2Ru_2O_7$, utilizando íons magnéticos e não magnéticos no sítio A , e enfatizando se as respostas devem-se apenas às interações entre os momentos magnéticos do Ru ou se os spins dos elementos situados em A também interferem nas propriedades magnéticas. Dependendo da composição do sítio A , os rutenatos apresentam variadas características e aplicações. No entanto neste trabalho focaremos, apenas, as propriedades magnéticas destes sistemas.

Análises de susceptibilidade versus temperatura mostraram paramagnetismo de Pauli para os pirocloros $Bi_2Ru_2O_7$ e $Pb_2Ru_2O_7$ [57, 15]; já o $Ca_2Ru_2O_7$, apresentou estado *spin glass* abaixo de 25 K com o valor do expoente crítico δ bem próximo de sistemas *spin glasses* canônicos [58]. Comportamento *spin glass* foi também encontrado no sistema $Tl_2Ru_2O_{7-\beta}$, deficiente de oxigênio ($\beta = 0,05$), por volta de 40 K [59]. No composto $Hg_2Ru_2O_7$ ocorre a transição do comportamento paramagnético para o antiferromagnético em baixas temperaturas, sendo observado alto grau de frustração magnética [60]. Entretanto, a maior parte dos trabalhos envolvendo rutenatos pirocloros tem sido dirigida com os elementos terras raras ocupando o sítio A . Isso acarreta que o Ru assume o número de oxidação $4+$. Entre outras características, a mais expressiva nos rutenatos terras raras é a presença do estado *spin glass* em baixas temperaturas.

Uma abordagem dos pirocloros $R_2Ru_2O_7$ com $R = Pr, Nd, Sm$ e Eu indica que eles possuem transição magnética nas temperaturas $165, 150, 135$ e 120 K , respectivamente. Análises das curvas de suscetibilidade versus temperatura indicaram comportamentos *spin glasses* devido a irreversibilidade entre as medidas FC e ZFC a partir das temperaturas de transição [61]. Estudos das curvas de calor específico em $Y_2Ru_2O_7$ e $R_2Ru_2O_7$, onde R^{3+} são íons terras raras, mostraram que, para todos os átomos R estudados, o valor de T_G aumenta monotonicamente com o aumento do raio iônico do R^{3+} [62, 63, 64].

Nos compostos $Y_2Ru_2O_7$ e $Lu_2Ru_2O_7$ medidas de histerese magnética e suscetibilidade em função da temperatura indicaram comportamento *spin glass* para ambos os pirocloros cujas

temperaturas de transição são $T_G \sim 80\text{ K}$ e 85 K , respectivamente. As propriedades magnéticas nesses rutenatos são atribuídas ao íon Ru^{4+} por que ambos os íons Y^{3+} e Lu^{3+} são diamagnéticos [30].

O material $Ho_2Ru_2O_7$ revelou duas transições magnéticas, observadas pela técnica de difração de nêutrons, em $T \sim 95\text{ K}$ e $\sim 1,4\text{ K}$, correspondendo aos ordenamentos das redes do Ru^{4+} e do Ho^{3+} , respectivamente. Foi sugerido que a frustração é oriunda de um campo interno produzido pelo ordenamento do Ru^{4+} , resultando em um ordenamento do tipo *spin ice* [65].

Alguma divergência há entre os trabalhos que mencionam as propriedades do pirocloro $Gd_2Ru_2O_7$. Em Taira *et al.* [64] é observada uma transição magnética neste material para o estado antiferromagnético em $T_N \sim 11\text{ K}$ e um desvio da lei de Curie-Weiss é observado em torno de 35 K . Em Gurgul *et al.* [66], o ordenamento AFM se dá em $T_N \sim 114\text{ K}$ acompanhado de uma pequena diferença entre as medidas *FC* e *ZFC* de suscetibilidade magnética. Além disso, medidas de espectroscopia Mössbauer confirmaram que, em aproximadamente 4 K , há ordenamento magnético das redes do Ru e do Gd . Nenhum estudo é apresentado na literatura a respeito do pirocloro $La_2Ru_2O_7$ pois a configuração mais estável é o composto $La_{3.5}Ru_4O_{13}$ que foi a primeira vez observado na tentativa experimental de se obter o pirocloro $La_2Ru_2O_7$ [67].

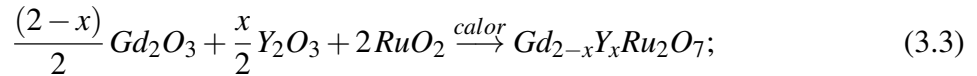
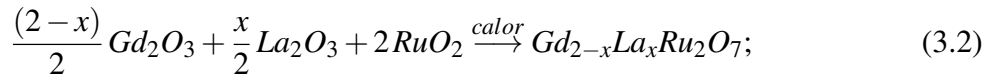
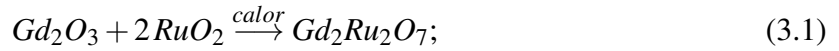
CAPÍTULO 3

Experimental

Neste capítulo é descrito o procedimento experimental usado na síntese e caracterização dos compostos $Gd_{2-x}M_xRu_2O_7$, onde $M = La$ ou Y com valores de $x = 0,0; 0,1; 0,2; 1,0$ e $2,0$. Os fundamentos teóricos das técnicas experimentais usadas para a caracterização estrutural, microestrutural e magnética das amostras são também descritos neste capítulo.

3.1 Produção das amostras

As amostras do composto $Gd_{2-x}M_xRu_2O_7$, aqui estudadas, foram produzidas pelo método de reação de estado sólido, que é um método de preparação bastante utilizado na produção de cerâmicas, incluindo materiais com estrutura pirocloro. Após o cálculo das quantidades estequiométricas dos óxidos necessários para a obtenção do material, estes foram pesados e misturados. A síntese teve como base às equações químicas:



para $x = 0,1; 0,2; 1,0$ e $2,0$, onde a equação 3.1 é a matriz de referência para o estudo.

A tabela 3.1 mostra a quantidade de óxidos dos elementos que foram utilizados na preparação do material. Para determinar a rota de tratamento térmico das amostras, levamos em conta a temperatura de fusão do RuO_2 , que é $1200^\circ C$ (a mais baixa entre os óxidos utilizados). Sob estas circunstâncias, foi seguida a rota de tratamento térmico proposta por Gurgul *et al.* [66]. Apesar destes autores relatarem a obtenção de amostras com fase única e sem impurezas, não conseguimos alcançar o mesmo sucesso seguindo este tratamento. Assim, modificações foram introduzidas na tentativa de otimizar o processo. No entanto, a obtenção de uma amostra monofásica só foi alcançada após utilizar o tratamento térmico proposto por Taira *et al.* [64]

Óxidos	Fabricante	Pureza (%)	Massa (mg)							
			$Gd_{2-x}La_xRu_2O_7$				$Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$			
			$x = 0,1$	0,2	1,0	2,0	0,1	0,2	1,0	2,0
Gd_2O_3	Aldrich	99,9	5501	5225	2976	0	5544	5311	3238	0
La_2O_3	Aldrich	99,9	260	522	1338	5510	0	0	0	0
Y_2O_3	Reaction	99,99	0	0	0	0	182	367	2015	4590
RuO_2	Aldrich	99,9	4250	4263	2186	4501	4284	4332	4755	5411

Tabela 3.1 Dados dos óxidos dos elementos utilizados na síntese das amostras $Gd_{2-x}M_xRu_2O_7$, onde $x = 0,0; 0,1; 0,2; 1,0$ e $2,0$ com $M = La$ ou Y ; incluindo as massas utilizadas na obtenção de 1 g de cada composto.

para os compostos $R_2Ru_2O_7$ com $R = Gd - Yb$. Os tratamentos mais relevantes estão descritos detalhadamente nas próximas subseções.

3.1.1 Rotas de tratamentos térmicos

1º Tratamento Térmico

O pó resultante da mistura dos óxidos foi tratado termicamente a $800^\circ C$ por $12h$. Após a prensagem do material, a pastilha foi submetida a $1150^\circ C$ por $12h$, repetindo este processo por quatro vezes, com moagens do pó entre os aquecimentos. Nestas condições foram produzidos os compostos $Gd_2Ru_2O_7$ e $Gd_{1,8}La_{0,2}Ru_2O_7$, os quais foram caracterizados estruturalmente e morfologicamente, a fim de confirmar a formação da estrutura.

2º Tratamento Térmico

A amostra foi submetida a uma temperatura de $1000^\circ C$ por $24h$ em ambiente com fluxo contínuo de N_2 , a fim de diminuir a influência do O_2 na reação entre os óxidos. A pastilha foi submetida então à temperatura de $1050^\circ C$, em ar, por $72h$. Após a moagem, a amostra foi novamente pastilhada e levada a três tratamentos térmicos adicionais na temperatura de $1050^\circ C$ por $48h$ em ar, com moagens intermediárias. Os compostos produzidos nesta segunda preparação foram $Gd_{2-x}La_xRu_2O_7$ com $x = 0,0$ e $0,2$ e, semelhantemente à primeira, foram realizadas análises estrutural e morfológica.

3º Tratamento Térmico

Este é o tratamento descrito em Taira *et al.* [64], no qual foram produzidos os compostos: $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$ com $x = 0,0; 0,1; 0,2; 1,0$ e $2,0$ e $Gd_{1,8}La_{0,2}Ru_2O_7$. Nesta síntese, o pó misturado foi dissolvido em $10 mL$ de ácido nítrico concentrado para obter maior homogeneização. A solução ácida foi evaporada sob aquecimento em uma chapa aquecedora e o pó resultante foi tratado a $400^\circ C$ por $3h$ para a retirada do excesso de ácido no material. A calcinação, ainda com o material em pó, foi efetuada a $850^\circ C$ por $24h$. Só, então, o material foi compactado e a

pastilha sujeita a tratamento térmico numa temperatura de 1100°C por 24h em ar. Caracterização por difração de raios X, refinamento de Rietveld, MEV e medidas magnéticas *dc* foram feitas nestes materiais, exceto naquele cuja dopagem foi com o íon La^{3+} , no qual foi realizada apenas caracterização por difração de raios X.

Um resumo dos tratamentos térmicos e das técnicas de preparação utilizadas nestas amostras é apresentado na tabela 3.2.

	Descrição	Amostras	Caracterização
1º Tratamento	800°C por 12h ; $4 \times 1150^{\circ}\text{C}$ por 12h ; Tratamento em ar.	$\text{Gd}_{2-x}\text{La}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ com $x = 0,0$ e $0,2$	DRX e MEV
2º Tratamento	1000°C por 24h em N_2 ; 1050°C por 72h em ar; $3 \times 1050^{\circ}\text{C}$ por 48h em ar.	$\text{Gd}_{2-x}\text{La}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ com $x = 0,0$ e $0,2$	DRX e MEV
3º Tratamento	Adição de ácido nítrico; 400°C por 3h ; 850°C por 24h ; 1100°C por 24h ; Tratamento em ar.	$\text{Gd}_{2-x}\text{La}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ com $x = 0,0$ e $0,2$ $\text{Gd}_{2-x}\text{Y}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ com $x = 0,1; 0,2; 1,0$ e $2,0$	DRX e MEV Magnetização <i>dc</i>

Tabela 3.2 Resumo das rotas de tratamentos térmicos para a síntese das amostras.

Durante a preparação do material, foi encontrado o composto Gd_3RuO_7 como fase secundária. Assim, foi sintetizado também este material para o estudo da sua influência na caracterização magnética dos pirocloros que apresentaram esta impureza. Para a obtenção do Gd_3RuO_7 , seguimos a rota de tratamento térmico feita por Harada *et al.* [68] que também utiliza reação de estado sólido com o primeiro tratamento térmico à 1200°C por 12h em ar, repetindo esse processo por cinco vezes, com moagens intermediárias. Este material foi caracterizado por difração de raios X (DRX), refinamento de Rietveld e medida de magnetização *dc*.

3.2 Técnicas Experimentais

3.2.1 Reação de Estado Sólido

Na síntese de materiais cerâmicos, a reação de estado sólido é um método padrão bastante utilizado. Ele fundamenta-se na mistura de reagentes em razões estequiométricas (no nosso caso, óxidos precursores) para a obtenção de um pó homogêneo que é levado a tratamento térmico até se alcançar o material desejado. O desafio desta técnica é a escolha correta da

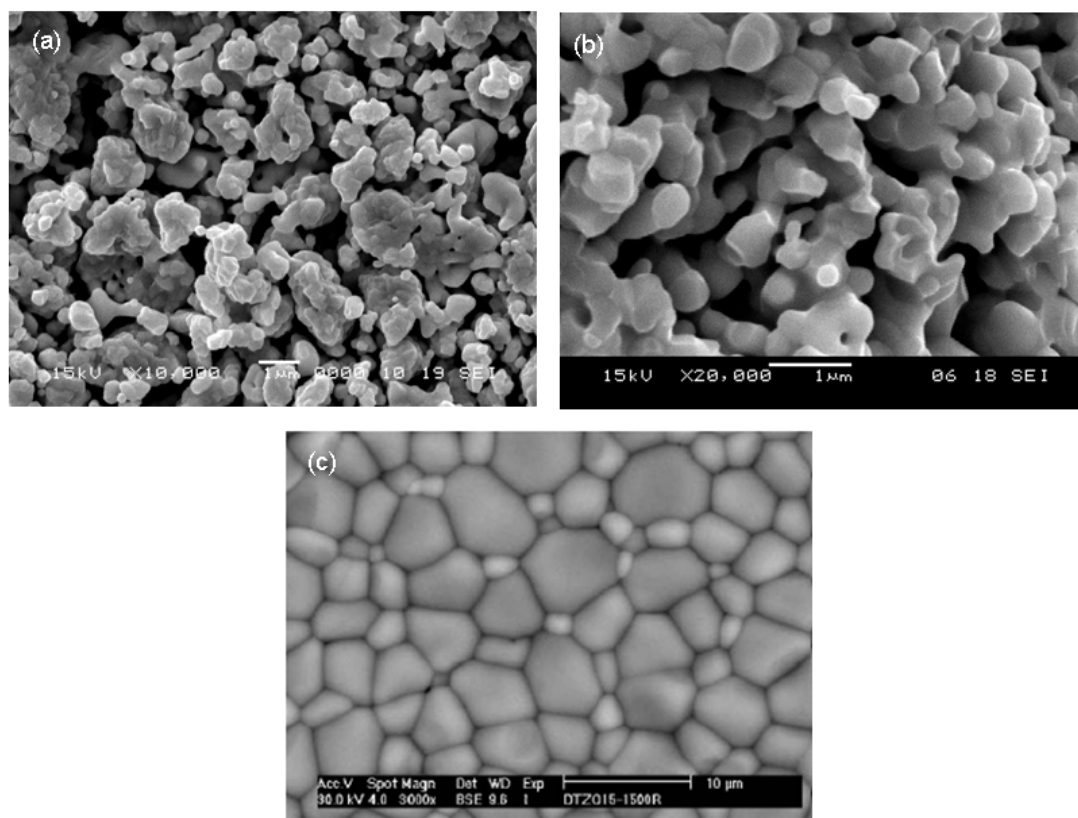


Figura 3.1 Micrografias de compostos em diferentes estágios de sinterização. (a) Gd_3RuO_7 tratado a $1200^\circ C$ em 24h de patamar por 5 vezes, material no início da sinterização; (b) $SmFeO_3$ tratado a $1100^\circ C$ por 6h, note uma maior formação de pescoços entre os grãos; (c) $Dy_2(Ti_{0.8}Zr_{0.2})_2O_7$ sinterizado a $1500^\circ C$ por 36h, mostra alta densificação, baixa porosidade e contornos de grãos bem definidos.

temperatura de tratamento térmico da amostra e o tempo de submissão a esta temperatura, pois a formação do composto, bem como sua sinterização, dependerá destes parâmetros.

O primeiro tratamento térmico a que o pó é submetido é chamado de calcinação. Nesta etapa ocorre desidratação, decomposição de carbonatos, des-hidroxilação e reação de óxidos para formar compostos com alta densidade [69]. O segundo tratamento térmico é denominado sinterização; nesta etapa é onde o pó preparado, uma vez compactado, forma sua estrutura final.

É, principalmente, durante a sinterização que as partículas do pó ligam-se umas as outras devido a mecanismos de difusão. A difusão é a migração dos átomos de um sítio para outro do retículo cristalino, acarretando uma sensível alteração na posição dos átomos. Para ser possível essa movimentação é necessário que, além de haver um sítio adjacente vazio, o átomo tenha energia suficiente para quebrar as ligações atômicas com seus vizinhos e causar uma distorção na rede durante seu deslocamento. Esta energia é de caráter vibracional, sendo fortemente dependente da temperatura do material [70].

No processo de formação do composto, as partículas se atraem e se comprimem, eliminando assim os poros e resultando na densificação do material. No início da sinterização, os grãos compactados formam “pescoços” de ligação entre si, dando início à transferência de massa e redução da área superficial livre. Posteriormente, ocorre maior densificação e diminuição dos poros, para finalmente, então, haver a recristalização e o crescimento dos grãos. A Figura 3.1 mostra micrografias de alguns materiais em diferentes estágios do processo de sinterização. Na Figura 3.1(a), o material ainda não está sinterizado, apesar de já ter sido submetido a tratamento térmico; observe que os grãos são pequenos, o material possui muitos poros e há formação de poucos pescoços entre os grãos. Na Figura 3.1(b) observa-se uma maior formação de pescoços entre os grãos, indicando que o composto está em processo de transferência de massa. A micrografia mostrada na Figura 3.1(c) apresenta alta densificação, grãos de dimensões maiores e contornos bem definidos; evidenciando um material já bem sinterizado. A microestrutura de um corpo cerâmico depende das condições de sinterização o que é um fator determinante das propriedades físicas deste material.

Como visto na seção 3.1, neste trabalho foram efetuados diversos tratamentos térmicos a fim de se obter uma amostra o mais pura possível, ou seja, uma amostra com uma fase única. Para isso, variamos os parâmetros: temperatura, tempo de tratamento e atmosfera de exposição. Ao todo foram 8 tentativas até obtermos a melhor rota de tratamento térmico para a reação de estado sólido.

3.2.2 Difração de raios X

Um sólido cristalino serve como uma rede natural de difração para os raios X, uma vez que a distância entre os átomos em uma estrutura cristalina é comparável com o comprimento de onda desta radiação. Isso foi verificado pela primeira vez pelo físico alemão Max Von Laue em 1912 [70]. A Figura 3.2(a) mostra dois planos cristalinos com os mesmos índices de Miller h , k e l separados por uma distância d (todos os planos com conjuntos idênticos de índices de Miller são paralelos e igualmente espaçados). Quando os feixes de raios X de comprimento de onda λ incidem sobre esses planos, formando um ângulo θ (ângulo de Bragg), eles são espalhados pelos átomos do material, gerando um padrão de interferência. A interferência será construtiva quando a diferença entre as distâncias percorridas pelos feixes de raios X espalhados for igual a um número inteiro, n , de comprimentos de onda. O critério para a difração de raios X é dado pela lei de Bragg [71]:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (3.4)$$

onde n é a ordem de difração.

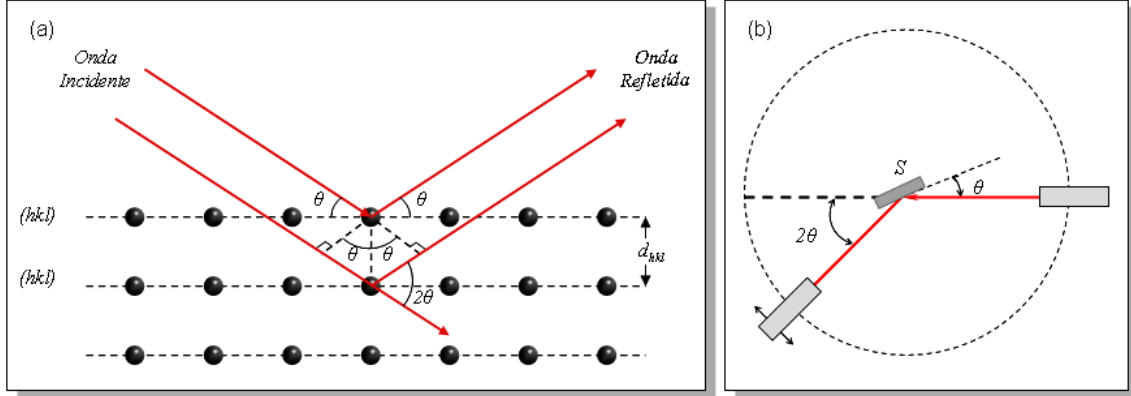


Figura 3.2 (a) Esquema da Difração de raios X por planos de átomos; (b) Representação do funcionamento do Difrátômetro de raios X em uma amostra cristalina. O feixe incidente faz um ângulo θ com a amostra (S) e o feixe difratado é captado pelo detector num ângulo 2θ .

As medidas deste trabalho foram realizadas pela geometria de Bragg-Brentano, em que a fonte de raios X é mantida fixa, sendo possível rotacionar a amostra e o detector ao longo de um círculo cujo centro é fixada a amostra. A Figura 3.2(b) mostra o esquema básico de difração de raios X em uma amostra cristalina segundo essa geometria. O feixe incidente atinge o alvo formando um ângulo θ com a amostra e o feixe difratado é coletado num ângulo 2θ pelo detector. A amostra rotaciona com metade da velocidade angular do detector de forma que o ângulo entre os feixes incidente e difratado fique fixo [72]. Com os dados coletados no detector, obtém-se um difratograma da amostra analisada, que consiste numa medida da intensidade difratada em função do ângulo de Bragg (2θ).

Uma informação imediata extraída de um difratograma de raios X é a estrutura cristalina do material. Para essa análise, partimos do cálculo do fator de estrutura, $F(hkl)$, dado por:

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)), \quad (3.5)$$

onde f_j é o fator de espalhamento atômico. Este valor indica o poder de espalhamento do átomo j da célula. Assim, f é um dos fatores responsáveis pelas diferenças entre as intensidades dos picos de difração [71].

Para uma célula unitária cúbica de face centrada (cfc), as coordenadas dos átomos da base são 000 ; $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$. Isso nos dá o fator de estrutura na forma

$$F(hkl) = f\{1 + \exp[-i\pi(k+l)] + \exp[-i\pi(h+l)] + \exp[-i\pi(h+k)]\}. \quad (3.6)$$

Note que $F = 0$ quando a soma das exponenciais é -1 . Se todos os índices são pares (ímpares), as exponenciais ficam iguais a 1 e $F = 4f$, porém se um dos índices for par e os outros dois forem ímpares ou um for ímpar e os outros dois forem pares, dois dos expoentes serão múltiplos ímpares de $-i\pi$ e $F = 0$. Dessa forma, numa estrutura cfc os picos de difração que vão ser observados seguirão essa condição, aparecendo no difratograma apenas picos com todos os índices pares ou com todos os índices ímpares. Na Figura 3.3 é mostrado um difratograma do pirocloro $Gd_2Ru_2O_7$ cuja célula unitária é cfc. Observe que não aparecem picos como (100), (110) e (221).

