

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Propriedades magnéticas de BiMn_2O_5 e $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$

Igor Fier

São Carlos

2018

Propriedades magnéticas de BiMn_2O_5 e $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Propriedades magnéticas de BiMn_2O_5 e $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$

Tese apresentada ao Programa de Pós
graduação em Física da Universidade Federal
de São Carlos como parte dos requisitos para
obtenção do título de Doutor.

Igor Fier

Orientador: Prof. Dr. Adilson J. A. de Oliveira

São Carlos

2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Igor Fier, realizada em 26/02/2018:

Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira
UFSCar

Prof. Dr. Luiz Nunes de Oliveira
USP

Profa. Dra. Yara Galvão Gobato
UFSCar

Prof. Dr. Fabio Luis Zabotto
UFSCar

Prof. Dr. Pedro Schio de Noronha Muniz
LNLS

À Lygia,

Que inspira o amor pela Ciência

Agradecimentos

Durante os anos em que desenvolvi esse trabalho, contei com o apoio incondicional da minha esposa, Maria Luisa Braunger Fier. Estou seguro de que, sem sua contínua motivação, acrescida de generosas doses de amor e carinho, eu não o teria terminado. Além disso, sua curiosidade e perspicácia científica foram, para mim, uma importante referência.

Tive o prazer de ser orientado pelo Prof. Dr. Adilson J. A. Oliveira, que além de proporcionar a infraestrutura para a realização de grande parte das medidas, contribuiu de maneira valiosa na discussão do conteúdo. O Prof. Dr. Paulo César de Camargo, detentor de muita experiência na área, deu contribuições e dicas muito importantes em todos os momentos, além de apoio experimental.

A Quantum Design, Inc. e a Quantum Design Latin America sempre me incentivaram a buscar essa qualificação, e para isso proporcionaram incontáveis vezes o acesso aos instrumentos mais modernos para a realização de medidas de alto impacto científico. Em particular, agradeço ao Dr. Neil Dilley, Dr. James O'Brien, Dr. Andreas Amann, Dr. Randy Dumas, Dr. Thomas Hogan, Dr. Harish Pillai e Rus Cabulio pelo apoio técnico e científico, e ao Dr. Stefano Spagna, Socrates Gomez, Giancarlo Colombo e Dr. Doug Bird por toda a ajuda em me proporcionar acesso prioritário a instrumentos e materiais. Meus colegas Lenimara Cruvinel, Dr. Bill Fadgen, Dr. Ernesto Souza e Dr. Fábio Cavalcante também sempre me deram muito apoio. É um prazer fazer parte desse time!

Os meus pais, meu irmão, meus sogros e meus cunhados sempre me apoiaram nessa empreitada, e me ensinaram a importância da união e da Família.

Finalmente, agradeço à Profa. Dra. Lygia C. M. Walmsley, a peça fundamental nesse “quebra-cabeças”. Minha orientadora, amiga e “sócia” na Ciência desde a Iniciação Científica e no Mestrado, foi a responsável por articular todo o andamento desse trabalho e me nortear nesse mar de fenômenos complexos tal qual o campo magnético da Terra orienta uma agulha que flutua sobre a água. Obrigado por tudo, Lygia!

Resumo

Neste trabalho é apresentada uma exploração da síntese e propriedades magnetoelétricas de monocristais de BiMn_2O_5 e um estudo sistemático das propriedades magnéticas do $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$. Apesar das distintas composições, ambos materiais compartilham da mesma estrutura cristalina *Pbam* em temperatura ambiente, além da coexistência de sítios com valências mistas dos íons de metais de transição e uma expressiva contribuição proporcional a T^2 na capacidade calorífica em baixas temperaturas. A frustração magnética é outra importante característica, da qual advêm muitas das peculiares propriedades físicas desses materiais.

Monocristais macroscópicos de BiMn_2O_5 foram sintetizados pelo método de fluxo, cuja qualidade foi atestada pela assinatura magnética idêntica à reportada na literatura. O BiMn_2O_5 sofre transição para o estado antiferromagnético em cerca de 40 K, que está ligada à manifestação de acoplamento magnetoelétrico. Esta propriedade foi explorada por meio de medidas magnéticas de alta sensibilidade com a aplicação simultânea de campo elétrico sobre um dos eixos do cristal, e revelou um deslocamento da curva de magnetização vs. temperatura abaixo de 40 K. Esta é a primeira vez que o acoplamento magnetoelétrico é observado em uma medida direta para este material. O ligeiro desvio da linearidade apresentado pelas curvas isotérmicas de magnetização vs. campo magnético abaixo de ≈ 30 K sugere uma tendência ao ordenamento magnético incomensurável à rede cristalina que foi observado em todos os RMn_2O_5 , exceto para $R = \text{Bi}$.

O $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ pertence a uma família de materiais que, em geral, contêm íons metálicos localizados no interior de octaedros de oxigênios e íons de boro no centro de triângulos de oxigênios. Isso faz com que as estruturas cristalinas em que o boro tem coordenação triangular se arranjam em subestruturas em forma de fitas, escadas ou planos. Tal arranjo confere a esses materiais uma forte anisotropia nas interações de troca, fazendo com que apresentem propriedades magnéticas não-convencionais e baixa dimensionalidade. Um estudo da magnetização na fase paramagnética em baixos campos magnéticos permitiu a observação de comportamento semelhante ao previsto por Anderson e Hasegawa para a interação de dupla troca. Um estudo da dependência angular permitiu ainda separar as contribuições magnéticas de cada sub-rede para a magnetização líquida. Medidas de capacidade calorífica com aplicação de campo magnético permitiram correlacionar os picos observados às transições em cada respectiva sub-rede.

Abstract

In this work, an exploration of the synthesis and magnetoelectric properties of single-crystals of BiMn_2O_5 and a systematic study of the magnetic properties of $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ are presented. Despite the unlike composition, both materials share the same *Pbam* crystalline structure at room temperature and feature the coexistence of mixed valence sites of the transition metal ions. They also present a strong T^2 contribution of the specific heat at low temperatures. Magnetic frustration is also an important feature from where several of the remarkable physical properties of these materials arise.

Macroscopic single-crystals of BiMn_2O_5 were synthesized by the flux method, whose quality was attested by the magnetic signature, just as found in literature. BiMn_2O_5 undergoes an antiferromagnetic transition around 40 K, which is correlated to the observation of magnetoelectric coupling. Such property was explored by means of high-sensitivity magnetic measurements with simultaneous application of electric field in one of the crystalline axes, revealing a shift of the magnetization *vs.* temperature data below 40 K. This is the first report of the direct measurement of magnetoelectric coupling on this material. The slight shift of the magnetization *vs.* magnetic field isotherms below ≈ 30 K suggests a trend for the incommensurate magnetic ordering that was observed in all RMn_2O_5 , except for $R = \text{Bi}$.

$\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ belongs to a family of materials that contain, in general, metallic ions located inside oxygen octahedra and boron ions in the center of oxygen triangles. For this reason, the crystalline structures in which boron coordinates in a triangular fashion tend to rearrange into substructures such as tapes, ladders or planes. Such arrangement gives these materials a strong anisotropy on the exchange interactions, from which several unconventional magnetic properties and low-dimensionality arise. A study of the magnetization at the paramagnetic phase under small applied magnetic fields allowed for the observation of a behavior like what Anderson and Hasegawa have suggested for the double-exchange interaction. A study of the angular dependence also allowed for the separation of the magnetic contribution of each sublattice to the net magnetization of the material. Specific heat measurements under magnetic field allowed for the correlation of each peak to its respective sublattice contribution.

Sumário

1. Introdução	10
2. Fundamentação Teórica	15
2.1. Magnetismo em sólidos – conceitos fundamentais	15
2.2 Paramagnetismo	16
2.3 Ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo	19
2.3.1 Interações de troca eletrônica	19
2.3.2 Ferromagnetos	21
2.3.3 Antiferromagnetos	23
2.3.4 Ferrimagnetos	26
2.3.5 Outras formas de ordenamento magnético	29
3. Técnicas Experimentais	30
3.1. Crescimento de cristais por meio da técnica “Floating Zone”	30
3.2. Crescimento de cristais por meio da técnica de fluxo	32
3.3. Medidas magnéticas em função da temperatura, campo magnético e ângulo de rotação	34
3.4. Medidas de capacidade calorífica	37
4. Síntese e Caracterização de Monocristais de BiMn_2O_5	39
4.1 Síntese de monocristais de BiMn_2O_5	39
4.1.1 Teste de crescimento por meio da técnica “Floating Zone”	40
4.1.2 Teste de crescimento em forno tipo mufla	43
4.1.3 Teste de crescimento em forno tubular	43
4.2 Medidas Magnéticas e Elétricas em Monocristais de BiMn_2O_5	45
4.2.1 Configuração dos monocristais de BiMn_2O_5 para a realização de medidas magnéticas	45
4.2.2 Medidas de magnetização em função da temperatura	46
4.2.3 Medidas de magnetização em função do campo magnético	50
4.2.4 Medidas Magnetoelétricas em Monocristais de BiMn_2O_5	53
4.3 Conclusões	57
5. Caracterização magnética e térmica de Ludwigita $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$	59
5.1 Introdução	59