Além da simetria, outras informações são analisadas no difratograma de raios X de uma amostra como: o parâmetro de rede, que pode ser encontrado a partir das posições angulares dos picos de difração; a posição dos átomos na estrutura cristalina está associada às intensidades relativas entre os picos e a forma do pico está relacionada à cristalinidade do material [70]. Dessa forma, a técnica de difração de raios X é bastante útil quanto ao estudo de propriedades estruturais dos materiais.

As medidas deste trabalho foram realizadas por um difratômetro de raios X , modelo Siemens D5000 com radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Todos os difratogramas foram obtidos no intervalo de $20^\circ - 80^\circ$ com variação $0,02^\circ$ e tempo de exposição de $20s$ por ponto. O tratamento dos padrões de difração de raios X obtidos está baseado no trabalho de Hugo Rietveld, para ajuste de padrões de difração conhecido como refinamento Rietveld, brevemente descrito na próxima seção.

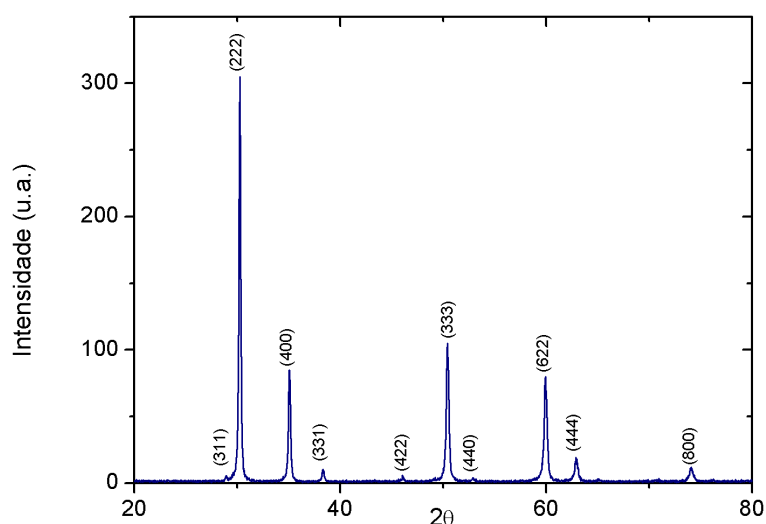


Figura 3.3 Difratograma de raios X do pirocloro $Gd_2Ru_2O_7$ com célula unitária cfc, indicando os índices correspondentes aos planos difratados. Nessa estrutura não aparecem picos cujos índices são um par e os outros ímpares ou um ímpar e os outros pares.

3.2.3 Refinamento de Rietveld

O Refinamento de Rietveld é uma técnica que faz uso da difração de raios X ou de nêutrons para caracterização de materiais policristalinos. Esse método permite a realização simultânea de refinamentos de célula unitária; análise quantitativa de fases e de microestrutura além da determinação da orientação preferencial [73]. Neste trabalho utilizamos essa técnica implementada principalmente pelo software GSAS sob a plataforma EXPGUI [74]; para alguns casos, utilizou-se o programa Powder Cell.

O método de Rietveld se utiliza do método de mínimos-quadrados para ajustar um perfil de linha teórico que mais se aproxime do perfil experimental obtido na difração. O cálculo envolve as grandezas y_{oi} e y_{ci} que correspondem, respectivamente, a intensidade observada no i -ésimo ponto do difratograma e a intensidade calculada em cada ponto. O banco de dados utilizado como modelo foi o ICSD (*Inorganic Crystal Structure Data*). A expressão para a intensidade no i -ésimo passo é dada por

$$y_{ci} = \phi_{rsi} \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_{h\phi} J_{h\phi} L_{p_{h\phi}} |F_{h\phi}|^2 G_{h\phi i} a_{h\phi i} P_{h\phi} + y_{bi}, \quad (3.7)$$

onde ϕ_{rsi} é a correção da rugosidade superficial no ponto i , S é o fator de escala, $J_{h\phi}$ é a multiplicidade da reflexão h , $L_{p_{h\phi}}$ é o fator de Lorentz e de polarização, $F_{h\phi}$ é o fator de estrutura dado pela equação 3.5, $G_{h\phi i}$ e $a_{h\phi i}$ são respectivamente os valores da função de perfil e da função assimetria no ponto i , $P_{h\phi}$ é a função que corrige a orientação preferencial, e y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo no i -ésimo ponto. As somatórias levam em conta a superposição provocada por todas as fases cristalinas presentes na amostra [73].

A variação dos parâmetros fará com que a função M , dada pela soma, para todos os y_{oi} simultaneamente, do quadrado da diferença entre as intensidades observada e calculada, atinja um valor mínimo:

$$M = \sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2, \quad (3.8)$$

onde o peso estatístico w_i é dado por: $w_i = 1/y_{oi}$.

Os critérios quantitativos para julgar a qualidade do ajuste são os parâmetros R_p e R_{wp} (referentes à convergência do ajuste), R_{exp} (valor esperado para o R_{wp}), χ^2 (denominado qualidade do ajuste) e R_{Bragg} (fator de estrutura do ajuste). Em termos matemáticos, temos [75]:

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{oi} - y_i|}{\sum_i y_{oi}}, \quad (3.9)$$

$$R_{wp} = \left(\frac{\sum_i w_i (y_{oi} - y_i)^2}{\sum_i w_i y_{oi}^2} \right)^{1/2}; \quad (3.10)$$

$$R_{exp} = \left(\frac{N - N_{var}}{\sum_i w_i (y_{oi})^2} \right)^{1/2}; \quad (3.11)$$

$$\chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 = \frac{M}{(N_{obs} - N_{var})}; \quad (3.12)$$

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_k |I_{ok} - I_{ck}|}{\sum_k I_{ok}}; \quad (3.13)$$

$$R_F = \frac{\sum_k |I_{ok}^{1/2} - I_{ck}^{1/2}|}{\sum_k I_{ok}^{1/2}}; \quad (3.14)$$

onde M é a função minimização dada pela equação 3.8; N_{obs} é o número total de observações em todo o histograma e N_{var} é o número de variáveis refinadas no modelo; I_{ok} e I_{ck} são as intensidades integradas dos picos correspondentes às k -ésimas reflexões observada e calculada. A intensidade I_k é proporcional ao quadrado do valor absoluto do fator de estrutura. Ao final do refinamento o valor ideal de χ^2 é 1,0 [74].

Neste trabalho, a estrutura dos compostos foram refinadas num modelo de estrutura pirocloro, isto é, com átomos $A = (Gd, La \text{ e } Y)$ ocupando o sítio 16d, o rutênio em 16c, O1 em 48f e O2 no sítio 8b.

3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura permite a obtenção de imagens que revelam características microestruturais e morfológicas da superfície da amostra [71]. As imagens ainda possibilitam o estudo da topografia da superfície da amostra, evidenciando inomogeneidades, porosidade, tamanho de grão, disposição dos aglomerados dentro da estrutura e variação da composição.

Os principais elementos do microscópio podem ser observados na Figura 3.4 . A obtenção das imagens se dá basicamente pela emissão de um feixe de elétrons por um filamento devido a aplicação de uma diferença de potencial. A diferença de potencial faz com que os elétrons emitidos sejam acelerados na direção da amostra, passando neste percurso por lentes condensadoras que alinha o feixe de elétrons em direção à abertura da lente objetiva. E esta ajusta o foco do feixe de elétrons antes que eles atinjam a amostra analisada. As bobinas defletoras são

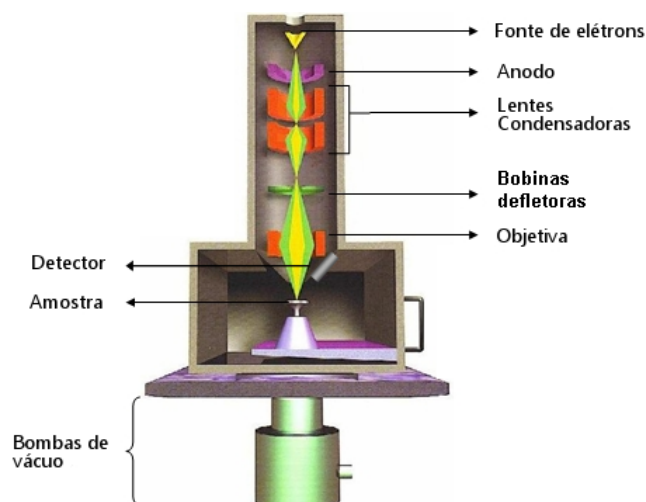


Figura 3.4 Representação do MEV com seus principais componentes.

responsáveis pela varredura do feixe sobre pequena região da amostra.

A colisão dos elétrons com a superfície do material faz com que este emita uma série de radiações, tais como: elétrons secundários, elétrons retro-espalhados, raios X, fótons, elétrons Auger, etc; isso está ilustrado na Figura 3.5. Os sinais de maior interesse quanto à formação das imagens são os elétrons secundários e os elétrons retro-espalhados [76]:

Elétrons Secundários (SEI): São produzidos como consequência das interações inelásticas entre os elétrons provenientes do feixe (elétrons primários) e os átomos da amostra. Eles possuem baixa energia, inferior a 50eV , e por isso são detectados apenas àqueles provenientes dos átomos localizados na parte mais externa da amostra. Os elétrons secundários fornecem imagens da topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção da alta resolução das mesmas.

Elétrons Retro-espalhados (BSE): Resultam de colisões elásticas do feixe de elétrons com o núcleo atômico e compreendem uma faixa de energia de 50eV até a energia dos elétrons primários, que são àqueles oriundos do feixe incidente. Os elétrons retro-espalhados podem emergir de regiões mais internas que às dos elétrons secundários. As imagens BSE dão informações sobre a composição da amostra, fornecendo diferentes tons de cinza para diferentes fases da região observada.

Os elétrons retro-espalhados e os elétrons secundários provenientes da amostra são colhidos por um detector para formar a imagem. As amostras a serem observadas devem ser eletricamente condutoras e aterradas para haver o escoamento dos elétrons incidentes, impedindo o acúmulo de carga negativa na amostra, o que afetaria o detector de elétrons e comprometeria a qualidade da imagem. Em caso de amostras mau condutoras ou isolantes aplica-se uma fina

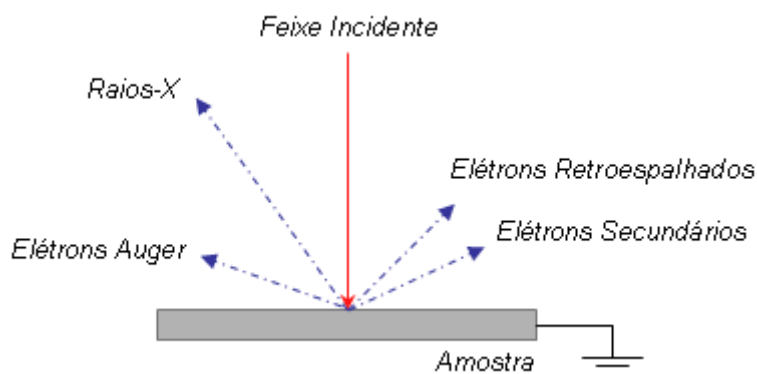


Figura 3.5 Tipos de radiações emitidas quando o material é incidido por um feixe de elétrons.

camada de ouro, ou outro material condutor, sobre elas.

Os estudos conduzidos neste trabalho foram realizados com um microscópio eletrônico de varredura fabricado pela JEOL, modelo JSM-5900. As análises foram realizadas na superfície de fratura das amostras (superfície de um fragmento da pastilha não alterada pela prensagem) utilizando os sinais SEI e BSE, com aumento de 30000, 10000 e 2500 $\times$.

3.2.5 Medidas Magnéticas

Para a caracterização magnética foi utilizado um magnetômetro comercial da Quantum Design modelo MPMS-5S. O equipamento MPMS (*Magnetic Properties Measurements System*) atinge campos magnéticos de até 50 kOe e abrange intervalos de temperaturas entre 1,8 K e 800 K. O magnetômetro realiza medidas de magnetização e susceptibilidade magnética como função da temperatura e de campos magnéticos *dc*, *ac*, sendo possível também aplicar um campo *ac* superposto a um campo *dc*. Esta técnica pode ser empregada para obter informações sobre as propriedades magnéticas das amostras.

A Figura 3.6 ilustra o funcionamento básico do magnetômetro. Um campo magnético externo, $H = B/\mu_0$, é aplicado ao circuito. Quando uma amostra é deslocada ao longo do eixo de uma bobina de detecção supercondutora, toda a variação de fluxo causada é detectada pelo sensor que a converte em sinal de tensão. A forma e a magnitude da curva de resposta são então analisadas, por um computador, para se obter o momento magnético correspondente [77]. Assim, podemos obter curvas de magnetização em função da temperatura ou em função do campo aplicado e conseguir informações sobre o tipo de material estudado.

As medidas magnéticas *dc* determinam o valor da magnetização de equilíbrio de uma amostra. Para frequências muito baixas, as medidas de magnetometria *ac* comportam-se de

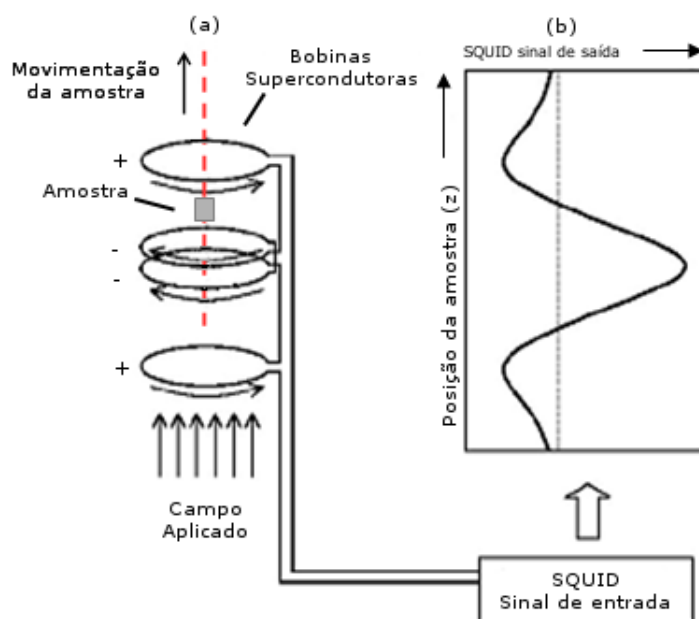


Figura 3.6 (a)Esquema do Magnetômetro SQUID; (b)Processamento das informações no equipamento [handbook].

forma semelhante à magnetização *dc*. Neste caso, o momento magnético da amostra segue a curva $M \times H$ que seria medido em um experimento *dc*. Em frequências mais altas, o momento magnético *ac* da amostra difere da curva de magnetização *dc*. Ele gera, a partir da medida da susceptibilidade magnética, duas grandezas: a magnitude da susceptibilidade (χ) e a mudança de fase (ϕ) em relação ao sinal fornecido, ou seja, mede-se na susceptibilidade uma parte real (χ') idêntico à resposta numa medida *dc*, e uma componente imaginária (χ''), que indica processos dissipativos na amostra [79].

As medidas de magnetização *ac* e *dc* foram realizadas com as amostras na forma de pó nas condições ZFC (*Zero Field Cooling*), em que o esfriamento para as medidas é feito sem campo magnético, e FC (*Field Cooling*) cujo esfriamento para a medida é realizado na presença de campo magnético. As medidas de magnetização *dc* foram efetuadas em campos de magnitudes 1000 Oe, 100 Oe e 50 Oe.

Caracterização por difração de raios X, refinamento de Rietveld e MEV

Neste capítulo apresentamos os resultados das análises de difração de raios X, de refinamento de Rietveld e de MEV para as diferentes rotas de tratamentos térmicos utilizadas. Também discutimos a formação do composto $Gd_2Ru_2O_7$ nos diversos tratamentos, bem como as amostras dopadas com La e Y .

4.1 Formação do pirocloro $Gd_2Ru_2O_7$

4.1.1 Difratogramas de raios X e refinamento de Rietveld

A Figura 4.1 mostra o difratograma de raios X para o $Gd_2Ru_2O_7$ produzido pelo 1º tratamento térmico (discriminado na seção 3.1.1), o mesmo utilizado por Gurgul *et al.* [66]. Observa-se a formação de outras estruturas, além da estrutura pirocloro desejada, denominadas por δ e γ no difratograma. Estes picos foram identificados como sendo característicos das estruturas Gd_3RuO_7 e Gd_2O_3 , respectivamente. A fase Gd_3RuO_7 tem seu difratograma apresentado na referência [68], possuindo estrutura do tipo ortorrômbica com simetria $Cmcm$. A presença de óxido de gadolínio não reagido no difratograma pode ser consequência da aproximação, no processo de aquecimento, à temperatura de fusão do óxido de rutênio, levando à evaporação de parte deste e contribuindo à formação do Gd_3RuO_7 . Para este tratamento foi realizado o refinamento de Rietveld, o que indicou a presença de aproximadamente 30% da fase secundária delta (δ).

A Figura 4.2 apresenta o difratograma de raios X do composto $Gd_2Ru_2O_7$ fabricado pelo 2º tratamento térmico. Na Figura 4.3, observamos o refinamento, onde o símbolo $\times$ representa os dados obtidos do difratograma, a linha vermelha é a linha teórica ajustada à experimental e a linha verde é a diferença entre as curvas experimental e teórica. Neste tratamento incluímos atmosfera de N_2 e elevamos a temperatura no processo de calcinação, o que resultou num difratograma “mais limpo”, isto é, houve expressiva diminuição da fase Gd_3RuO_7 e ausência de

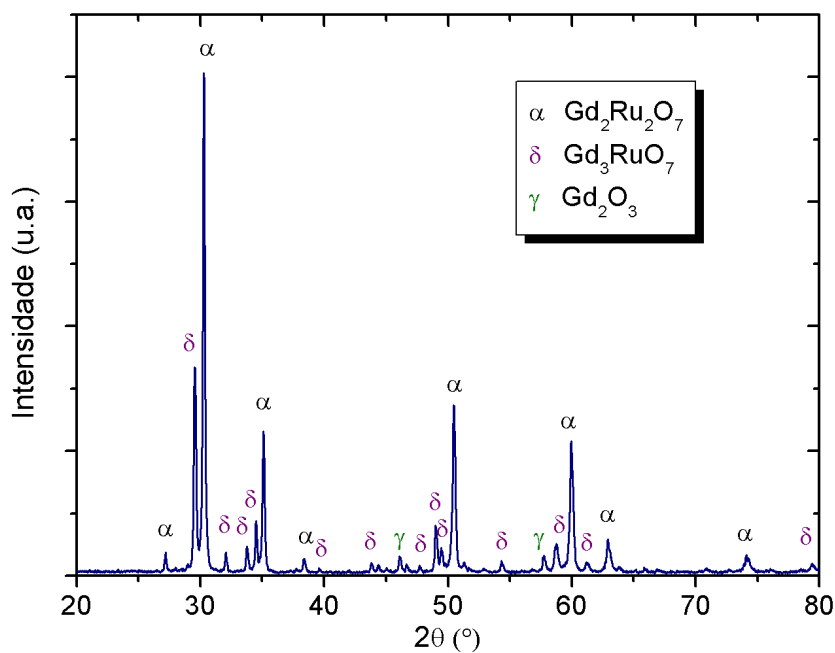


Figura 4.1 Difração de raios X da amostra $Gd_2Ru_2O_7$ produzida pelo 1º tratamento térmico, indicando os picos pertencentes às fases Gd_3RuO_7 e Gd_2O_3 .

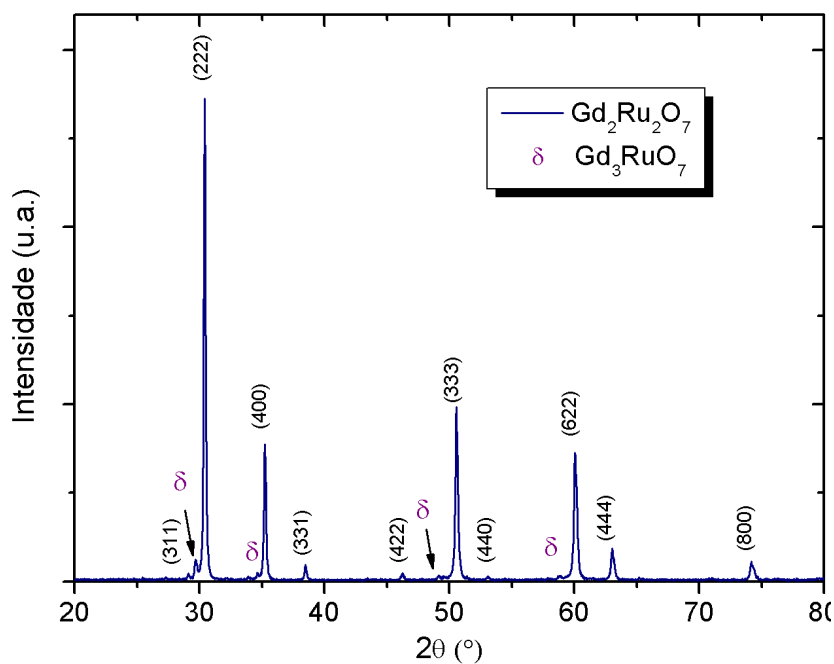


Figura 4.2 Difração de raios X da amostra $Gd_2Ru_2O_7$ produzida pelo 2º tratamento térmico, indicando a formação da fase secundária Gd_3RuO_7 .

óxidos não reagidos (Fig. 4.2). Em relação ao 1º tratamento, o difratograma (Fig. 4.2) mostra uma diminuição da quantidade e intensidade dos picos da segunda fase Gd_3RuO_7 , novamente

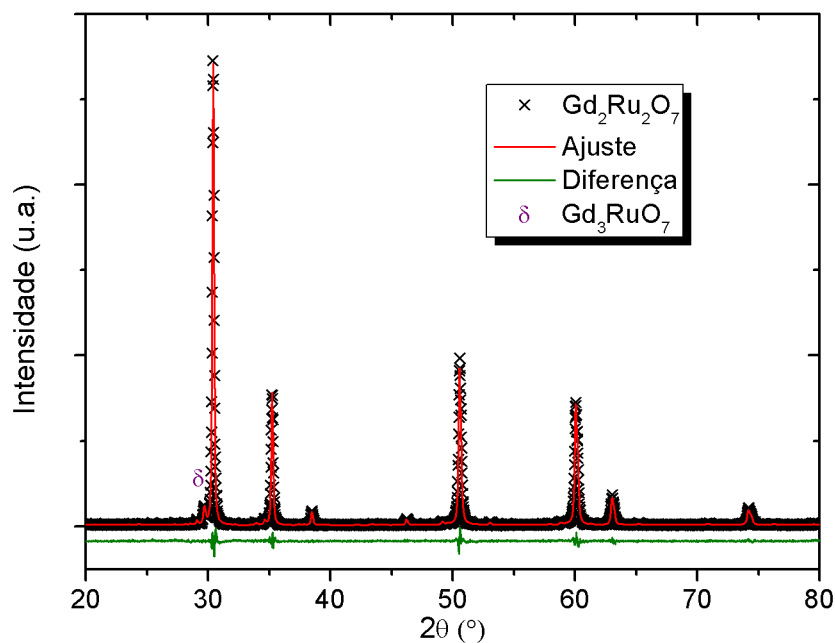


Figura 4.3 Refinamento de Rietveld da amostra $Gd_2Ru_2O_7$ produzida pelo 2º tratamento térmico. O símbolo $\times$ representa os dados experimentais, a linha vermelha representa o ajuste teórico e a linha verde a diferença entre eles.

indicado pelo δ , representando 8% do difratograma, dado obtido do refinamento.