5.2 Caracterização magnética de Ludwigitas $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$	60
5.2.1 Configuração dos monocristais de Ludwigitas para a realização de medidas magnéticas	60
5.2.2 Medidas de magnetização em função da temperatura	61
5.2.3 A região de altas temperaturas ($T > 112 \text{ K}$)	63
5.2.4 A região de baixas temperaturas ($T < 112 \text{ K}$)	72
5.3 Medidas magnéticas de Ludwigitas $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ em função do ângulo de rotação	83
5.4 Medidas de capacidade calorífica em Ludwigitas $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$	90
5.5 Conclusões	94
6. Considerações Finais e Perspectivas Futuras	95
7. Referências Bibliográficas	98

1. Introdução

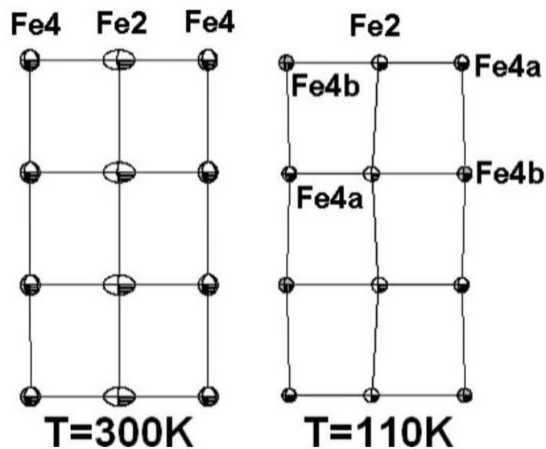
Materiais magnéticos fazem parte da história da humanidade e constituem uma parte indispensável na tecnologia moderna [1]. Eles compõem muitos dispositivos eletrônicos e eletromecânicos usados rotineiramente em nossas casas, nas indústrias e na medicina. Magnetos permanentes são essenciais nos dispositivos que armazenam energia em forma de campo magnético estático, e são de fundamental importância na conversão de energia mecânica em elétrica e vice-versa [2]. Os materiais magnéticos são continuamente empregados na tecnologia da informação, e uma relativamente nova sub-classe desses materiais, conhecidos como multiferríticos [3], são de grande apelo tecnológico para o armazenamento de dados, dentre outras aplicações que ainda desconhecemos. Desde a sugestão de Landau e Lifshitz [4] de que seria possível existir o acoplamento entre magnetismo e polarização elétrica por meio da deformação (piezomagnetismo e piezoelectricidade), a comunidade científica foi motivada a investigar o tema mais a fundo. As previsões de Dzyaloshinskii [5] e as observações de Astrov [6] deram abertura a uma série de descobertas desse acoplamento em diversos materiais, hoje conhecido como efeito magnetoelétrico linear. A importância científica e tecnológica dos materiais magnéticos e multiferríticos é grande, bem como a complexidade em estudá-los. Os testes e a compreensão dos mecanismos físicos responsáveis por essas interessantes propriedades requerem instrumentação e aporte teórico de vanguarda. O meu objetivo com esta Tese de Doutorado é, quiçá, poder registrar alguma contribuição na área, com foco no estudo dos materiais apresentados a seguir.

O primeiro material estudado neste trabalho foi o BiMn_2O_5 , que pertence à família RMn_2O_5 ($R = \text{Y, Er, Tm, Tb, Gd, Dy, Ho e Bi}$). Esses compostos são conhecidos por apresentar acoplamento entre as fases ferroelétrica e antiferromagnética (AFM), e são de particular interesse por apresentarem grande resposta dielétrica sob a ação de campos magnéticos [7]. Apesar de o BiMn_2O_5 ser isoestrutural aos outros RMn_2O_5 , seu estado fundamental magnético é distinto dos demais compostos dessa família. Apenas o BiMn_2O_5 se mantém em uma fase AFM comensurável abaixo de $T_N \approx 40 \text{ K}$ [8, 9], enquanto que outros compostos RMn_2O_5 apresentam instabilidade a uma fase incomensurável abaixo de $\approx 25 \text{ K}$ [8, 10]. Durante meu trabalho de mestrado [11], conduzi um estudo sistemático das propriedades dielétricas em amostras policristalinas de BiMn_2O_5 , obtidas pelo método de Pechini baseado em precursores poliméricos. Com a instalação