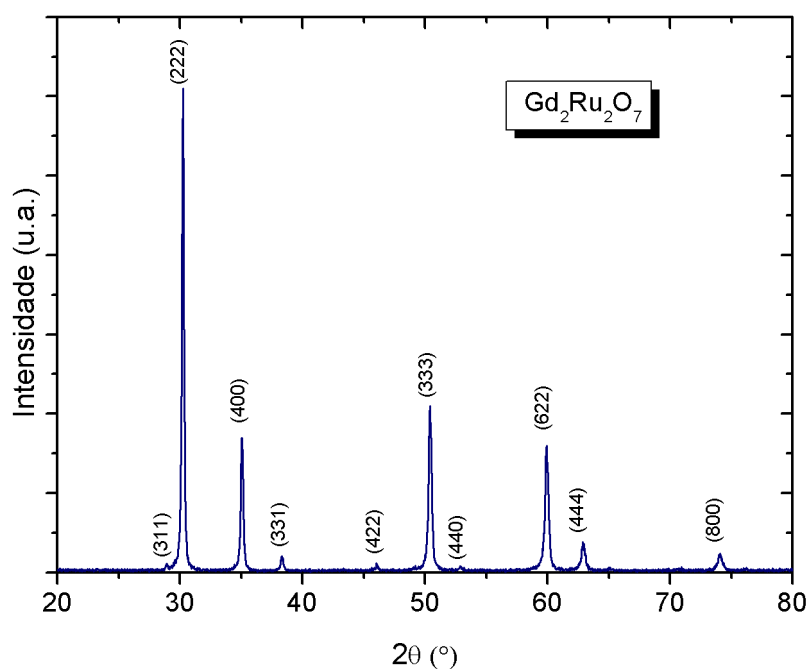


Figura 4.4 Difração de raios X da amostra $Gd_2Ru_2O_7$ produzida pelo 3º tratamento térmico.

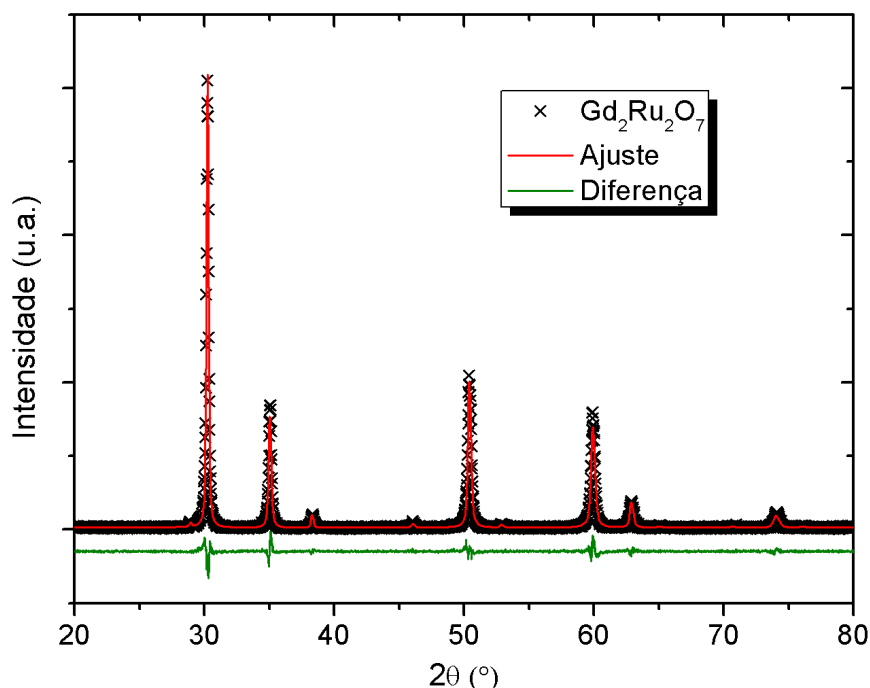


Figura 4.5 Refinamento de Rietveld da amostra $Gd_2Ru_2O_7$ produzida pelo 3º tratamento térmico. O símbolo $\times$ representa os dados experimentais, a linha vermelha representa o ajuste teórico e a linha verde a diferença entre eles.

O segundo tratamento não foi definitivo quanto à obtenção de uma amostra pura, mas acreditamos que a melhora no resultado deve ser atribuída à temperatura utilizada, que se aproximou da temperatura de formação do pirocloro e ao tempo mais prolongado do tratamento térmico. As medidas magnéticas desta amostra revelaram que a segunda fase, ainda que pouco presente, interfere nas medidas magnéticas do $Gd_2Ru_2O_7$; isto por ela possuir uma maior quantidade do elemento Gd , o qual exibe momento magnético dominante no sistema.

O último tratamento térmico foi o proposto por Taira *et al.* [64] que resultou em amostras com ausência da segunda fase, como pode ser observado no difratograma da Figura 4.4, e isto foi confirmado pelo refinamento (Fig. 4.5). A adição do ácido mostrou-se decisiva na homogeneização do composto, o que não poderia ser realizado pela utilização de acetona ou compostos contendo hidroxilas, comumente usados para esse fim, pois reagem com o óxido de rutênio. Neste tratamento também obtivemos a temperatura ótima de formação da fase: 1100°C .

A tabela 4.1 mostra os parâmetros indicadores da qualidade dos refinamentos nos tratamentos 2 e 3 para o composto $Gd_2Ru_2O_7$. Os parâmetros de rede obtidos também estão explicitados na tabela. Os valores dos parâmetros estão dentro do esperado para um bom refinamento, con-

$Gd_2Ru_2O_7$	R_p (%)	R_{wp} (%)	χ^2	R_F^2 (%)	a (Å)
2° Tratamento	13,99	8,96	1,424	4,98	10,23
3° Tratamento	12,36	17,77	1,479	6,23	10,24

Tabela 4.1 Indicadores da qualidade do Refinamento de Rietveld e parâmetros de rede para a amostra $Gd_2Ru_2O_7$ produzida pelos 2° e 3° tratamentos térmicos.

firmando a formação de uma estrutura cúbica de face centrada com simetria $Fd - 3m$. Dessa forma, confirmamos a reprodução do pirocloro $Gd_2Ru_2O_7$ como descrito na referência [64].

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens formadas por Microscopia Eletrônica de Varredura para os três grupos de amostras $Gd_2Ru_2O_7$ são observadas nas figuras 4.6, 4.7 e 4.8; para as quais os aumentos são de 30000, 10000 e 2500 vezes e os sinais SEI e BSE foram empregados sobre a superfície de fratura dos compostos. É interessante observar a microestrutura das amostras pois isto aponta para a qualidade dos métodos utilizados na produção das cerâmicas.

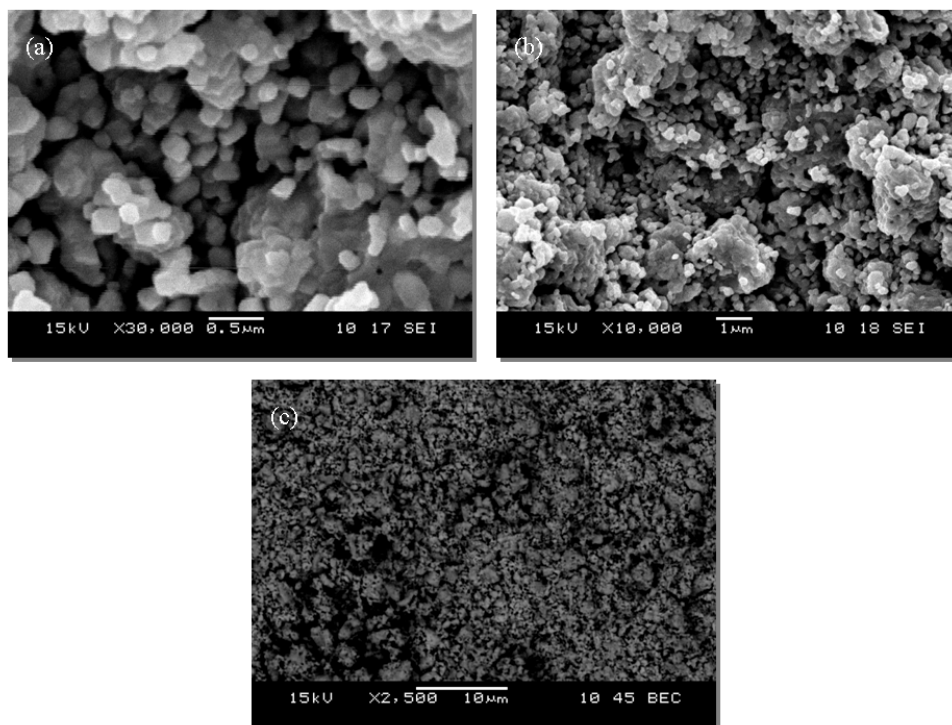


Figura 4.6 Microscopia da superfície de fratura da amostra $Gd_2Ru_2O_7$ produzida pelo 1° tratamento térmico: (a) Imagem utilizando sinal SEI com uma ampliação de 30000×; (b) Imagem utilizando sinal SEI com uma ampliação de 10000×; (c) Imagem utilizando sinal BSE com uma ampliação de 2500×.

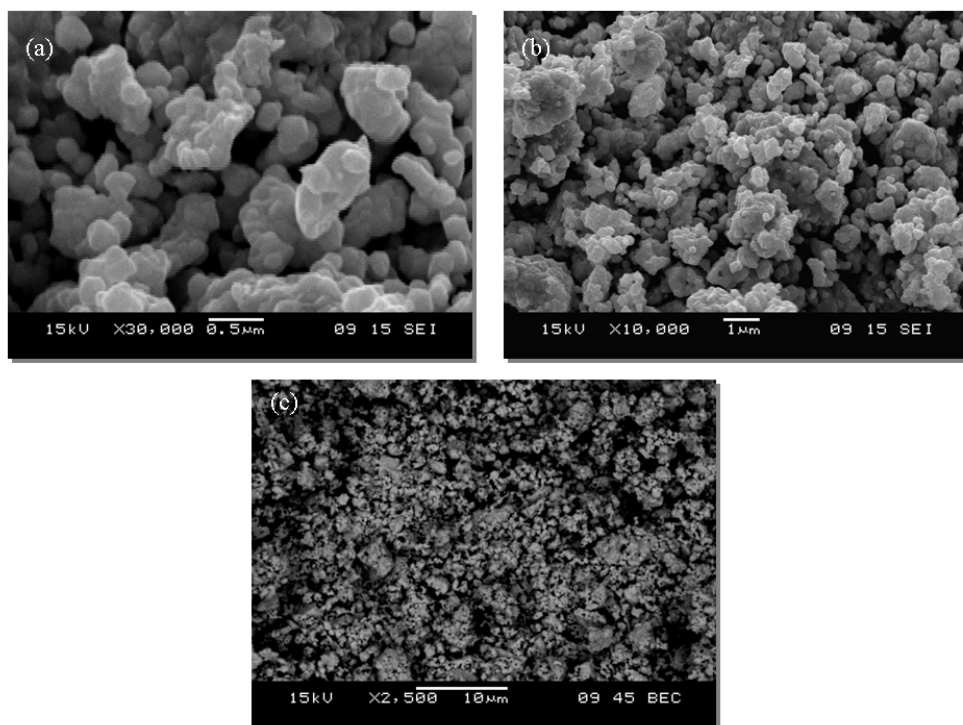


Figura 4.7 Microscopia da superfície de fratura da amostra $Gd_2Ru_2O_7$ produzida pelo 2º tratamento térmico: (a) Imagem utilizando sinal SEI com uma ampliação de 30000×; (b) Imagem utilizando sinal SEI com uma ampliação de 10000×; (c) Imagem utilizando sinal BSE com uma ampliação de 2500×.

Apesar dos diferentes tratamentos térmicos, as amostras apresentaram, de uma forma geral, morfologias semelhantes no que diz respeito à forma e tamanhos dos grãos, os quais variam de 0,1 a 0,3 μm (Fig. 4.6(a), 4.7(a) e 4.8(a)). Ainda é possível observar a formação de aglomerados na Figura 4.6(b) que ficam menos evidentes nas amostras produzidas pelos 2º e 3º tratamentos térmicos, tendo este último uma distribuição mais uniforme entre os grãos (ver Figura 4.8 (b)). Nenhum dos tratamentos forneceu amostras densificadas e sinterizadas, entretanto, o 3º tratamento térmico apresentou maior conectividade entre os grãos, sugerindo um início de sinterização. Para obtermos, de fato, amostras sinterizadas seria necessário submetê-las a uma temperatura por volta de 70% da temperatura de formação da fase (1100°C no nosso caso) por tempos longos. Podemos inferir que a adição de ácido na mistura dos óxidos colabora para uma maior rapidez no processo de difusão entre as partículas.

As micrografias com elétrons retro-espalhados visaram salientar alguma diferença química entre as regiões da amostra, entretanto não se nota consideráveis contrastes de cores entre os grãos em nenhum dos tratamentos, como exibido nas Figuras 4.6 (c), 4.7(c) e 4.8(c). A não observação da segunda fase nas micrografias dos tratamentos 1 e 2 é um indicativo da pouca

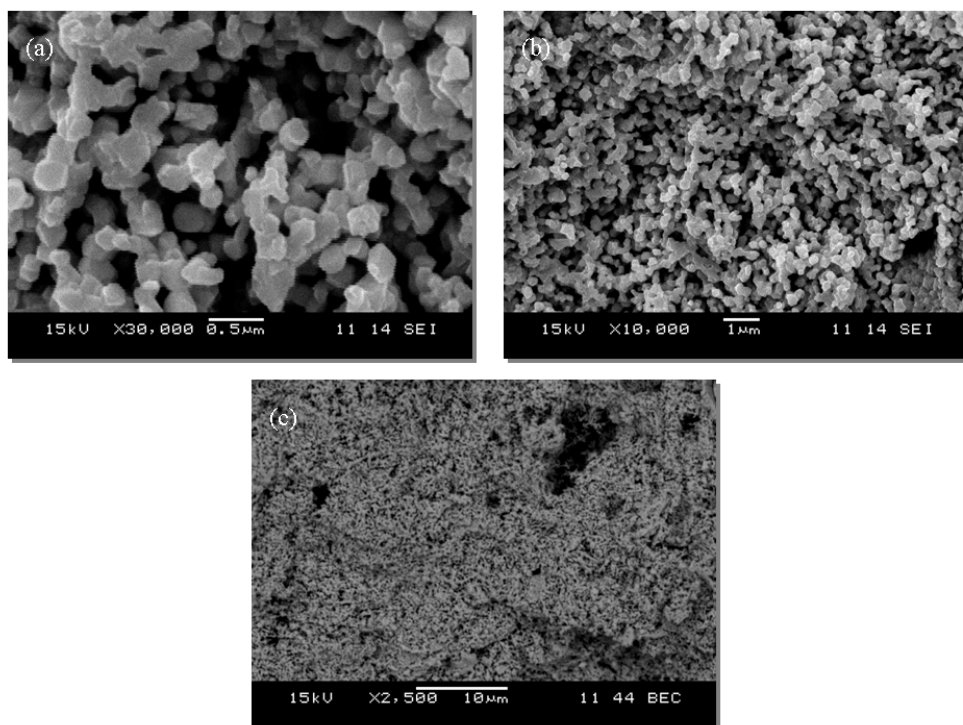


Figura 4.8 Microscopia da superfície de fratura da amostra $Gd_2Ru_2O_7$ produzida pelo 3º tratamento térmico: (a) Imagem utilizando sinal SEI com uma ampliação de 30000×; (b) Imagem utilizando sinal SEI com uma ampliação de 10000×; (c) Imagem utilizando sinal BEC com uma ampliação de 2500×.

quantidade deste composto nas amostras.

4.2 Sistemas Dopados

A introdução intencional de defeitos nas estruturas pode influenciar profundamente as características de alguns materiais. Na maioria dos casos tem-se por objetivo melhorar as propriedades mecânicas ou obter certas propriedades específicas. Neste trabalho estudamos a influência da dopagem do pirocloro $Gd_2Ru_2O_7$ nas propriedades magnéticas.

Se a adição de elementos numa estrutura se tornar parte integral da fase sólida, a fase resultante é chamada *solução sólida*, ou seja, o metal puro (solvente) dissolve o elemento adicionado (soluto). Numa solução sólida, a estrutura cristalina do material que atua como matriz é mantida e não formam-se novas estruturas. Nas soluções sólidas as impurezas (dopantes) podem ser do tipo intersticiais, em que os átomos de soluto se localizam nos interstícios existentes entre átomos do solvente, e substitucionais, onde os átomos do soluto substituem as posições atômicas ocupadas pelos átomos do metal solvente. Neste trabalho estudamos soluções sólidas

das substitucionais, onde o soluto (Y ou La) substitui o sítio do gadolínio na matriz. Para a formação de uma solução sólida substitucional é necessário que os componentes (solvente e soluto) apresentem (regra de Hume-Rothery [71]):

- Dimensões atômicas similares (diferença máxima de 15%);
- Valores próximos de eletronegatividade;
- Valência maior ou igual;
- Mesma estrutura cristalina (CCC, CFC ou HC).

Na tabela 4.2 estão discriminados os parâmetros dos elementos envolvidos na dopagem do pirocloro. As diferenças dos raios iônicos são de 4,2% para o Y e de 3,7% para o La . Podemos esperar então que ambos os elementos La e Y sejam solúveis no Gd .

	Gd	La	Y
Raio atômico	0,188 nm	0,195 nm	0,18 nm
Estrutura	Hexagonal	Hexagonal	Hexagonal
Eletronegatividade	1,20	1,1	1,22
Valência	+3	+3	+3

Tabela 4.2 Dados necessários para a formação de uma solução sólida aplicados à dopagem no sítio do Gd no composto $Gd_2Ru_2O_7$.

4.3 Formação do pirocloro $Gd_{2-x}La_xRu_2O_7$

4.3.1 Difratogramas de raios X e refinamento de Rietveld

O estudo da diluição magnética do pirocloro $Gd_2Ru_2O_7$ se deu inicialmente pela dopagem com o elemento La no sítio do Gd . Os processos de preparação das amostras dopadas seguiram os mesmos processos de obtenção da matriz. Assim, para a produção deste material, foram realizados os três tratamentos descritos na seção 3.1. Para cada tratamento foram feitas dopagens de 10%, isto é, foi estudado apenas o material $Gd_{1,8}La_{0,2}Ru_2O_7$.

A Figura 4.9 mostra o difratograma de raios X para a amostra em questão produzida pelo 1º tratamento térmico, onde são mostrados os planos de difração. Pode-se notar que, semelhantemente ao difratograma do $Gd_2Ru_2O_7$ (Fig. 4.1), há formação da segunda fase Gd_3RuO_7 , denominada δ na figura, além da presença do óxido de gadolínio, identificado pelo γ no difratograma. O refinamento de Rietveld foi realizado para esta amostra, o que indicou uma

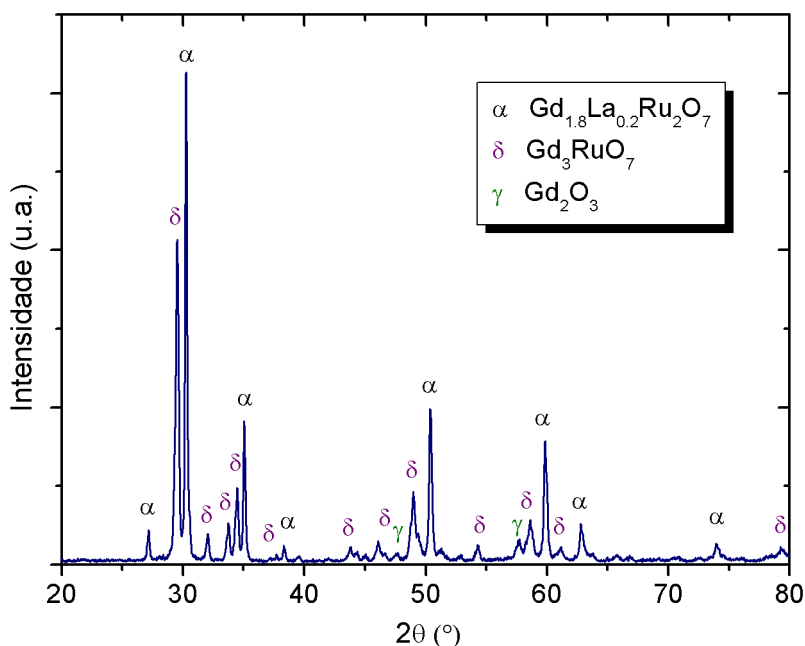


Figura 4.9 Difração de raios X da amostra $Gd_{1.8}La_{0.2}Ru_2O_7$ produzida pelo 1° tratamento térmico, indicando os picos pertencentes às fases Gd_3RuO_7 e Gd_2O_3 .

quantidade de aproximadamente 40% da fase δ presente no sistema. Novamente a presença de óxido não reagido sugere que está havendo alguma perda de RuO_2 no composto devido à temperatura utilizada ($1150^\circ C$) que está próxima à temperatura de fusão do óxido de rutênio.

O 2° tratamento térmico apresentou uma significativa melhora quanto à ausência de Gd_2O_3 e diminuição da segunda fase Gd_3RuO_7 . Isto é mostrado no difratograma da Figura 4.10, onde a letra grega δ representa os picos característicos da segunda fase. Refinamento de Rietveld foi realizado nas amostras produzidas por este segundo tratamento com a finalidade de quantificar a presença do Gd_3RuO_7 (Fig. 4.11). A tabela 4.3 mostra os parâmetros do refinamento realizado para este material; esta análise indicou que a fase Gd_3RuO_7 está presente numa quantidade de 11% do material, evidenciando uma melhora entre este tratamento e o anterior quanto à diminuição da fase secundária. Em relação à Figura 4.2, referente ao difratograma do $Gd_2Ru_2O_7$ sob o mesmo tratamento, notamos uma presença maior da impureza. Não é formada nenhuma fase secundária envolvendo o elemento La , indicando que este está sendo solúvel na estrutura.

$Gd_{1.8}La_{0.2}Ru_2O_7$	R_p (%)	R_{wp} (%)	χ^2	R_F^2 (%)
2° Tratamento	8,62	12,47	1,540	4,04

Tabela 4.3 Indicadores da qualidade do Refinamento de Rietveld para a amostra $Gd_{1.8}La_{0.2}Ru_2O_7$ produzida pelo 2° tratamento térmico.

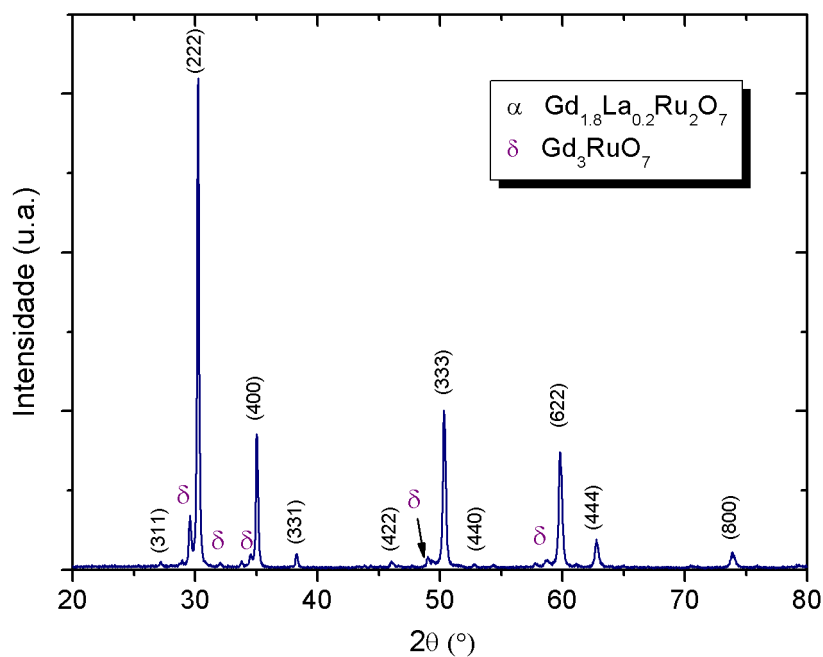


Figura 4.10 Difração de raios X da amostra $Gd_{1.8}La_{0.2}Ru_2O_7$ produzida pelo 2º tratamento térmico, indicando os picos pertencentes à fase Gd_3RuO_7 .

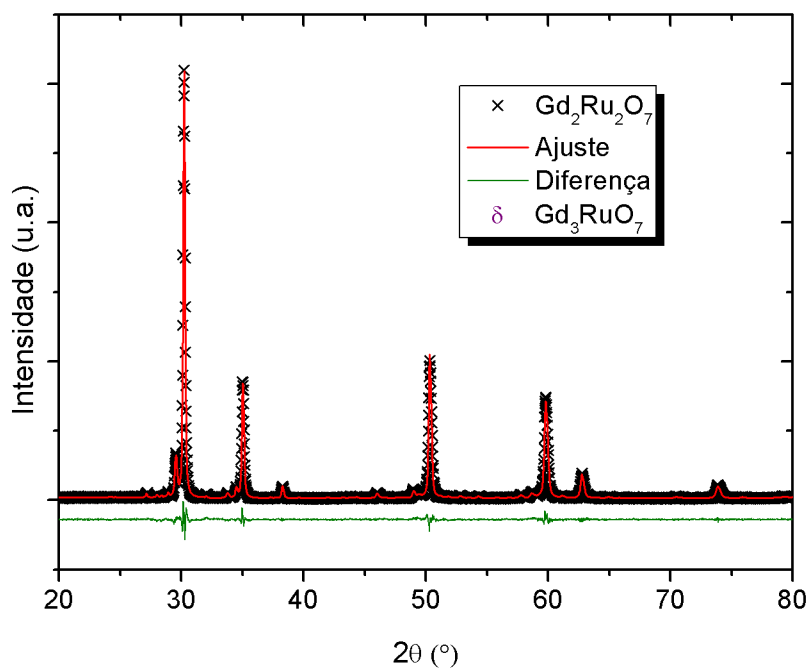


Figura 4.11 Refinamento de Rietveld da amostra $Gd_{1.8}La_{0.2}Ru_2O_7$ produzida pelo 2º tratamento térmico. O símbolo $\times$ representa os dados experimentais, a linha vermelha representa o ajuste teórico e a linha verde a diferença entre eles.

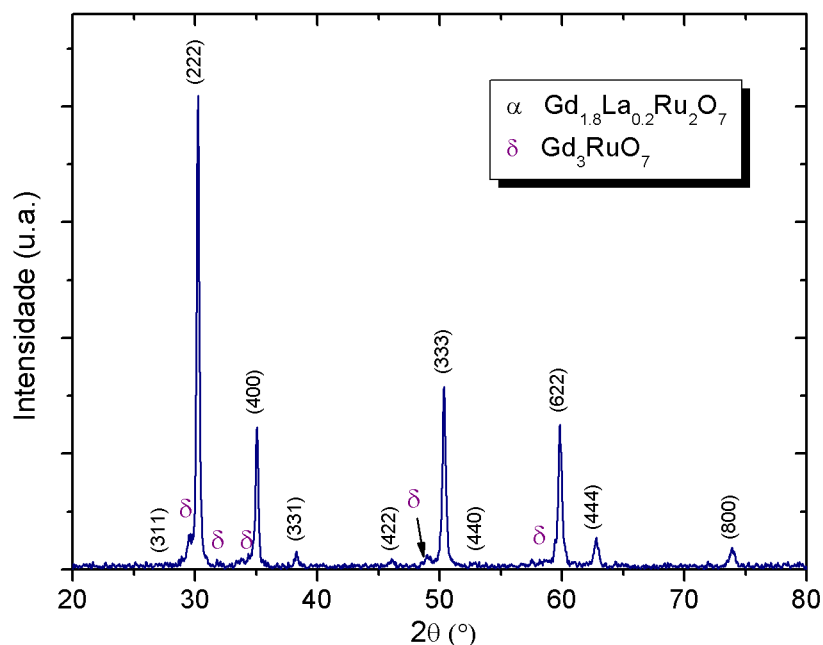


Figura 4.12 Difração de raios X da amostra $Gd_{1.8}La_{0.2}Ru_2O_7$ produzida pelo 3º tratamento térmico.

A Figura 4.12 apresenta o difratograma de raios X para a amostra $Gd_{1.8}La_{0.2}Ru_2O_7$ sintetizada pelo 3º tratamento térmico. Note que, diferente da fase $Gd_2Ru_2O_7$ visto na Figura 4.4, ainda há formação do composto Gd_3RuO_7 . Outros tratamentos térmicos foram realizados nesta amostra afim de diminuir a fase secundária. A Figura 4.13 mostra os difratogramas do tratamento a $1100^\circ C$ e mais dois tratamentos de $850^\circ C$ por $24 h$, nos quais a amostra foi submetida. Note que, à medida que aumentamos o tempo de tratamento térmico, o pico referente à fase secundária não se altera. O sucesso do 3º tratamento térmico para obtenção de uma amostra monofásica para a matriz $Gd_2Ru_2O_7$ e não para a dopagem com La deve-se ao fato de que o óxido de lantânio (La_2O_3) reage com o ácido nítrico, enquanto que os óxidos de gadolínio e de rutênio são solúveis neste meio. Dessa forma, a temperatura utilizada ($1100^\circ C$) ultrapassa a temperatura de ebulição do nitrato de lantânio, que possivelmente é sintetizado pela reação com o ácido nítrico no processo de homogeneização, contribuindo para a formação do Gd_3RuO_7 .

Definida uma rota de tratamento térmico ótima para obtenção da estrutura pirocloro, fez-se necessário a troca do dopante por um material que fosse solúvel em ácido nítrico e atendesse à característica de não possuir momento magnético. Dessa forma, a continuação do estudo foi realizada com o elemento Y .

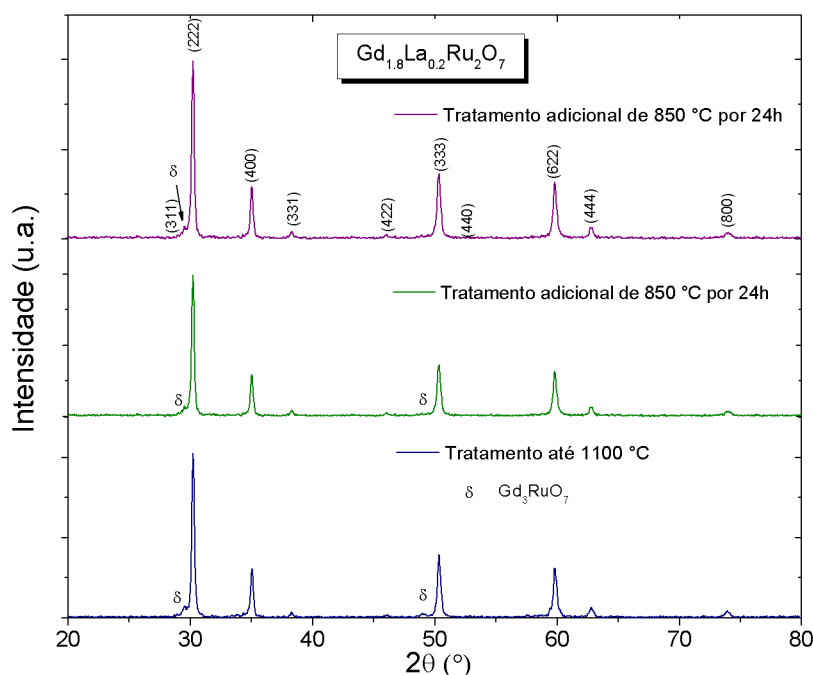


Figura 4.13 Difratomogramas de raios X da amostra $Gd_{1.8}La_{0.2}Ru_2O_7$ produzida por tratamentos adicionais (tendo como base o 3º tratamento térmico) realizados para a diminuição da fase secundária Gd_3RuO_7 .

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura as amostras de $Gd_{1.8}La_{0.2}Ru_2O_7$ produzidas pelos 1º e 2º tratamentos térmicos. As Figuras 4.14 e 4.15 apresentam estas imagens com uma ampliação de 30000 e 10000 vezes com sinal SEI.

Observa-se que na Figura 4.14, as partículas se dispõem em aglomerados formando placas de variados tamanhos, que vão desde 0,1 μm à 1,5 μm . Não há formação de grãos arredondados e, de forma geral, a estrutura se apresenta muito heterogênea, diferente do que é observado para o composto $Gd_2Ru_2O_7$ tratado sob as mesmas condições (Fig. 4.6).

Há, também, grande contraste desta microestrutura com a apresentada pela Figura 4.15, que corresponde a amostra $Gd_{1.8}La_{0.2}Ru_2O_7$ tratada pelo 2º tratamento térmico. Este tratamento forneceu uma amostra mais homogênea; formada por grãos bem definidos, com tamanho de grãos variando de 0,1 a 1 μm . É possível observar algumas regiões com formação de pescoços entre os grãos, além de pouca formação de poros, evidenciando um início de sinterização neste composto. Estas características eram esperadas devido ao tempo prolongado do tratamento, entretanto elas não são claramente observadas na amostra $Gd_2Ru_2O_7$ de mesmo tratamento que foi apresentada na Figura 4.7. Observamos então que a dopagem levou a diferenças na

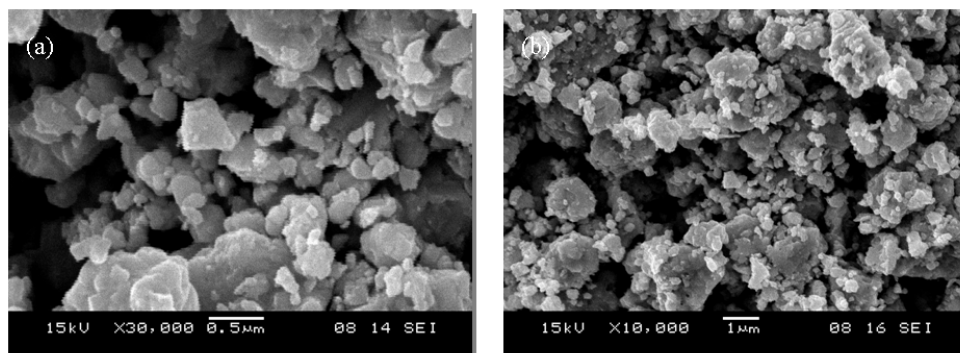


Figura 4.14 Microscopia da superfície de fratura da amostra $Gd_{1,8}La_{0,2}Ru_2O_7$ produzida pelo 1º tratamento térmico: (a) Imagem utilizando sinal SEI com uma ampliação de 30000×; (b) Imagem utilizando sinal SEI com uma ampliação de 10000×.

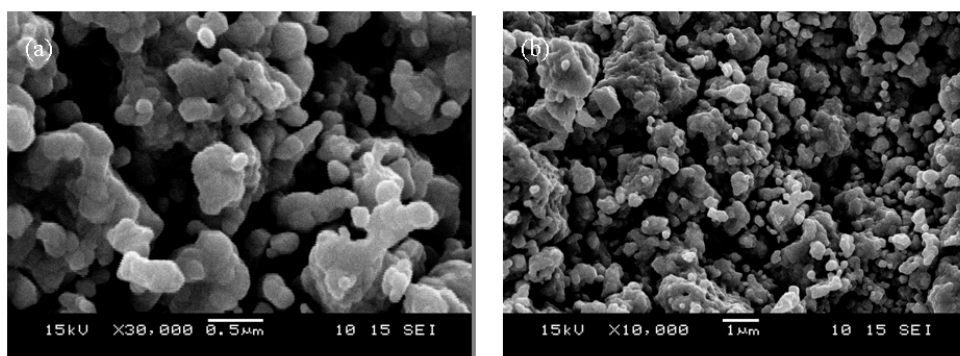


Figura 4.15 Microscopia da superfície de fratura da amostra $Gd_{1,8}La_{0,2}Ru_2O_7$ produzida pelo 2º tratamento térmico: (a) Imagem utilizando sinal SEI com uma ampliação de 30000×; (b) Imagem utilizando sinal SEI com uma ampliação de 10000×.

microestrutura do composto, ainda que não houve um padrão entre elas, sendo necessário um estudo microestrutural minucioso para podermos identificá-las claramente.

4.4 Formação do pirocloro $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$

4.4.1 Difratogramas de raios X e refinamento de Rietveld

As amostras dopadas com Y foram produzidas nas proporções de $x = 0,1; 0,2; 1,0$ e $2,0$, utilizando o 3º tratamento térmico, descrito por Taira *et al.* [64]. A Figura 4.16 mostra os difratogramas de raios X para os compostos dopados. Podemos observar que os materiais cristalizam num sistema cúbico de face centrada com grupo espacial $Fd-3m$, formando soluções sólidas. Os refinamentos de Rietveld para os compostos são apresentados nas Figuras 4.17 a 4.20.

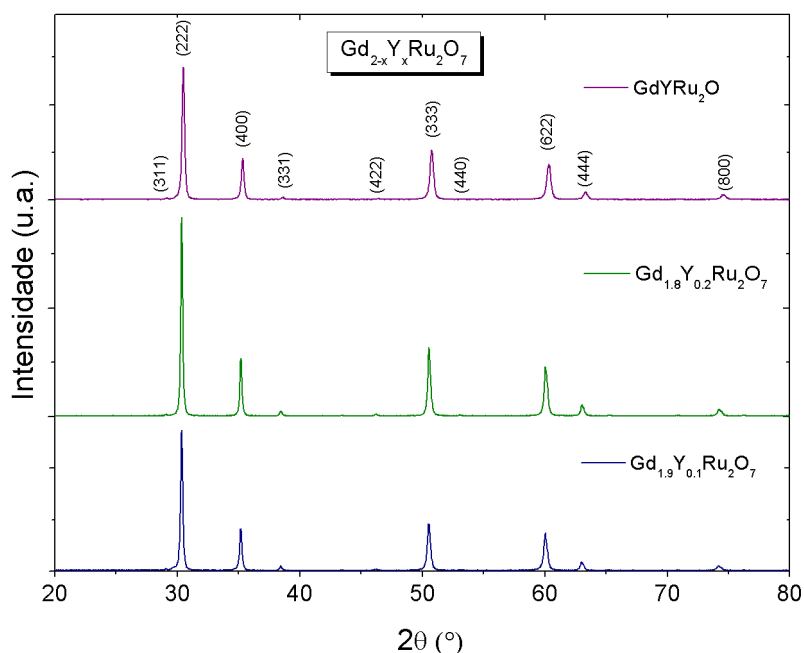


Figura 4.16 Difratomogramas de raios X das amostras $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$ com $x = 0, 1; 0,2$ e $1,0$ produzidas pelo 3° tratamento térmico.

ras de 4.17 a 4.19, onde os dados experimentais são representados por $\times$, o ajuste teórico é representado pela linha vermelha e a linha verde indica a diferença entre o ajuste e os dados experimentais.

Observe que, semelhante à estrutura do $Gd_2Ru_2O_7$ (Fig. 4.5), os difratogramas apresentaram ausência da segunda fase com exceção das dopagens com $x = 0, 1$ e $1,0$. A quantidade do composto Gd_3RuO_7 presente nestas dopagens foi identificada no refinamento de Rietveld, sendo de 3,8% para a amostra $Gd_{1,9}Y_{0,1}Ru_2O_7$ e de 4,7% para o composto $GdYRu_2O_7$, podendo ser desprezada qualquer influência dessa fase, nas propriedades magnéticas, devido a sua pouca quantidade. Tais características mostram que o método utilizado foi bastante eficiente na obtenção dos materiais pirocloros.

O material $Y_2Ru_2O_7$ já é muito estudado na literatura, entretanto não é reportada produção deste composto pelo tratamento utilizado neste trabalho, o qual utiliza ácido nítrico para a homogeneização dos pós. As Figuras 4.20 e 4.21 apresentam o difratograma de raios X e o refinamento de Rietveld para esta amostra, respectivamente. Observe que o método de preparação usado forneceu amostras monofásicas e, semelhante aos compostos produzidos pelo 3° tratamento térmico, o difratograma indica a formação de uma estrutura cfc.

A tabela 4.4 reúne os parâmetros indicativos de um bom refinamento de Rietveld para a matriz, os materiais dopados com Y e o $Y_2Ru_2O_7$, para efeito de comparação. Note que o fator

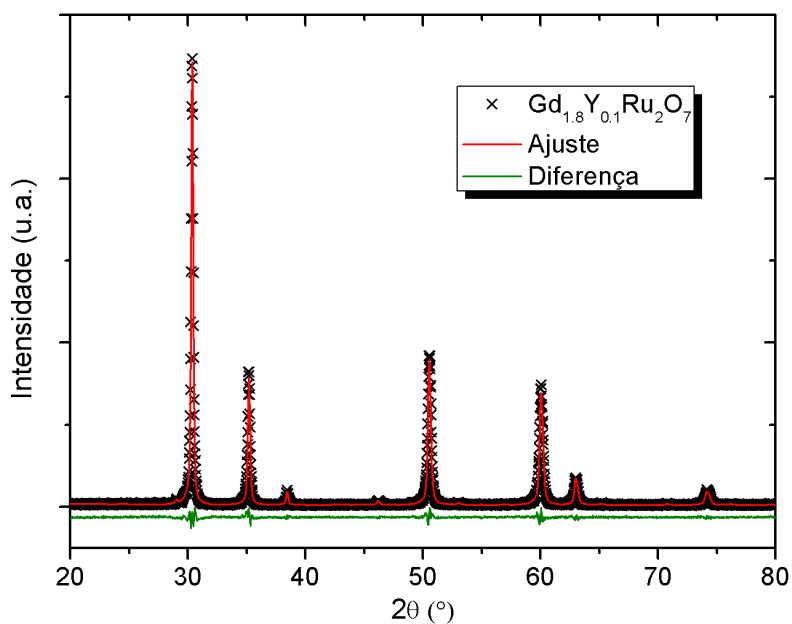


Figura 4.17 Refinamento *de Rietveld* da amostra $Gd_{1.8}Y_{0.1}Ru_2O_7$ produzida pelo 3º tratamento térmico. O símbolo $\times$ representa os dados experimentais, a linha vermelha representa o ajuste teórico e a linha verde a diferença entre eles.

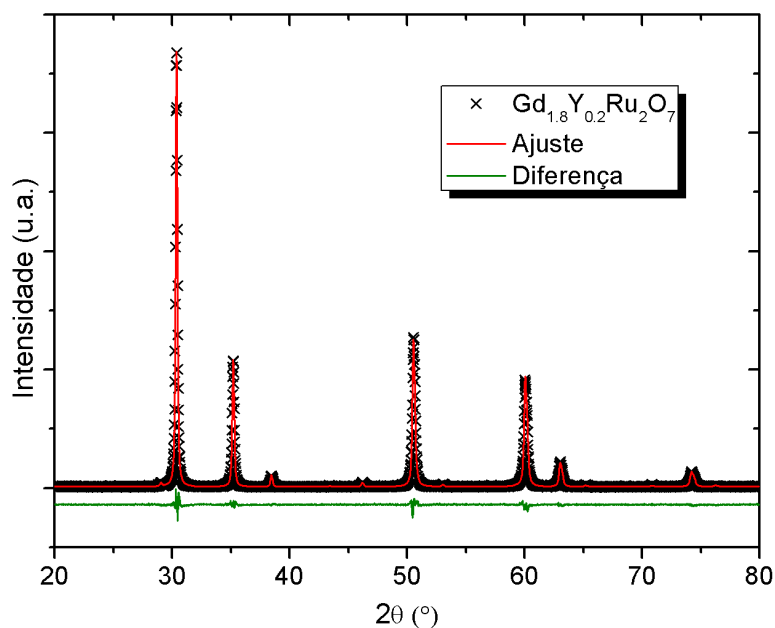


Figura 4.18 Refinamento *de Rietveld* da amostra $Gd_{1.8}Y_{0.2}Ru_2O_7$ produzida pelo 3º tratamento térmico. O símbolo $\times$ representa os dados experimentais, a linha vermelha representa o ajuste teórico e a linha verde a diferença entre eles.

qualidade do ajuste (χ^2) está em torno de 1,5 para todos os compostos, o que é esperado de um

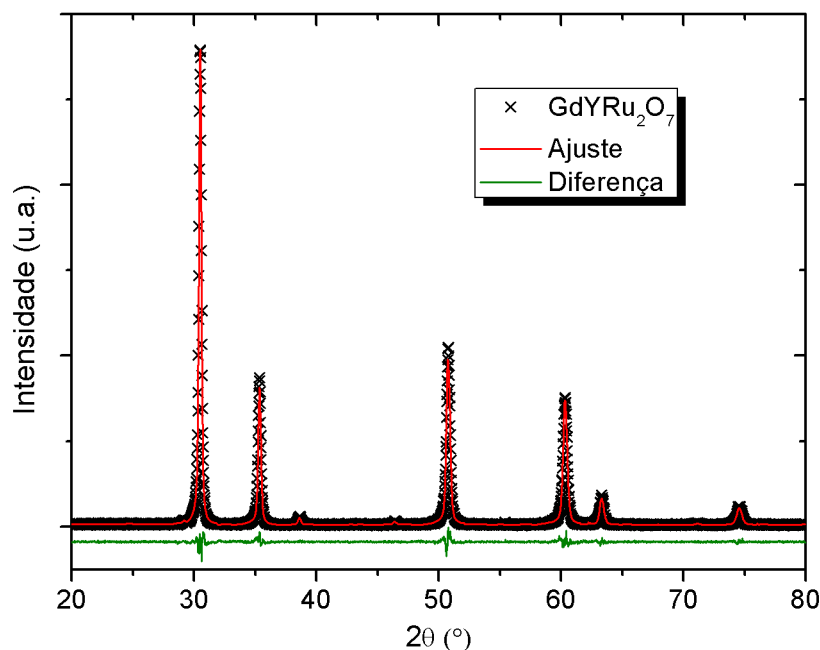


Figura 4.19 Refinamento de Rietveld da amostra $GdYRu_2O_7$ produzida pelo 3º tratamento térmico. O símbolo $\times$ representa os dados experimentais, a linha vermelha representa o ajuste teórico e a linha verde a diferença entre eles.

bom refinamento.