do novo magnetômetro MPMS^{®3} no Laboratório de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) na UFSCar, campus de São Carlos, sob a coordenação do Prof. Dr. Adilson J. A. Oliveira, consideramos a possibilidade de dar continuidade ao estudo e explorar as propriedades magnéticas e magnetoelétricas de monocristais desse material. Para isso, foi empregada a rota proposta por Yin *et al.* [12]. A elevada sensibilidade desse magnetômetro nos permitiu visitar algumas medidas já realizadas por outros autores, e explorar o acoplamento magnetoelétrico nesse material.

O segundo material estudado neste trabalho foi o $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$, pertencente à classe dos oxiboratos. Os materiais pertencentes a essa família, em geral, contêm íons metálicos localizados no interior de octaedros de oxigênios e íons de boro no centro de triângulos de oxigênios. Isso faz com que as estruturas cristalinas em que o boro tem coordenação triangular se arranjam em subestruturas em forma de fitas, escadas ou planos. Tal arranjo confere a esses materiais uma forte anisotropia nas interações de troca, caso contenham metais de transição $3d$. Por essa razão, muitos dos oxiboratos apresentam propriedades magnéticas não-convencionais e são considerados sistemas eletrônicos fortemente correlacionados de baixa dimensionalidade [13]. As Ludwigitas são uma subclasse dos oxiboratos, cuja composição é geralmente $\text{Me}_2\text{Me}'\text{O}_2\text{BO}_3$, onde Me e Me' representam íons metálicos. Em uma Ludwigita heterometálica, Me e Me' são metais distintos, enquanto que em uma Ludwigita homometálica, Me e Me' são iguais. Particularmente, na Ludwigita homometálica de ferro, de composição $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$, são conhecidos a coexistência de paramagnetismo dos íons Fe^{2+} com ordem magnética dos íons Fe^{3+} entre 70 K e 112 K [14, 15] e a mudança estrutural de uma das famílias de escadas abaixo de 283 K [16, 17]. Tal transição estrutural sugere a natureza de baixa dimensionalidade e a tendência ao ordenamento AFM nesse material. Nesse caso, a rede tende a sofrer dimerização devido ao acoplamento com a rede de *spins* [18]. Esse efeito também é favorecido pela curta distância entre $\text{Fe}_2\text{-Fe}_4$: $\approx 2.79 \text{ \AA}$ em temperatura ambiente, comparados a $\approx 2.61 \text{ \AA}$ no Fe metálico [19, 20].

Figura 1: Arranjo estrutural das escadas Fe4-Fe2-Fe4 acima ($T = 300$ K) e abaixo ($T = 110$ K) da transição estrutural do $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$. A direção vertical corresponde ao eixo c . Fonte: [19, 20].



Através da colaboração entre a Profa. Dra. Lygia C. M. Walmsley (UNESP, campus de Rio Claro), o Prof. Dr. Mucio Continentino (CBPF, Rio de Janeiro) e Prof. Dr. João Carlos Fernandes da Universidade Federal Fluminense (que produziu os monocristais), foram obtidas amostras de Ludwigita homometálica de Ferro, $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$, cuja síntese e caracterização estrutural são reportadas em [19, 21, 22]. Um estudo das propriedades elétricas em baixas temperaturas foi iniciado por mim sob a orientação da Profa. Dra. Lygia Walmsley e conduzido de maneira sistemática pelo colega Éverton Carvalho dos Santos durante seu trabalho de Mestrado na UNESP, campus de Rio Claro [23]. Esse trabalho resultou em informações à respeito contribuição da soltura dos domínios de ordenamento de carga nas propriedades de transporte elétrico na região de temperatura próxima de ambiente, que instigaram a curiosidade em se observar a natureza dos ordenamentos magnéticos mais a fundo. [24]

Aliado a esse fato, a falta de concordância dos resultados das medidas magnéticas anteriores obtidas por diferentes técnicas, deixaram muitas questões em aberto sobre o ordenamento magnético nesse material. A alta sensibilidade do magnetômetro MPMS[®]3 nos permitiu considerar a possibilidade de realizar medidas magnéticas com apenas um cristal em diferentes direções, a fim de explorar sua anisotropia magnética. Medidas anteriores haviam sido feitas com vários cristais colados em um mesmo porta-amostras [25], mas com a sensibilidade aprimorada do novo equipamento seria possível medir um único cristal por vez. Como esperado, foi possível reproduzir medidas já apresentadas na literatura, mas com melhor sensibilidade,

resolução e em novas condições experimentais, revelando dados inéditos. Medidas de calor específico foram realizadas com a aplicação de campo magnético utilizando o PPMS[®], e também dão pistas da interação magnética com a rede cristalina.