Além de informações a respeito da formação da fase pirocloro e a quantidade de impurezas presentes nas amostras, podemos extrair do refinamento de Rietveld os parâmetros de rede a dos diversos materiais estudados. Esses valores também estão reunidos na tabela 4.4. Os valores de a reportados na literatura são $a = 10,2357 \text{ \AA}$ para o $Gd_2Ru_2O_7$ e $a = 10,12825 \text{ \AA}$ para o $Y_2Ru_2O_7$, bastante próximos dos valores obtidos em nossas amostras.

Há uma diminuição monotônica do parâmetro a à medida que a proporção de Y aumenta na estrutura. Isto é esperado uma vez que na formação de uma solução sólida haverá uma contração ou expansão da célula unitária devido à mudança na composição.

	R_p (%)	R_{wp} (%)	χ^2	R_F^2 (%)	a (Å)
$Gd_2Ru_2O_7$	11,52	17,25	1,397	5,01	10,247
$Gd_{1,9}Y_{0,1}Ru_2O_7$	8,67	12,75	1,469	4,74	10,243
$Gd_{1,8}Y_{0,2}Ru_2O_7$	7,88	12,32	1,463	3,08	10,236
$GdYRu_2O_7$	8,02	12,27	1,498	4,77	10,204
$Y_2Ru_2O_7$	8,10	12,29	1,811	2,50	10,152

Tabela 4.4 Indicadores da qualidade do Refinamento de Rietveld e parâmetros de rede obtidos para as amostras $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$ com $x = 0,0; 0,1; 0,2; 1,0$ e $2,0$.

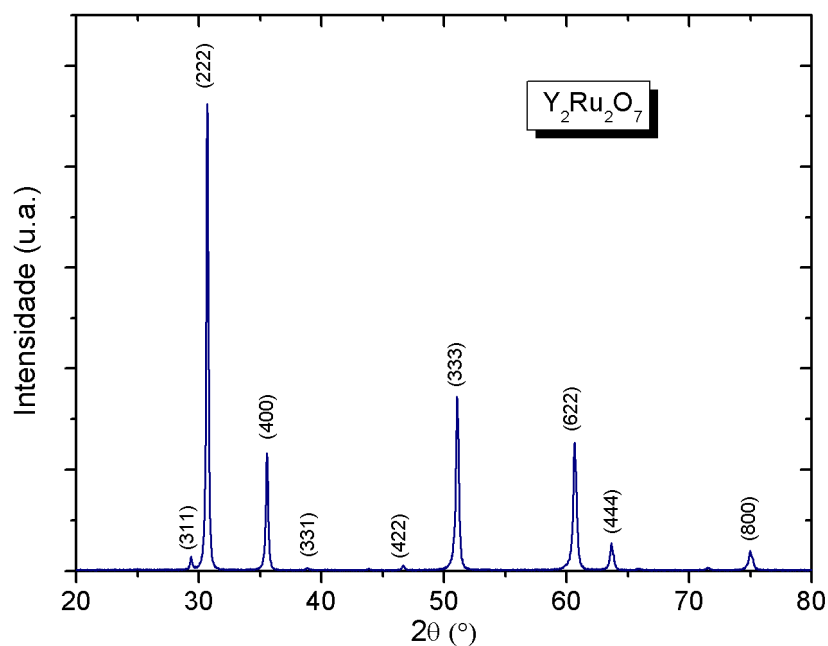


Figura 4.20 Difratoograma de raios X da amostra $Y_2Ru_2O_7$ produzida pelo 3º tratamento térmico.

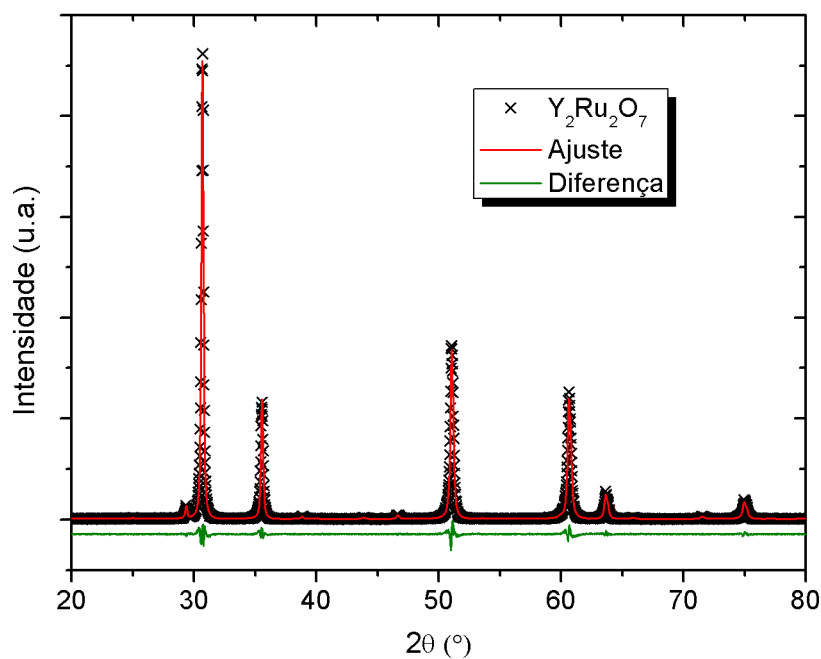


Figura 4.21 Refinamento de Rietveld da amostra $Y_2Ru_2O_7$ produzida pelo 3º tratamento térmico. O símbolo $\times$ representa os dados experimentais, a linha vermelha representa o ajuste teórico e a linha verde a diferença entre eles.

Os valores dos parâmetros de rede foram plotados num gráfico em função da concentração de ítrio (Fig. 4.22), mostrando uma dependência linear entre eles. Podemos relacionar este

resultado com a Lei de Vegard, a qual estabelece que a variação nos parâmetros de rede da célula unitária com a composição é linear se esta é governada somente pelos tamanhos dos átomos ou íons ativos. Os valores dos raios iônicos do Gd^{3+} e Y^{3+} são compilados na referência [13], cujos valores são, respectivamente, 1,053 Å e 1,019 Å. Note que o raio iônico do ítrio é menor que o do gadolínio, justificando a contração do parâmetro de rede com o aumento do teor do dopante.

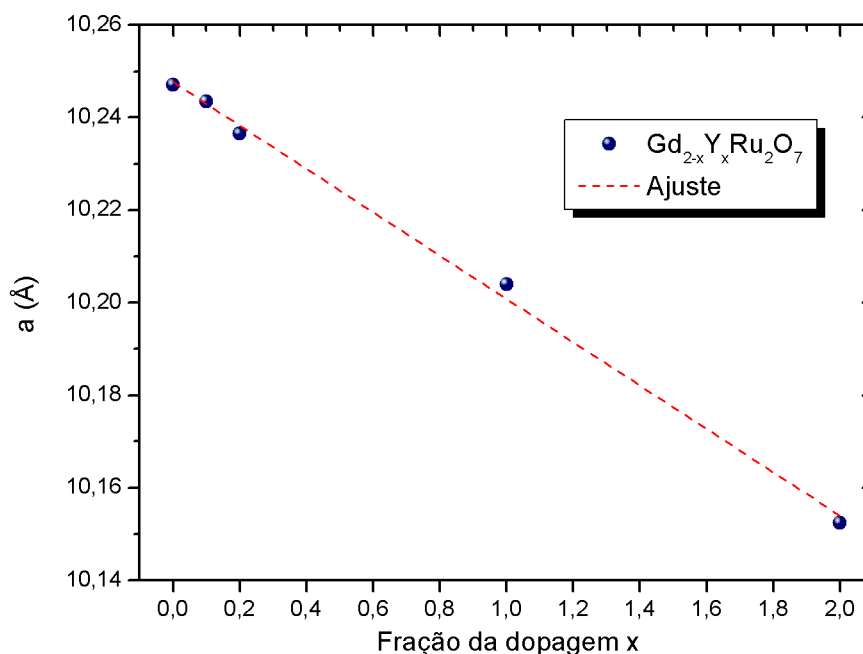


Figura 4.22 Parâmetro de rede em função da concentração de Y na estrutura $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$ com $x = 0,0; 0,1; 0,2; 1,0$ e $2,0$.

4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Imagens da morfologia das amostras dopadas foram obtidas através do MEV, por sinal SEI, e são apresentadas nas Figuras de 4.23 a 4.26. Note que não há diferenças significativas entre as micrografias e nenhuma variação morfológica com a dopagem.

De forma geral, as amostras possuem grãos com tamanhos variados dentro do intervalo 0,1 a 0,5 μm com formação de aglomerados. Em todas as amostras pode ser observada grande conectividade entre os grãos, entretanto sem formação de pescoços ou poros. Assim, para os compostos produzidos neste trabalho, houve formação da fase pirocloro, contudo não obtivemos amostras sinterizadas e densificadas. As imagens com sinal BSE foram omitidas deste trabalho, visto que todas as amostras apresentaram homogeneidade de fases, mesmo as amos-

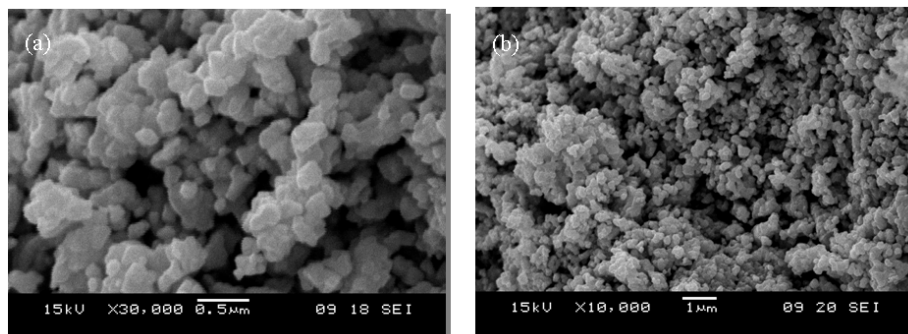


Figura 4.23 Microscopia da superfície de fratura da amostra $Gd_{1,9}Y_{0,1}Ru_2O_7$ produzida pelo 3° tratamento térmico: (a) Imagem utilizando sinal SEI com uma ampliação de 30000×; (b) Imagem utilizando sinal SEI com uma ampliação de 10000×.

tras que contêm a fase secundária Gd_3RuO_7 que está presente em pouca quantidade.

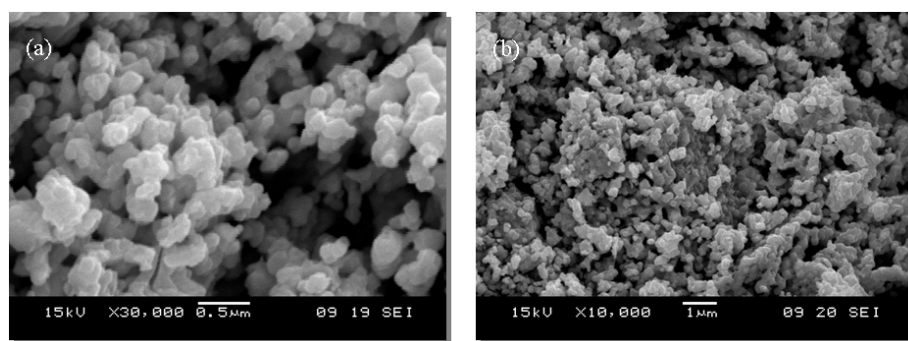


Figura 4.24 Microscopia da superfície de fratura da amostra $Gd_{1,8}Y_{0,2}Ru_2O_7$ produzida pelo 3° tratamento térmico: (a) Imagem utilizando sinal SEI com uma ampliação de 30000×; (b) Imagem utilizando sinal SEI com uma ampliação de 10000×.

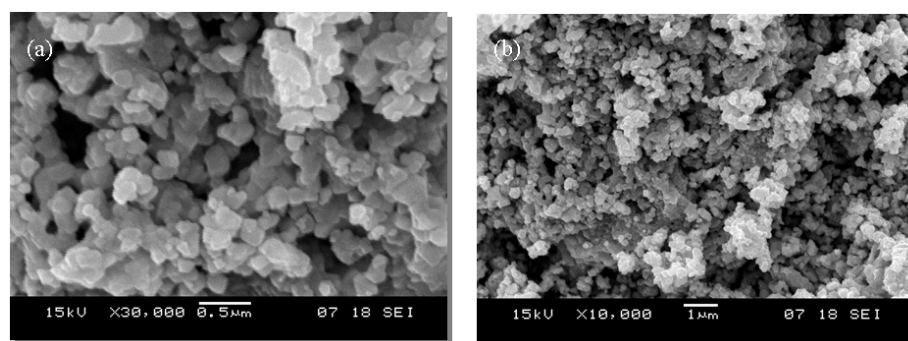


Figura 4.25 Microscopia da superfície de fratura da amostra $GdYRu_2O_7$ produzida pelo 3° tratamento térmico: (a) Imagem utilizando sinal SEI com uma ampliação de 30000×; (b) Imagem utilizando sinal SEI com uma ampliação de 10000×.

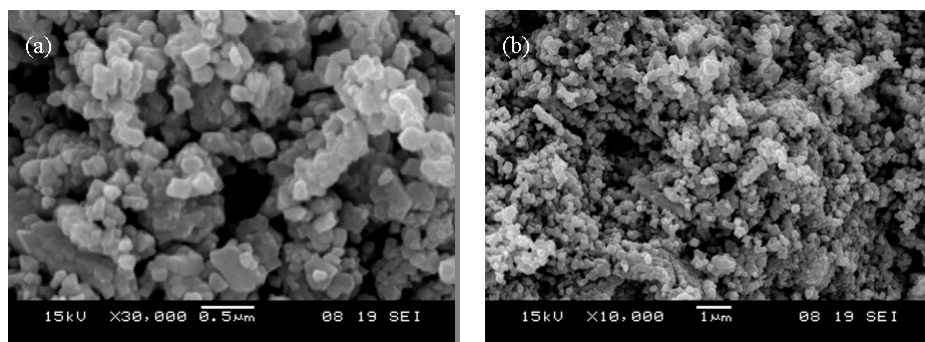


Figura 4.26 Microscopia da superfície de fratura da amostra $Y_2Ru_2O_7$ produzida pelo 3º tratamento térmico: (a) Imagem utilizando sinal SEI com uma ampliação de 30000×; (b) Imagem utilizando sinal SEI com uma ampliação de 10000×.

4.5 Formação do Gd_3RuO_7

4.5.1 Difratogramas de raios X e refinamento de Rietveld

Neste trabalho foi também produzido o material Gd_3RuO_7 a fim de estudar a influência deste composto nas propriedades magnéticas dos pirocloros. A síntese deste material está descrita na seção 3.1 e teve como base a referência [68].

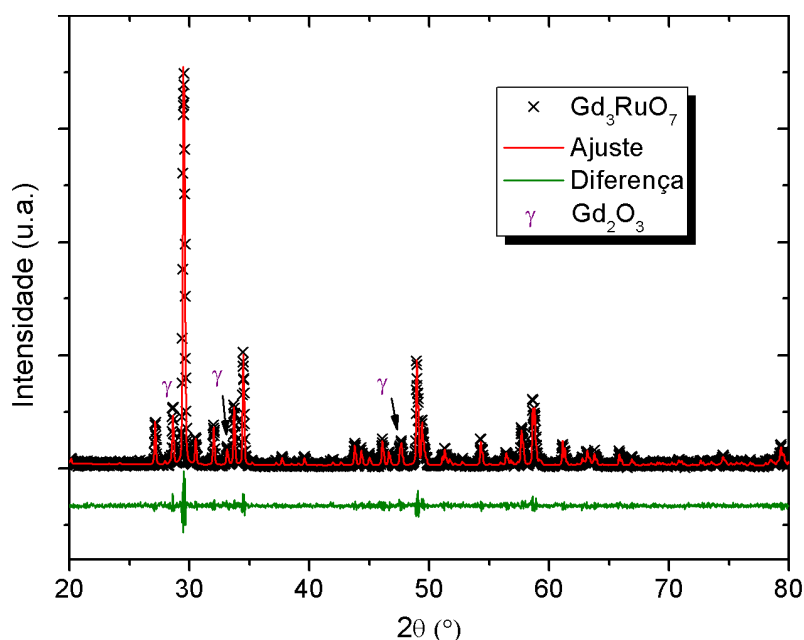


Figura 4.27 Refinamento de Rietveld da amostra Gd_3RuO_7 , indicando o excesso de Gd_2O_3 (γ). O símbolo $\times$ representa os dados experimentais, a linha vermelha representa o ajuste teórico e a linha verde a diferença entre eles.

A Figura 4.27 mostra o refinamento de Rietveld para tal amostra. Note que houve formação da fase Gd_3RuO_7 com excesso de Gd_2O_3 , indicado por γ na figura. O refinamento indicou 9,4% de quantidade de óxido não reagido e os parâmetros, confirmando a boa qualidade do ajuste, estão discriminados na tabela 4.5. O excesso de óxido de gadolínio deve-se a volatilização do RuO_2 devido à elevada temperatura de tratamento utilizada ($1200^\circ C$).

Gd_3RuO_7	R_p (%)	R_{wp} (%)	χ^2	R_F^2 (%)
$5 \times 1200^\circ C$ por 24h	13,68	18,31	1,374	7,62

Tabela 4.5 Indicadores da qualidade do Refinamento de Rietveld para a amostra Gd_3RuO_7 .

4.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 4.28 é exibida a microestrutura da amostra Gd_3RuO_7 por sinais SEI e BSE. Percebemos que, em relação aos compostos pirocloros, esta amostra apresentou um aumento no tamanho dos grãos e formação de pescoços entre eles, indicando um início de sinterização. É possível também perceber a formação de alguns poros neste sistema. Tais características decorrem do prolongado tempo de tratamento e elevação da temperatura de tratamento térmico.

Através do sinal de elétrons retro-espalhados almejávamos visualizar alguma diferença na composição química, uma vez que há Gd_2O_3 na estrutura, identificado pelo estudo de difração de raios X. Entretanto tal diferença não é observada, indicando que a quantidade do óxido ainda é pequena para uma análise microestrutural das fases.

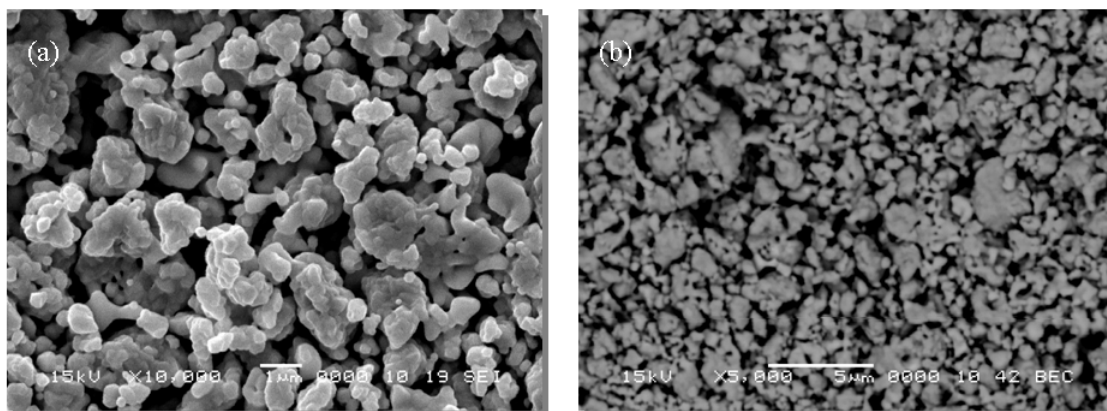


Figura 4.28 Microscopia da superfície de fratura da amostra Gd_3RuO_7 : (a) Imagem utilizando sinal SEI com uma ampliação de 10000 $\times$; (b) Imagem utilizando sinal BSE com uma ampliação de 5000 $\times$.

Caracterização Magnética

Neste capítulo são apresentados os resultados das medidas magnéticas *dc* realizadas nas amostras estudadas. As medidas foram realizadas sob as sequências ZFC e FC com as amostras em forma de pó, utilizando os campos 1000 *Oe* e 50 *Oe*. Inicialmente, é realizada uma breve exposição dos aspectos teóricos para o cálculo dos momentos magnéticos das amostras. Abordamos, então, os resultados do pirocloro $Gd_2Ru_2O_7$ produzido pelo 2º tratamento térmico, analisando a influência da segunda fase Gd_3RuO_7 . Em seguida mostramos as medidas das amostras produzidas pelo 3º tratamento térmico, a saber a série $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$ com $x = 0,0; 0,1; 0,2; 1,0$ e $2,0$; onde é possível observar a diluição magnética do pirocloro $Gd_2Ru_2O_7$.

5.1 Cálculo dos momentos magnéticos

Os momentos magnéticos teóricos das amostras ($Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$) são obtidos pela soma vetorial dos momentos individuais de cada átomo, isto é:

$$\mu_{ef} = \sqrt{(2-x)\mu_{Gd}^2 + 2\mu_{Ru}^2} \mu_B, \quad (5.1)$$

onde o momento de cada átomo é dado, em geral, pela equação 2.4, com os valores de **S** e **L** para o íon Gd^{3+} dados pela regra de Hund. Entretanto, o efeito de átomos vizinhos pode levar a diferentes contribuições para os íons que possuem os orbitais 3d parcialmente preenchidos, como é o caso do íon Ru^{4+} de configuração $[Xe] 3p^6 3d^4$.

- *Efeito do Campo Cristalino*

Quando um átomo de um metal de transição está localizado em um cristal, os elétrons da camada 3d estão diretamente expostos ao campo elétrico produzido pelos íons vizinhos, que é conhecido como *campo cristalino* [71]. Num arranjo octaédrico, os átomos se posicionam de forma que o metal está localizado no centro e os ligantes nos seis vértices do octaedro; este

é o caso das amostras de estrutura pirocloro estudadas, onde o centro do octaedro é ocupado pelo íon Ru^{+4} e os ligantes são os íons oxigênio. Nesta simetria, os orbitais e_g ($d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}) se situam ao longo dos eixos x , y e z ; enquanto que os orbitais t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} e d_{yz}) se situam entre os eixos do sistema de coordenadas. Logo, pode-se inferir que a aproximação dos seis ligantes, segundo as direções positivas e negativas dos eixos, aumentará muito mais a energia dos orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} em relação à energia dos orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} . Portanto, sob a influência do campo cristalino, haverá o desdobramento dos orbitais d em dois grupos de energias distintas: orbitais e_g , de maior energia, e orbitais t_{2g} , de menor energia.

De acordo com a teoria do campo cristalino, pela formação do complexo octaédrico, deve haver uma redistribuição dos elétrons no metal, que dependerá da natureza química dos ligantes, ou seja, da força do campo exercido pelos ligantes no complexo. Em geral, ligantes de campo forte forçam o emparelhamento dos elétrons nos orbitais $3d$ do metal (configuração de spin baixo) e ligantes de campo fraco permitem que os elétrons $3d$ do metal fiquem desemparelhados (configuração de spin alto). A Figura 5.1 mostra as possíveis configurações, spin alto ou baixo, para a configuração eletrônica d^4 do rutênio. Observe que a configuração de spin alto ou baixo está relacionada com o gap (Δ) de energia entre os níveis e_g e t_{2g} ; um alto valor de Δ corresponde a baixo spin e um pequeno valor de Δ à alto spin. Na simetria octaédrica dos pirocloros, o rutênio é encontrado na configuração de baixo spin.

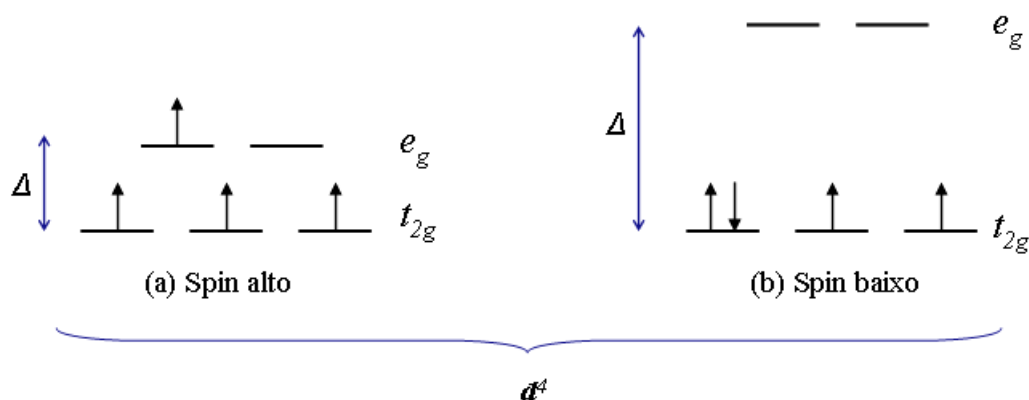


Figura 5.1 Possíveis configurações de spins para o rutênio (d^4): (a) Configuração de spin alto; (b) Configuração de spin baixo.

Uma consequência do campo cristalino nos materiais é o *quenching do momento angular orbital*. O campo cristalino possui a simetria do cristal envolvido. Assim, as órbitas dos elétrons em um átomo isolado podem ser circulares, mas quando esse átomo faz parte de um cristal cúbico, as órbitas podem tornar-se alongadas ao longo de três eixos perpendiculares, por causa do campo elétrico criado pelos átomos vizinhos localizados nesses eixos. Assim, as órbitas

íon	Configuração Eletrônica	L	S	J	$\mu_{ef}(\mu_B)$
Gd^{3+}	$[Xe] 4f^7$	0	7/2	7/2	7,94
Y^{3+}	$[Kr]$	0	0	0	0
Ru^{4+}	$[Kr] 4d^4$	0	1	1	2,83
Ru^{5+}	$[Kr] 4d^3$	0	1/2	1/2	3,87

Tabela 5.1 Valores calculados de S , L e J para os íons utilizados na estrutura. Os valores são obtidos da expressão $\mu_{ef} = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B$.

estão fortemente "acopladas" à rede cristalina. Os spins, por outro lado, estão apenas fracamente acoplados às órbitas. Assim, quando um campo magnético é aplicado ao longo de uma direção arbitrária no cristal, o forte acoplamento rede-órbita, muitas vezes, impede as órbitas, e seus momentos magnéticos orbitais associados, de voltar-se à direção do campo, enquanto que os spins estão livres para girar por causa do fraco acoplamento spin-órbita. O resultado é que apenas os spins contribuem para o processo de magnetização e, portanto, para o momento magnético resultante do material, $\mathbf{J} = \mathbf{S}$ [2]. A tabela 5.1 reúne os valores de $\mathbf{L}$, $\mathbf{S}$, $\mathbf{J}$ e μ_{ef} para os elementos Gd , Y e Ru .

5.2 Influência do Gd_3RuO_7

- $Gd_2Ru_2O_7$ produzido pelo 2º tratamento térmico

As Figuras 5.2 e 5.3 mostram as curvas de susceptibilidade dc em função da temperatura para o composto $Gd_2Ru_2O_7$, em campos aplicados de 100 e 1000 Oe , respectivamente. Observa-se um comportamento paramagnético, em ambos os campos, no intervalo de 35 a 300 K , o qual foi bem ajustado à lei de Curie-Weiss (equação 2.2); ver detalhe da Figura 5.3, onde é apresentado o gráfico $\chi^{-1} \times T$.

As intensidades das constantes de Curie (C) e de Weiss (θ) obtidas da curva experimental foram, respectivamente, 17,81 $emu K Oe^{-1} mol^{-1}$ e $-10,92 K$. Tais características estão em acordo com resultados reportados nas referências [64] e [66], inclusive o indício de interação antiferromagnética apontado pelo $\theta < 0$.

Observe que, a partir de aproximadamente 16 K , há uma irreversibilidade entre as curvas ZFC e FC para o campo $H = 100 Oe$, o que não é observado na medida realizada em alto campo (Fig. 5.3). As curvas, em ambos os campos aplicados, apresentam uma transição magnética na temperatura de aproximadamente 10 K . Nos estudos que envolvem o $Gd_2Ru_2O_7$ [64, 66], não é observada esta diferença entre as curvas FC e ZFC, é provável então que haja uma influência

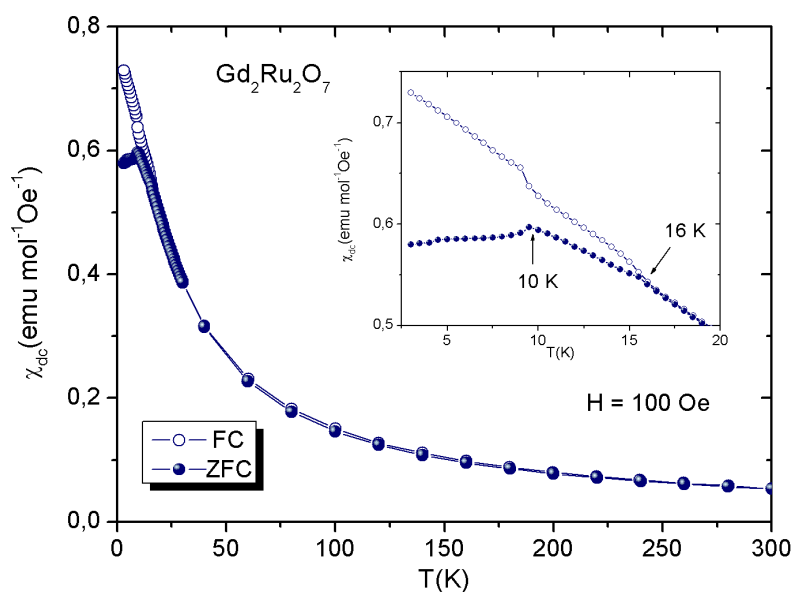


Figura 5.2 Curva de susceptibilidade dc FC e ZFC em função da temperatura num campo aplicado de 100 Oe para o composto $Gd_2Ru_2O_7$ produzido pelo 2º tratamento térmico. No detalhe está a ampliação do gráfico no intervalo de 3 – 20 K.

da segunda fase na resposta magnética das Figuras 5.2 e 5.3; isto nos levou à investigação do comportamento magnético do composto Gd_3RuO_7 .

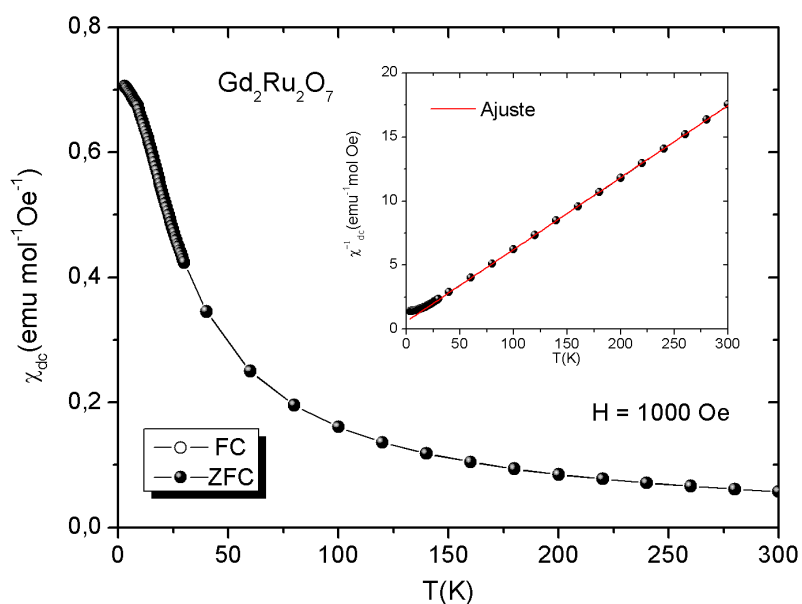


Figura 5.3 Curva de susceptibilidade dc FC e ZFC em função da temperatura num campo aplicado de 1000 Oe para o composto $Gd_2Ru_2O_7$ produzido pelo 2º tratamento térmico. No detalhe está a curva do inverso da susceptibilidade dc ZFC em função da temperatura. A linha contínua representa o ajuste à Lei de Curie-Weiss.

- Gd_3RuO_7

A Figura 5.4 reporta o comportamento de χ_{dc} em função da temperatura sob um campo magnético aplicado de magnitude 1000 Oe para a amostra Gd_3RuO_7 . O comportamento paramagnético da estrutura se estende desde a temperatura ambiente à temperatura $\sim 16\text{ K}$, de onde acontece o desvio da lei de Curie-Weiss. Obtivemos, do ajuste da curva experimental, os valores de $C = 25,65\text{ emu K Oe}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ e $\theta = -6,95\text{ K}$, ambos muito próximos do que é relatado por Bontchev *et al.* [80]. A partir de tais constantes, pode-se obter o valor do momento experimental do composto, $14,33\mu_B$, que está próximo do momento calculado, $14,28\mu_B$. Coerentemente com o $Gd_2Ru_2O_7$, a interação entre os íons no Gd_3RuO_7 também se mostrou antiferromagnética, entretanto o valor do momento efetivo é maior nesta estrutura do que no pirocloro ($11,92\mu_B$), primeiramente devido à maior quantidade do elemento Gd presente na estrutura e, adicionalmente, há maior contribuição do rutênio devido ao seu estado de oxidação, que neste caso é $+5$, levando a um maior valor do momento angular de alto spin ($S = 3/2$).

Observe que, em baixas temperaturas, as curvas FC e ZFC se diferenciam abaixo de $\sim 16\text{ K}$ e mais pronunciadamente em $\sim 10\text{ K}$, temperaturas nas quais são observadas também transições magnéticas. Estes resultados são uma reprodução do que é observado em [80] e [68] para a amostra Gd_3RuO_7 . Nos referidos estudos, a transição em $\sim 16\text{ K}$ é devido ao ordenamento antiferromagnético entre os momentos magnéticos do rutênio, enquanto que a transição em $\sim 10\text{ K}$ pode ser atribuída ao ordenamento dos íons de gadolínio. Não é possível, entretanto, neste trabalho confirmar a origem da transição em 10 K apenas com a medida $\chi_{dc} \times T$ realizada.

Analisando o regime de baixas temperaturas das Figuras 5.2 e 5.4, que correspondem, respectivamente, às amostras $Gd_2Ru_2O_7$ e Gd_3RuO_7 , é possível apontar semelhanças e diferenças qualitativas entre os comportamentos. Inicialmente, as transições magnéticas presentes em 16 e 10 K são comuns para ambos os materiais, assim como as irreversibilidades entre as curvas FC e ZFC a partir de 16 K . Entretanto, estes comportamentos não são correspondentes aos mesmos campos magnéticos aplicados, isto é, num campo de 1000 Oe , onde é observada a irreversibilidade no Gd_3RuO_7 , o $Gd_2Ru_2O_7$ não apresentou esta diferença, mas sim no campo de 100 Oe . Estas informações sugerem que há a contribuição do Gd_3RuO_7 presente na matriz pirocloro que não é totalmente dominante no sistema, como foi observado nas medidas de DRX apresentadas no capítulo 4.

Do estudo estrutural, concluímos que o 3º tratamento térmico forneceu amostras monofásicas. Assim na próxima seção discutiremos novamente o pirocloro $Gd_2Ru_2O_7$ sem a presença da fase do Gd_3RuO_7 e em seguida serão analisados os resultados do $Y_2Ru_2O_7$ e introduziremos o estudo da dopagem.

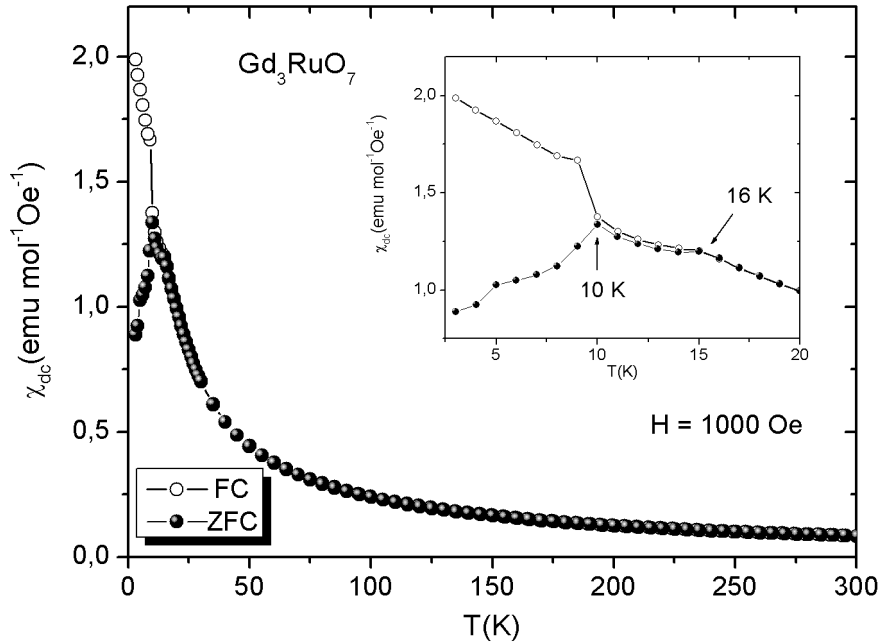


Figura 5.4 Curva de susceptibilidade dc FC e ZFC em função da temperatura num campo aplicado de 1000 Oe para o composto Gd_3RuO_7 . No detalhe está a ampliação do gráfico no intervalo de 3 – 20 K.

5.3 Série $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$ com $x = 0,0; 0,1; 0,2; 1,0$ e $2,0$

- $x = 0,0 \rightarrow Gd_2Ru_2O_7$ produzido pelo 3º tratamento térmico

A dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura ($\chi_{dc}(T)$) para a amostra $Gd_2Ru_2O_7$ é mostrada nas Figuras 5.5 e 5.6 para campos aplicados de 50 e 1000 Oe. O intervalo de temperatura de 35 a 300 K foi bem ajustado à lei de Curie-Weiss no gráfico $\chi^{-1}(T)$ (Fig. 5.7). As constantes obtidas das curvas experimentais e os valores esperados para as mesmas estão explicitados na tabela 5.2. A partir destes valores foi obtido o momento efetivo da amostra que se mostrou muito próximo do valor do momento teórico obtido assumindo a contribuição de ambos os sítios magnéticos (tabela 5.2). O valor negativo de θ , indica uma interação antiferromagnética entre os momentos magnéticos dos íons de Gd^{3+} .

Observa-se que, semelhante ao material produzido pelo 2º tratamento térmico, a irreversibilidade entre as susceptibilidades FC e ZFC é apresentada nas medidas a partir da temperatura de ~ 16 K, indicando que esta diferença na Figura 5.2 não se deve apenas à segunda fase Gd_3RuO_7 . Note que há uma dependência da irreversibilidade com o campo magnético aplicado, apontada

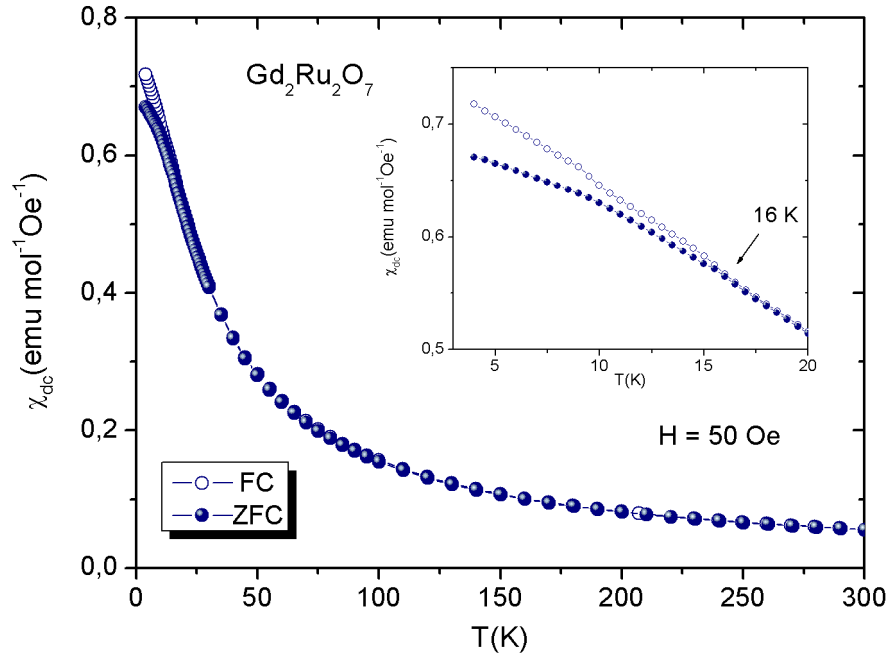


Figura 5.5 Curva de susceptibilidade dc FC e ZFC em função da temperatura num campo aplicado de 50 Oe para o composto $Gd_2Ru_2O_7$ produzido pelo 3º tratamento térmico. No detalhe está a ampliação do gráfico no intervalo de 3 – 20 K.

pela pronunciada diminuição da mesma no campo de 1000 Oe mostrada na Figura 5.6. As Figuras 5.5 e 5.6 ainda evidenciam uma transição magnética na temperatura de ~ 10 K.

	Ajuste de Curie-Weiss com $H = 50$ Oe			
	C ($emu K Oe^{-1} mol^{-1}$)	θ (K)	μ_{exp} (μ_B)	μ_{ef} (μ_B)
$Gd_2Ru_2O_7$	17,19	-11,51	11,72	11,92
	Ajuste de Curie-Weiss com $H = 1000$ Oe			
	C ($emu K Oe^{-1} mol^{-1}$)	θ (K)	μ_{exp} (μ_B)	μ_{ef} (μ_B)
$Gd_2Ru_2O_7$	17,55	-11,07	11,85	11,92

Tabela 5.2 Dados dos obtidos dos ajustes das curvas $\chi_{dc}^{-1} \times T$ nos campos 50 e 1000 Oe. Também é explicitado o μ_{ef} da amostra.

Tomando como base de estudo os trabalhos dos autores Taira *et al.* [64] e Gurgul *et al.* [66], houve boa concordância entre estas referências e os resultados obtidos neste trabalho, principalmente no que diz respeito à região paramagnética. O primeiro autor citado obtém valores de $16,49 emu K Oe^{-1} mol^{-1}$ e $-10,9 K$ para as constantes de Curie e de Weiss, respectivamente; enquanto que no segundo estudo estes valores são $C = 16,8 emu K Oe^{-1} mol^{-1}$ e $\theta = -9,2 K$.

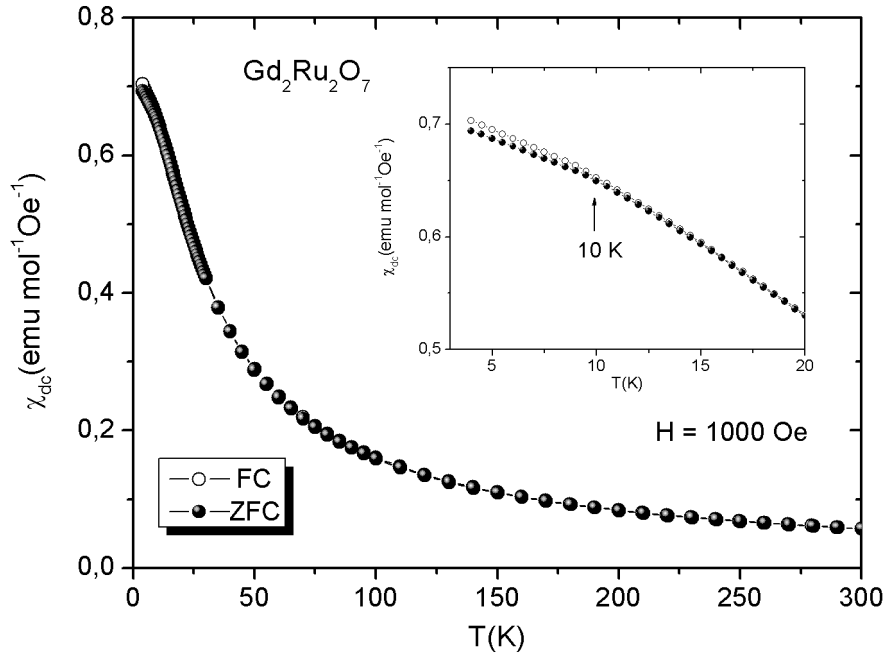


Figura 5.6 Curva de susceptibilidade de FC e ZFC em função da temperatura num campo aplicado de 1000 Oe para o composto $Gd_2Ru_2O_7$ produzido pelo 3º tratamento térmico. No detalhe está a ampliação do gráfico no intervalo de 3 – 20 K.

Em ambos os casos encontramos boa concordância com as medidas apresentadas nas Figuras 5.5 e 5.6.

Um aspecto interessante da análise dos trabalhos de Taira e Gurgul *et al.* [64, 66] é que nenhum destes autores refere-se à irreversibilidade em baixas temperaturas. Isto provavelmente deve-se ao fato de que tais estudos foram realizados a altos campos, 10 kOe por Taira *et al.* e 1000 Oe por Gurgul *et al.*, o que, como vimos, desloca a diferença entre as curvas FC e ZFC. O desvio da lei de Curie-Weiss em 35 K foi analisado com medidas de calor específico, na referência [64], e medidas de efeito Mössbauer, em [66], as quais indicaram que, nesta temperatura, há um abrupto congelamento dos momentos magnéticos do Gd. Ainda em Gurgul *et al.* é observada uma pequena diferença entre as susceptibilidades FC e ZFC na temperatura de 114 K, que, juntamente com a investigação de campo remanente, confirmam uma transição antiferromagnética nesta temperatura. Medidas de calor específico em Taira *et al.* identificam esta transição através de uma anomalia tipo λ no gráfico de calor específico; segundo estes autores, esta transição não é observada na curva de susceptibilidade em função da temperatura por que é encoberta pela resposta magnética do íon terra-rara.

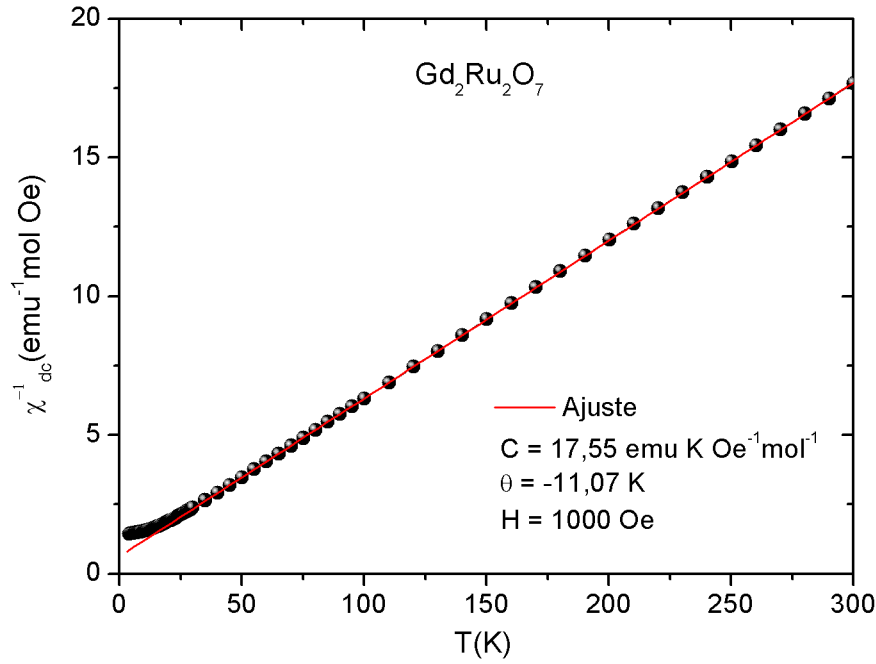


Figura 5.7 Curva do inverso da susceptibilidade dc ZFC em função da temperatura num campo aplicado de 1000 Oe para o composto $Gd_2Ru_2O_7$ produzido pelo 3º tratamento térmico. A linha contínua representa o ajuste à Lei de Curie-Weiss.

Uma extensão deste estudo seria necessária para confirmar alguns dos resultados apontados acima. Por exemplo, um estudo de difração de nêutrons e de calor específico apontariam as transições magnéticas em 114 K, a dinâmica de spins em torno de 35 K e 10 K; medidas de susceptibilidade dc em função da temperatura para outros campos aplicados complementaria o estudo das irreversibilidades observadas, etc.

- $x = 2,0 \rightarrow Y_2Ru_2O_7$

Seguindo as medidas de χ_{dc} em função de T , com campos aplicados de 1000 e 50 Oe, seguiu-se o estudo do pirocloro $Y_2Ru_2O_7$. A Figura 5.8 ilustra o comportamento para as curvas FC e ZFC, num campo aplicado de 1000 Oe. A pequena resposta do material é inteiramente devida aos momentos magnéticos do rutênio e é responsável pela diferença entre FC e ZFC em todo o intervalo de temperatura. Notamos que para se obter uma resposta magnética analítica precisamos de medidas a campos maiores. Assim, as Figuras 5.9 e 5.10 apresentam a dependência da susceptibilidade dc com a temperatura para os campos de 10 kOe e 50 kOe,

respectivamente.

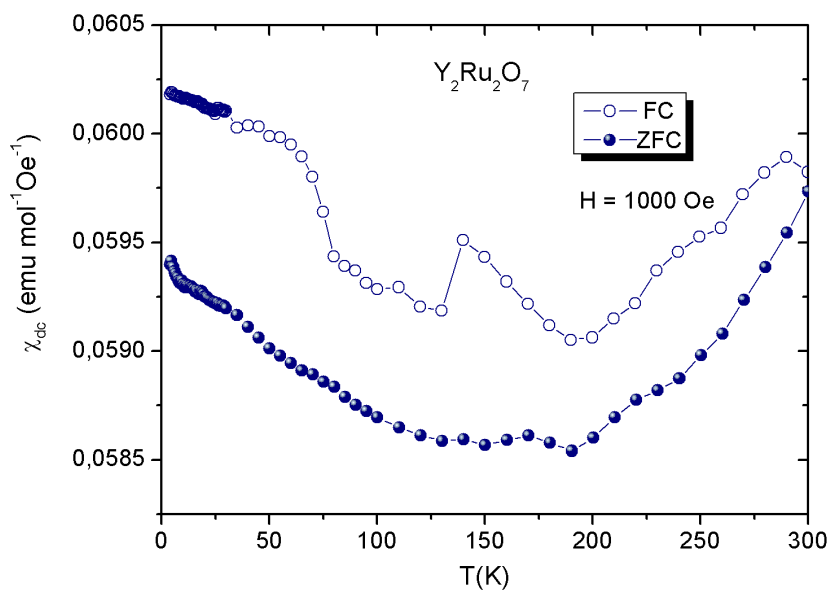


Figura 5.8 Curva de susceptibilidade dc FC e ZFC em função da temperatura num campo aplicado de 1000 Oe para o composto $Y_2Ru_2O_7$.

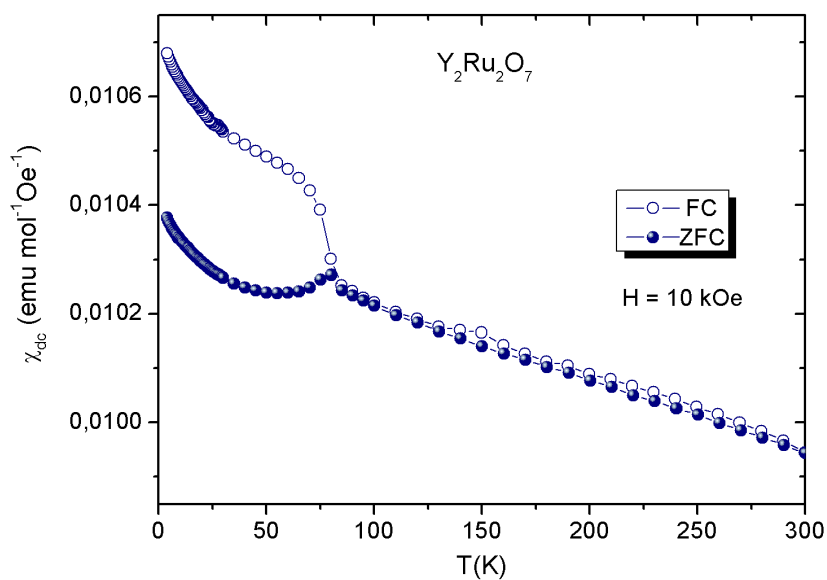


Figura 5.9 Curva de susceptibilidade dc FC e ZFC em função da temperatura num campo aplicado de 10 kOe para o composto $Y_2Ru_2O_7$.

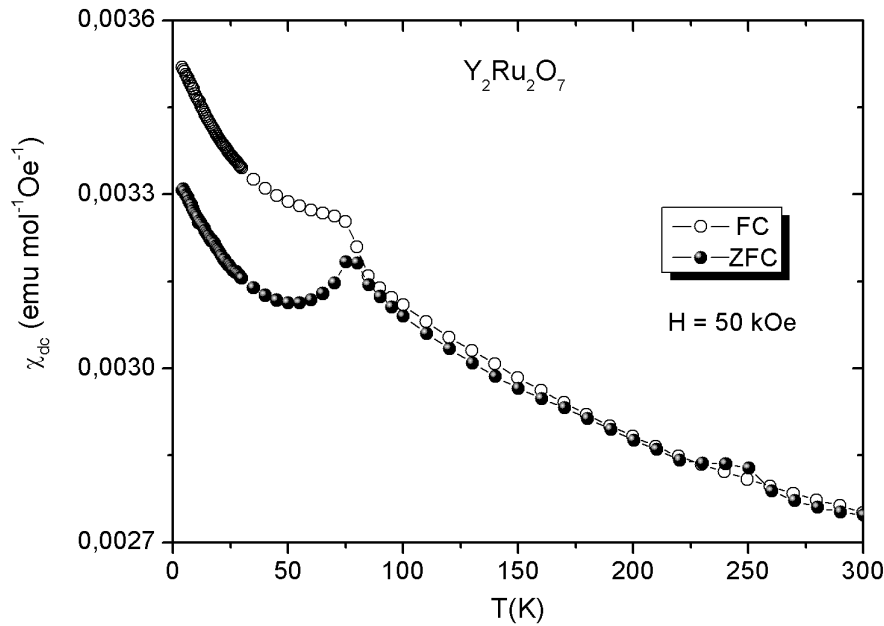


Figura 5.10 Curva de susceptibilidade dc FC e ZFC em função da temperatura num campo aplicado de 50 kOe para o composto $Y_2Ru_2O_7$.

Observe que há uma transição na temperatura de 80 K acompanhada de uma grande diferença entre as curvas FC e ZFC. Este comportamento indica a existência de frustração nesta estrutura oriunda das interações antiferromagnéticas entre os íons Ru^{4+} , levando a uma transição *spin glass* [81]. Medidas de calor específico realizadas por Ito *et al.* [62] apresentaram um pico na temperatura de transição T_G , indicando uma transição magnética de segunda ordem; isto leva a uma ordem magnética de longo alcance apesar do comportamento *spin glass* apresentado. Nenhuma mudança é observada na temperatura de transição ou no comportamento da irreversibilidade quando se aplica campos de diferentes magnitudes (10 e 50 kOe).

Uma vez que a interação é antiferromagnética entre os momentos magnéticos e conhecendo a distribuição do rutênio em tetraedros na estrutura pirocloro, o que foi apresentado no capítulo 2, identificamos o composto $Y_2Ru_2O_7$ como um sistema geometricamente frustrado.

- $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$ com $x = 0,1; 0,2$ e $1,0$

As curvas de susceptibilidade magnética dc em função da temperatura para os compostos dopados com 5, 10 e 50% são mostradas nas Figuras de 5.11 a 5.17, para dois campos aplicados, 50 e 1000 Oe , assim como os gráficos $\chi^{-1} \times T$ ajustados com a lei de Curie-Weiss.

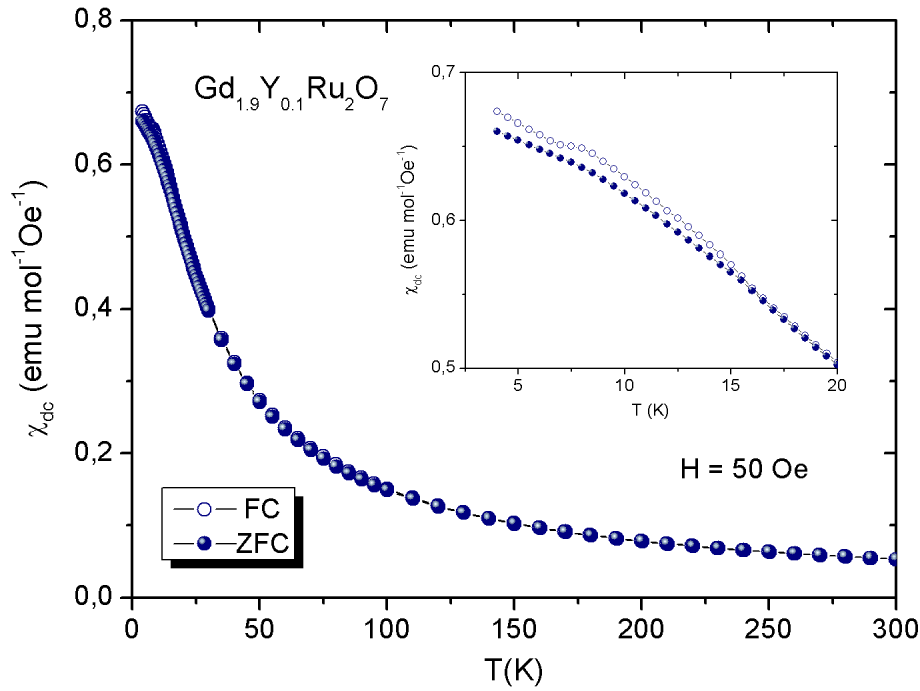


Figura 5.11 Curva de susceptibilidade dc FC e ZFC em função da temperatura num campo aplicado de 50 Oe para o composto $Gd_{1,9}Y_{0,1}Ru_2O_7$. No detalhe está a ampliação do gráfico no intervalo de 3 – 20 K.

O comportamento em baixas temperaturas se mostrou diferente nas diversas dopagens. Observe que o $Gd_{1,9}Y_{0,1}Ru_2O_7$, naturalmente, é a dopagem que mais se assemelha à matriz quanto à irreversibilidade em $\sim 16 K$, a qual depende também do campo aplicado, ver detalhes dos gráficos nas Figuras 5.11 e 5.12. A dopagem com $x = 0,2$ (Fig. 5.13 e 5.14) é bastante distinta da anterior, pois a irreversibilidade entre as curvas FC e ZFC é pouco observada em 50 Oe e inexistente quando aplicado o campo de 1000 Oe. O $GdYRu_2O_7$ apresenta uma irreversibilidade bem pronunciada a partir de $\sim 11 K$ (ver Figura 5.15 para o campo aplicado de 50 Oe), que é inibida pelo aumento do campo magnético aplicado; veja a Figura 5.16 para o campo de 1000 Oe. Essas peculiaridades nas irreversibilidades em baixa T sugerem que o aumento da dopagem, primeiramente, enfraquece as interações entre os momentos do Gd , fato indicado pelo composto $Gd_{1,9}Y_{0,1}Ru_2O_7$, e evidencia a forte frustração entre os momentos dos íons Ru^{4+} , visto em $GdYRu_2O_7$. O composto $Gd_{1,8}Y_{0,2}Ru_2O_7$ age como um ponto divisor entre estes dois regimes. Este comportamento poderia ser confirmado com o estudo de outras dopagens, próximas do $x = 0,2$ e superiores a $x = 0,5$.

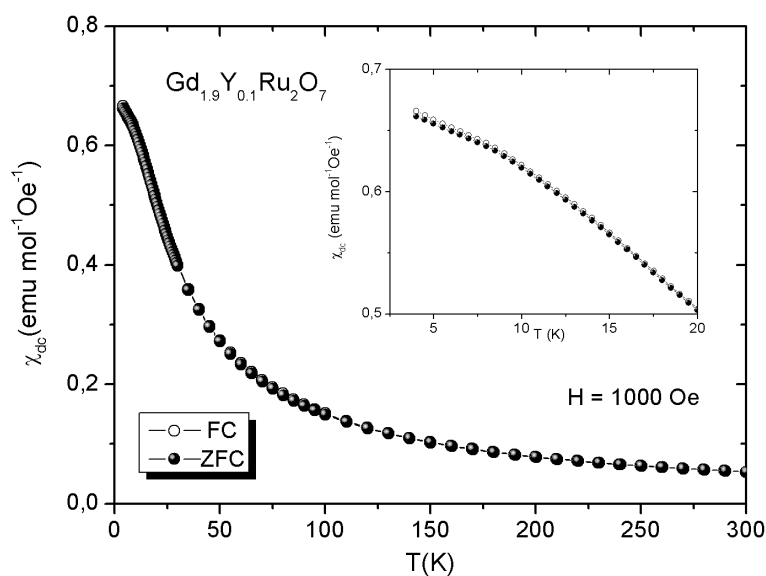


Figura 5.12 Curva de susceptibilidade dc FC e ZFC em função da temperatura num campo aplicado de 1000 Oe para o composto $Gd_{1.9}Y_{0.1}Ru_2O_7$. No detalhe está a ampliação do gráfico no intervalo de 3 – 20 K.

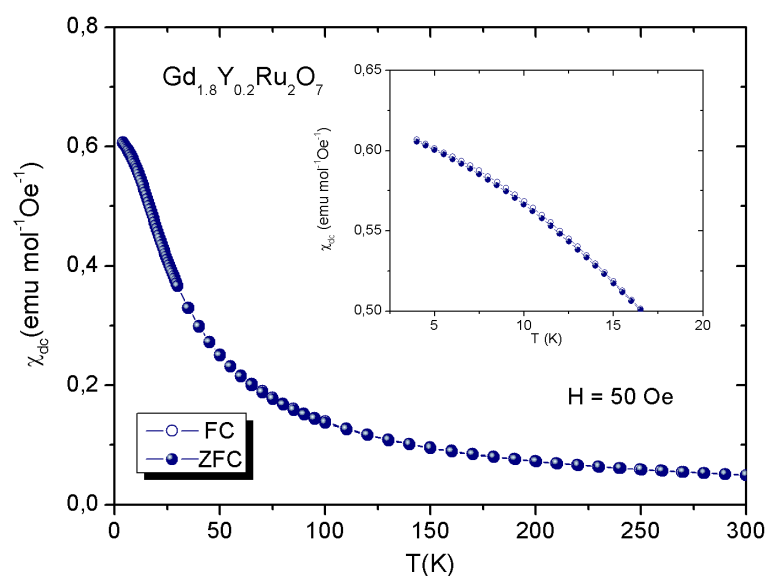


Figura 5.13 Curva de susceptibilidade dc FC e ZFC em função da temperatura num campo aplicado de 50 Oe para o composto $Gd_{1.8}Y_{0.2}Ru_2O_7$. No detalhe está a ampliação do gráfico no intervalo de 3 – 20 K.

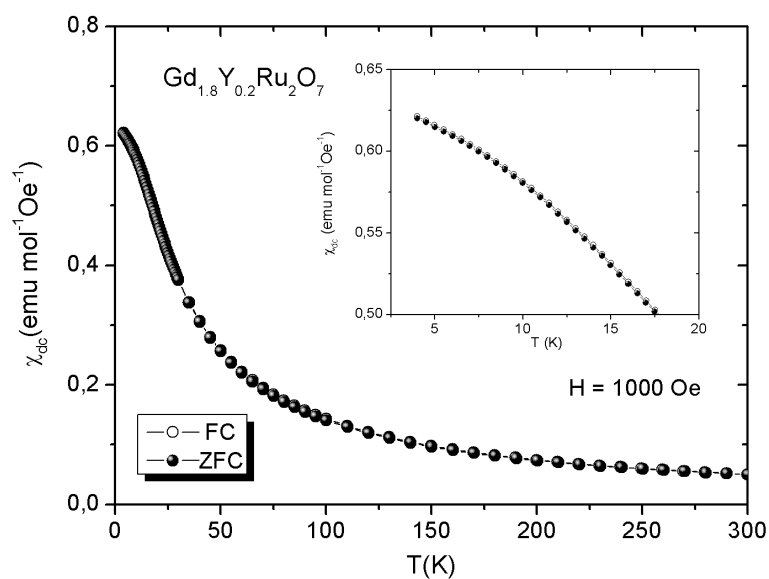


Figura 5.14 Curva de susceptibilidade dc FC e ZFC em função da temperatura num campo aplicado de 1000 Oe para o composto $Gd_{1,8}Y_{0,2}Ru_2O_7$. No detalhe está a ampliação do gráfico no intervalo de 3 – 20 K.

Outra característica evidente na matriz e suavizada com a dopagem é a transição em 10 K. É possível observá-la na dopagem em 5% (Fig. 5.11), entretanto, nas dopagens maiores, a curva, nesta temperatura, segue o desvio da lei de Curie-Weiss.

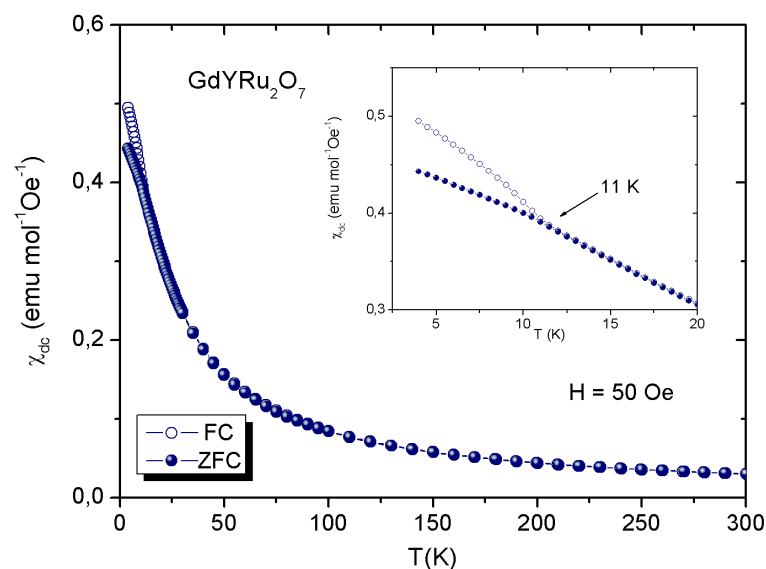


Figura 5.15 Curva de susceptibilidade dc FC e ZFC em função da temperatura num campo aplicado de 50 Oe para o composto $GdYRu_2O_7$. No detalhe está a ampliação do gráfico no intervalo de 3 – 20 K.

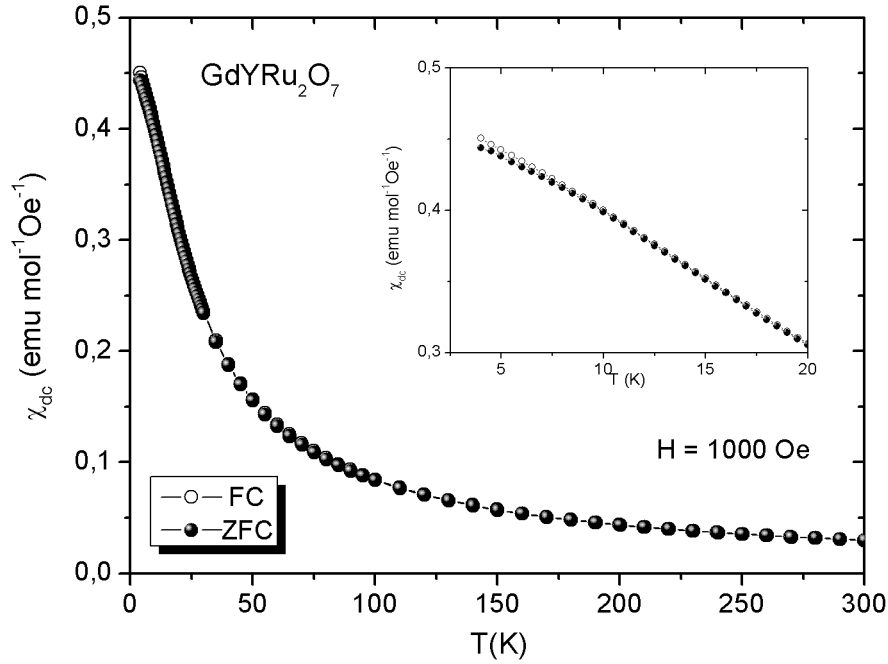


Figura 5.16 Curva de susceptibilidade dc FC e ZFC em função da temperatura num campo aplicado de 1000 Oe para o composto $GdYRu_2O_7$. No detalhe está a ampliação do gráfico no intervalo de 3 – 20 K.

Para todas as mostras, o desvio da Lei de Curie-Weiss acontece em ~ 35 K, como mostrado na Figura 5.17 que abrange as dopagens $x = 0,1; 0,2$ e $1,0$. Os valores das constantes C e θ estão explicitados na tabela 5.3 juntamente com os valores experimentais e calculados dos momentos efetivos para os diversos sistemas.

	Ajuste de Curie-Weiss com $H = 50$ Oe			
	C ($emu K Oe^{-1} mol^{-1}$)	θ (K)	μ_{exp} (μ_B)	μ_{ef} (μ_B)
$Gd_2Ru_2O_7$	17,19	-11,51	11,72	11,92
$Gd_{1,9}Y_{0,1}Ru_2O_7$	16,43	-10,55	11,47	11,65
$Gd_{1,8}Y_{0,2}Ru_2O_7$	15,29	-11,53	11,06	11,37
$GdYRu_2O_7$	9,08	-8,46	8,52	8,89
	Ajuste de Curie-Weiss com $H = 1000$ Oe			
	C ($emu K Oe^{-1} mol^{-1}$)	θ (K)	μ_{exp} (μ_B)	μ_{ef} (μ_B)
$Gd_2Ru_2O_7$	17,55	-11,07	11,85	11,92
$Gd_{1,9}Y_{0,1}Ru_2O_7$	16,44	-10,49	11,47	11,65
$Gd_{1,8}Y_{0,2}Ru_2O_7$	15,44	-10,08	11,12	11,37
$GdYRu_2O_7$	9,04	-8,38	8,51	8,89

Tabela 5.3 Dados dos obtidos dos ajustes das curvas $\chi_{dc}^{-1} \times T$ nos campos 50 e 1000 Oe para os compostos $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$ com $x = 0,0; 0,1; 0,2$ e $1,0$. Também é explicitado o μ_{ef} das amostras.

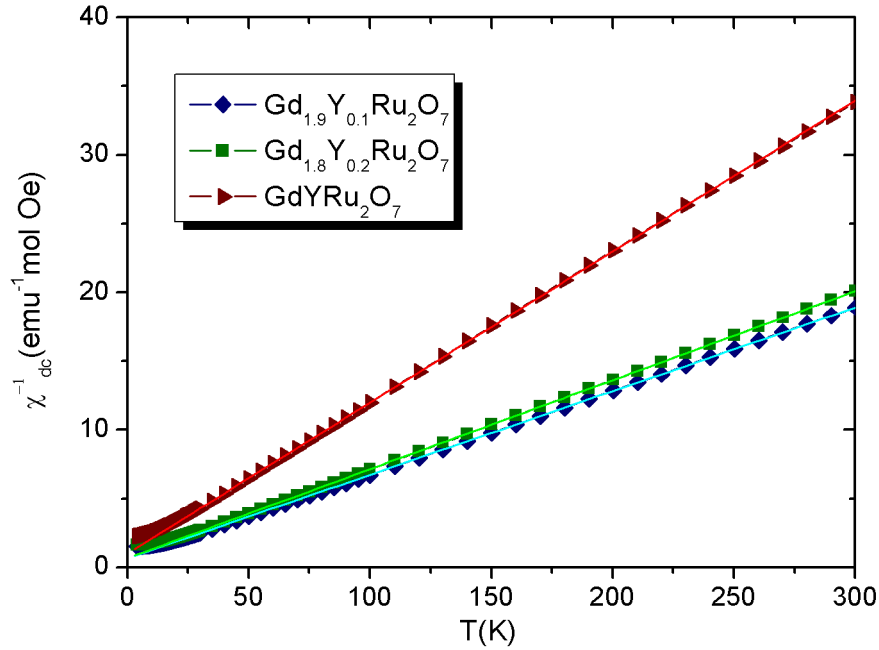


Figura 5.17 Curvas do inverso da susceptibilidade de ZFC em função da temperatura num campo aplicado de 1000 Oe para os compostos $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$ com $x = 0,1; 0,2$ e $1,0$. A linha contínua representa o ajuste à Lei de Curie-Weiss.

Como era esperado, à medida que o ítrio entra na estrutura há uma diminuição do momento efetivo dos sistemas acentuada pelo aumento do teor do dopante; isto pode ser observado na tabela 5.3 e nos gráficos da Figura 5.18, onde são reunidas as curvas $\chi_{dc}(T)$ de todo o sistema $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$ estudado.

Comparando as curvas da matriz e dos sistemas dopados com as Figuras 5.9 e 5.10, correspondentes ao pirocloro $Y_2Ru_2O_7$, identificamos que o momento magnético intenso do Gd enfraquece a forte interação entre os íons do rutênio e consequentemente a frustração do sistema. Apesar disto, a contribuição do elemento Ru não é excluída e isto é apontado pelo ajuste na região paramagnética, pois os momentos efetivos experimentais se aproximaram dos momentos teóricos, que foram realizados assumindo a contribuição de ambos os elementos com um estado de spin baixo para o rutênio.

O valor da constante de Weiss diminui (em módulo) com o aumento da quantidade de Y , indicando a inibição das interações antiferromagnéticas. Outra consequência disto é a diminuição da diferença entre as curvas FC e ZFC em $\sim 16 K$, observada claramente no $Gd_2Ru_2O_7$ e atenuada nos sistemas dopados. Esta evidência poderia ser mais bem analisada, investigando o comportamento de χ_{dc} em dopagens superiores a 50% onde as características devem se aproximar do sistema frustrado $Y_2Ru_2O_7$; neste caso, deveria ser observado um aumento na temperatura

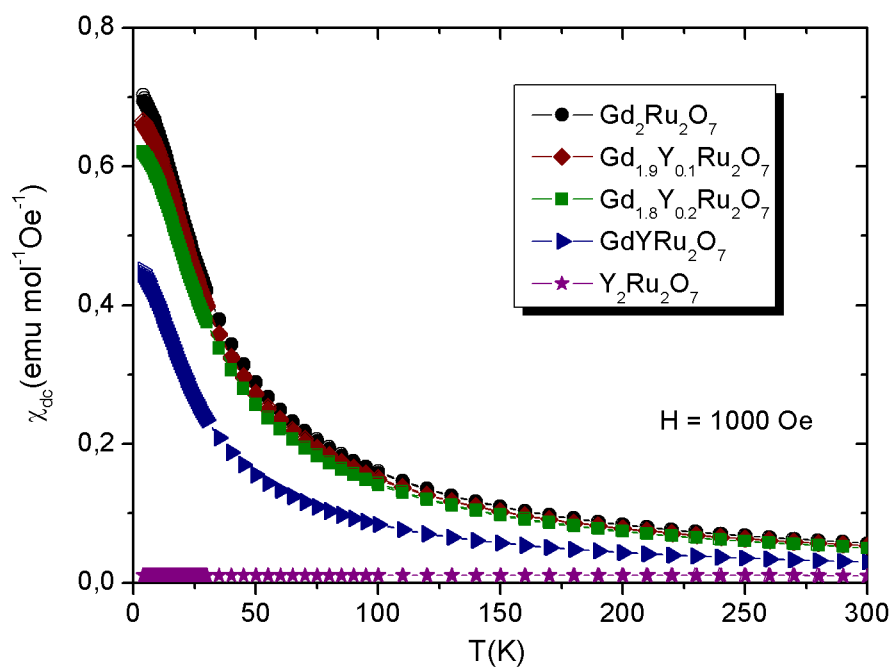


Figura 5.18 Curvas de susceptibilidade dc FC e ZFC em função da temperatura num campo aplicado de 1000 Oe para os compostos $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$ com $x = 0,0; 0,1; 0,2; 1,0$ e $2,0$.

de Néel.

CAPÍTULO 6

Conclusão

Neste trabalho desenvolvemos os materiais de estrutura pirocloro $Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$ com $x = 0,0; 0,1; 0,2; 1,0$ e $2,0$. Analisando as características estruturais, microestruturais e magnéticas, estudamos os efeitos causados pela diluição magnética do pirocloro $Gd_2Ru_2O_7$, já reportado na literatura. Para isso, introduzimos na matriz os íons diamagnéticos La^{3+} e Y^{3+} de forma substitucional no sítio ocupado pelo íon Gd^{3+} . Para a dopagem com Y utilizamos as porcentagens 5, 10, 50%, enquanto que com La a dopagem foi feita a 10%. Por completeza do estudo, caracterizamos também o pirocloro $Y_2Ru_2O_7$.

As amostras foram produzidas pelo método de reação de estado sólido sob 3 rotas diferentes de tratamentos térmicos. Analisando a formação da matriz ($Gd_2Ru_2O_7$), vimos, através das medidas de difração de raios X e análise de refinamento de Rietveld apresentadas, que os tratamentos 1 e 2 forneceram amostras com presença de uma segunda fase identificada como Gd_3RuO_7 . O 3º tratamento térmico foi uma reprodução do trabalho de Taira *et al.* [64], que resultou na diminuição do teor da impureza, de forma a ser considerada desprezível quanto à influência nas propriedades magnéticas das amostras. Dessa forma, o terceiro tratamento térmico se mostrou mais adequado à produção tanto do pirocloro $Gd_2Ru_2O_7$ quanto dos materiais dopados com o Y . Entretanto, nenhum dos tratamentos térmicos utilizados forneceu amostras monofásicas para a dopagem com o íon La^{3+} .

Pudemos observar que as amostras cristalizaram em uma estrutura cúbica de face centrada com simetria $Fd-3m$. Acompanhamos também a contração do parâmetro de rede, que se deu segundo a lei de Vegard, quando aumentamos o teor de Y na estrutura. Constatamos assim que houve sucesso na obtenção dos pirocloros $Gd_{1,9}Y_{0,1}Ru_2O_7$, $Gd_{1,8}Y_{0,2}Ru_2O_7$ e $GdYRu_2O_7$, materiais estes produzidos pela primeira vez até o nosso conhecimento.

A fim de avaliar a qualidade dos métodos utilizados, fizemos a análise da morfologia das amostras. Notamos que, de forma geral, as amostras tiveram formas semelhantes e tamanhos de grãos que variam de $0,1$ a $0,3\mu m$. Foi possível observar a formação de aglomerados nas amostras dos tratamentos 1 e 2; o tratamento com ácido nítrico apresentou uma morfologia mais homogênea. Nenhum dos tratamentos forneceu amostras densificadas e sinterizadas, entretanto, o 3º tratamento térmico apresentou maior conectividade entre os grãos. Vimos, então,

que adição de ácido na mistura dos óxidos colabora para acelerar o processo de difusão entre as partículas.

Estudos de susceptibilidade dc em função da temperatura revelaram que todas as amostras possuem um comportamento paramagnético no intervalo de temperatura de $35 - 300\text{ K}$. Os momentos magnéticos experimentais estão em boa concordância com os momentos estimados, confirmando o estado de spin baixo do rutênio. Os resultados de $\chi_{dc}(T)$ para o composto $Gd_2Ru_2O_7$ se mostraram coerentes com o que é reportado na literatura, exceto pela transição em $\sim 10\text{ K}$ não relatada por nenhum trabalho até o nosso conhecimento. Foi possível observar a transição para o estado *spin glass* do material $Y_2Ru_2O_7$ devido à frustração dos íons Ru^{4+} em $\sim 80\text{ K}$ e que esta não depende do campo aplicado.

Observamos, pela análise do comportamento das irreversibilidades das curvas FC e ZFC, que a diluição magnética enfraquece as interações entre os momentos do Gd , evidenciando a forte frustração entre os momentos dos íons Ru^{4+} . Percebemos que a curva característica da transição em $\sim 10\text{ K}$ presente na matriz, é suavizada com o aumento da dopagem, dando-nos indícios que esta transição é devida ao ordenamento dos íons Gd^{3+} como reportado na literatura [66]. Vimos também que, à medida que o ítrio entra na estrutura, há uma diminuição do momento efetivo dos sistemas, acentuada pelo aumento do teor do dopante. Outro efeito constatado da diluição foi a diminuição da constante de Weiss que juntamente com a diminuição da diferença entre as curvas FC e ZFC em $\sim 16\text{ K}$, indica a inibição das interações antiferromagnéticas do Gd .

Analizamos que alguns indícios do comportamento magnético das amostras poderiam ser confirmados com a caracterização magnética de outras dopagens, próximas do $x = 0,2$ e superiores a $x = 1,0$, o que é uma perspectiva imediata deste trabalho. Os comportamentos a baixas temperaturas e as transições magnéticas observadas precisam ser mais bem explorados através de medidas de histerese magnética, calor específico, difração de nêutrons, entre outras.

Referências Bibliográficas

- [1] S. M. Rezende, *A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos*, Editora Universitária da UFPE, 1996.
- [2] B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, John Wiley & Sons, Inc., 2nd edition, 2009.
- [3] A. P. Guimarães, *Magnetism and Magnetic Resonance in Solids*, John Wiley & Sons, Inc., 1998.
- [4] K. H. J. Buschow and F. R. de Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [5] H. T. Diep, editor, *Frustrated Spins Systems*, World Scientific, 2004.
- [6] D. Chowdhury, *Spin glasses and other frustrated systems*, World Scientific, 1986.
- [7] S. F. Edwards and P. W. Anderson, J. Phys. F **5**, 965 (1975).
- [8] D. Sherrington and S. Kirkpatrick, Phys. Rev. Lett. **35**, 1792 (1975).
- [9] J. R. L. Almeida and D. J. Thouless, J. Phys. A: Math. Gen. **11**, 983 (1978).
- [10] H. Fukazawa, R. G. Melko, R. Higashinaka, Y. Maeno, and M. J. P. Gingras, Phys. Rev. B **65**, 054410 (2002).
- [11] A. P. Ramirez, A. Hayashi, R. J. Cava, R. Siddharthan, and B. S. Shastry, Nature **399**, 6734 (1999).
- [12] C. Mari, F. Bonino, M. Catti, R. Pasinetti, and S. Pizzini, Solid State Ionics **18**, 1013 (1986).
- [13] R. D. Shannon, Acta Cryst. **A32**, 751 (1976).
- [14] M. A. Subramanian, G. Aravamudan, and G. V. S. Rao, Prog. Solid State Chem. **15**, 55 (1983).
- [15] J. Longo, P. Raccah, and J. Goodenough, Mater. Res. Bull. **4**, 191 (1969).
- [16] A. W. Sleight, Inorg. Chem. **7**, 1704 (1968).

- [17] A. Jerez, M. L. López, S. García-Martín, M. L. Veiga, and C. Pico, *J. Mater. Sci.* **19**, 5163 (1991).
- [18] J. Pannetier and J. Lucas, *Mater. Res. Bull.* **5**, 797 (1970).
- [19] Y. Q. Zhang, Y. Xuan, S. S. Qian, X. L. Li, and Y. Q. Jia, *J. Mater. Sci.* **34**, 4475 (1999).
- [20] Y. Shimizu and K. Maeda, *Sensors and Actuators B* **52**, 84 (1998).
- [21] K. Yang et al., *Journal of Power Sources* **159**, 63 (2006).
- [22] M. A. Subramanian, G. Aravamudan, and G. V. S. Rao, *Mat. Res. Bull.* **15**, 1401 (1980).
- [23] T. Shin-ike, G. Adachi, and J. Shiokawa, *Mater. Res. Bull.* **12**, 1149 (1977).
- [24] A. Haghighirad, C. Gross, and W. Assmus, *J. Cryst. Growth* **310**, 2277 (2008).
- [25] S. Imada et al., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **144-147**, 711 (2005).
- [26] H. Kim et al., *Physica B* **359-361**, 1246 (2005).
- [27] M. A. Subramanian, C. C. Torardi, D. C. Johnson, J. Pannetier, and A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.* **72**, 24 (1988).
- [28] H. Fujinaka, N. Kinomura, and M. Koizumi, *Mater. Res. Bull.* **14**, 1133 (1979).
- [29] M. A. Subramanian et al., *Science* **273**, 81 (1996).
- [30] M. Hanawa et al., *Phys. Rev. Lett.* **87**, 187001 (2001).
- [31] Y. M. Shigeki Yonezawa and Z. Hiroi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 1655 (2004).
- [32] Y. M. Shigeki Yonezawa, Yuji Muraoka and Z. Hiroi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 819 (2004).
- [33] S. M. Kazakov, N. D. Zhigadlo, M. Brühwiler, B. Batlogg, and J. Karpinski, *Supercond. Sci. Technol.* **17**, 1169 (2004).
- [34] Brühwiler et al., *Phys. Rev. B* **70**, 020503 (2004).
- [35] S. Yonezawa, Y. Muraoka, Y. Matsushita, and Z. Hiroi, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, L9 (2004).
- [36] J. E. Greedan, *J. Alloys Compd.* **408-412**, 444 (2006).
- [37] P. Bonville et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 7777 (2003).
- [38] K. Miyoshi, Y. Nishimura, K. Honda, K. Fujiwara, and J. Takeuchi, *Physica B* **284-288**, 1463 (2000).
- [39] J. E. Greedan, N. P. Raju, and M. A. Subramanian, *Solid State Commun.* **99**, 399 (1996).

- [40] J. N. Reimers, J. E. Greedan, R. K. Kremer, E. Gmelin, and M. A. Subramanian, *Phys. Rev. B* **43**, 3387 (1991).
- [41] J. E. Greedan et al., *Phys. Rev. B* **54**, 7189 (1996).
- [42] N. Taira, M. Wakeshima, and Y. Hinatsu, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 5527 (2001).
- [43] M. J. Harris, S. T. Bramwell, D. F. McMorrow, T. Zeiske, and K. W. Godfrey, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2554 (1997).
- [44] S. T. Bramwell and M. J. P. Gingras, *Science* **294**, 1495 (2001).
- [45] C. Castelnovo, R. Moessner, and S. L. Sondhi, *Nature* **451**, 42 (2008).
- [46] H. Kadowaki, Y. Ishii, K. Matsuhira, and Y. Hinatsu, *Phys. Rev. B* **65**, 144421 (2002).
- [47] I. Mirebeau et al., *Phys. Rev. Lett.* **94**, 246402 (2005).
- [48] S. Singh et al., *Phys. Rev. B* **77**, 020406 (2008).
- [49] Y. Machida et al., *Phys. Rev. Lett.* **98**, 057203 (2007).
- [50] K. Matsuhira, C. Sekine, C. Paulsen, and Y. Hinatsu, *J. Magn. Magn. Mater.* **272-276**, E981 (2004).
- [51] H. D. Zhou et al., *Phys. Rev. Lett.* **101**, 227204 (2008).
- [52] Y.-J. Kao, M. Enjalran, A. Del Maestro, H. R. Molavian, and M. J. P. Gingras, *Phys. Rev. B* **68**, 172407 (2003).
- [53] J. S. Gardner et al., *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1012 (1999).
- [54] Y. Machida, S. Nakatsuji, Y. Maeno, T. Tayama, and T. Sakakibara, *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 1079 (2007).
- [55] R. Mani, M. Fischer, J. E. Joy, J. Gopalakrishnan, and M. Jansen, *Solid State Sci.* **11**, 189 (2009).
- [56] B. Martínez et al., *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2022 (1999).
- [57] R. Bouchard and J. Gillson, *Mater. Res. Bull.* **6**, 669 (1971).
- [58] T. Taniguchi, T. Munenaka, and H. Sato, *J. Phys.: Conf. Ser.* **145**, 012017 (2009).
- [59] T. Takeda et al., *J. Mater. Chem.* **9**, 215 (1999).
- [60] W. Klein, R. K. Kremer, and M. Jansen, *J. Mater. Chem.* **17**, 1356 (2007).
- [61] N. Taira, M. Wakeshima, and Y. Hinatsu, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 6983 (1999).
- [62] M. Ito et al., *J. Chem. Phys. Solids* **62**, 337 (2001).

- [63] N. Taira, M. Wakeshima, and Y. Hinatsu, *J. Solid State Chem.* **152**, 441 (2000).
- [64] N. Taira, M. Wakeshima, and Y. Hinatsu, *J. Mater. Chem.* **12**, 1475 (2002).
- [65] C. R. Wiebe et al., *Phys. Rev. Lett.* **93**, 076403 (2004).
- [66] J. Gurgul, M. Rams, i. d. Z. Świątkowska, R. Kmiec, and K. Tomala, *Phys. Rev. B* **75**, 064426 (2007).
- [67] F. Abraham, J. Trehoux, and D. Thomas, *J. Solid State Chem.* **32**, 151 (1980).
- [68] D. Harada and Y. Hinatsu, *J. Solid State Chem.* **164**, 163 (2002).
- [69] P. Barrozo, Propriedades estruturais, microestruturais, magnéticas e de transporte de amostras supercondutoras do tipo $Ca_{0,5}La_{1,5}Cu_3O_{7-\delta}$ dopadas com sulfetos metálicos da série 3d, Master's thesis, Universidade Federal de Pernambuco, 2003.
- [70] W. D. J. Callister, *Fundamentals of Materials Science and Engineering*, John Wiley & Sons, Inc, 5th edition, 2001.
- [71] C. Kittel, *Introdução à Física dos Estado Sólido*, LTC, 8th edition, 2006.
- [72] C. Hammond, *The Basics of Crystallography and Diffraction*, Oxford University press, 2nd edition, 2001.
- [73] C. O. Paiva-Santos, *Aplicações do Método de Rietveld e Potencialidades do Método de Scarlett-Madsen*, UNESP, 2009.
- [74] A.C. Larson and R.B. Von Dreele, *General Structure Analysis System (GSAS)*, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748 (2004).
- [75] E. Fancio, Aplicação do método de rietveld para análise quantitativa de fases dos polimorfos da zircônia por difração de raios-x, Master's thesis, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1999, Disponível em: <<http://labcacc.iq.unesp.br/beth.pdf>>, Acessado em 21 abr de 2010.
- [76] A. M. Maliska, *Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise*, Apostila, Laboratório de Materiais- LABMAT, UFSC, Disponível em: <http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_index.htm>, 2004, Acessado em 8 fev. de 2010.
- [77] J. Clarke and A. I. Braginski, *The SQUID Handbook: Fundamentals and technology of SQUIDS and SQUID systems*, volume 1, Wiley-VCH, 2004.
- [78] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, John Wiley & Sons, Inc, 3th edition, 1999.
- [79] D. Martien, Introduction to: ac susceptibility, Quantum Design, Disponível em: <<http://www.qdusa.com/products/mpms.html>>, Acessado em: 10 fev. de 2010.

- [80] R. P. Bontchev et al., Phys. Rev. B **62**, 12235 (2000).
- [81] N. Taira, M. Wakeshima, and Y. Hinatsu, J. Solid State Chem. **144**, 216 (1999).