É importante apontar algumas interessantes semelhanças entre o BiMn₂O₅ e o Fe₃O₂BO₃:

Ambos apresentam estrutura ortorrômbica *Pbam* em temperatura ambiente [8, 9, 21];

- Ambos manifestam a coexistência de sítios com valências mistas dos íons de metais de transição: Mn⁴⁺ e Mn³⁺ no BiMn₂O₅ e Fe²⁺ e Fe³⁺ no Fe₃O₂BO₃ [8, 21];
- Ambos apresentam altos valores da constante dielétrica próximo à temperatura ambiente. Amostras policristalinas de BiMn₂O₅ apresentaram comportamento ferroelétrico *relaxor* [26, 27], enquanto que amostras monocristalinas de Fe₃O₂BO₃ apresentaram evidências de comportamento tipo CDW [28]. Do ponto de vista tecnológico, esta é uma qualidade muito desejável. A perda dielétrica observada em amostras mais condutoras de BiMn₂O₅ impede a aplicação de campos elétricos altos, limitando sua aplicação como um material multiferróico [29];
- As estruturas magnéticas encontradas em ambos materiais em decorrência da competição entre a repulsão eletrostática entre os íons e as possíveis configurações dos *spins* sugere a existência de frustração magnética [10, 22, 30, 31];
- Em ambos os materiais existe uma expressiva contribuição proporcional a T^2 na capacidade calorífica (C_p) em baixas temperaturas, inicialmente reportadas por [32] no Fe₃O₂BO₃ e por [8] no BiMn₂O₅. Medidas complementares em Fe₃O₂BO₃ foram realizadas nesse trabalho, e serão discutidas no Capítulo 5.
- Ambos os materiais apresentam pequena componente de magnetização no eixo *c*, fora do plano *ab*. No BiMn₂O₅, foi reportado por Vecchini *et al.* [9], e no Fe₃O₂BO₃ será apresentado no Capítulo 5;
- A frustração magnética reportada por [33] no BiMn₂O₅ e apresentada no Capítulo 5 para o Fe₃O₂BO₃ desempenha um importante papel na formação de estados fundamentais degenerados em baixas temperaturas.

No Capítulo 2 apresento uma revisão dos conceitos básicos do magnetismo, aplicados ao estudo dos dois materiais abordados neste trabalho. No Capítulo 3 apresento as técnicas

experimentais empregadas na síntese do BiMn_2O_5 e caracterização física do BiMn_2O_5 e $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$. No Capítulo 4 apresento e discuto os resultados obtidos com as tentativas de síntese e caracterização dos monocristais de BiMn_2O_5 . No Capítulo 5, apresento e discuto os resultados da caracterização magnética e térmica de $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$. Finalmente, no Capítulo 6, apresento as conclusões desse estudo, e as perspectivas futuras a serem exploradas.

2. Fundamentação Teórica

2.1. Magnetismo em sólidos – conceitos fundamentais

O momento de dipolo magnético m é definido como o vetor que relaciona o torque τ exercido sobre um objeto por meio de um campo magnético aplicado H [34]:

$$\tau = m \times H \quad \text{Eq. 1}$$

Quando um campo magnético externo H é aplicado em um material de volume v , o seu efeito é modificar a sua magnetização $M = m/v$, que para cada tipo de material apresenta uma origem distinta. Na presença de um campo magnético externo, os momentos de dipolo respondem de forma a criar um campo de indução $B = \mu_0(H + M)$, em que $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ N}\cdot\text{A}^{-2}$ é a permeabilidade magnética do vácuo. O tensor susceptibilidade magnética χ_{ij} , definido por

$$\chi_{ij} = \frac{\partial M_i}{\partial H_j} \quad \text{Eq. 2}$$

pode ser interpretado como uma resposta quantitativa do material a um determinado valor de campo magnético externo. A variação de χ_{ij} com a temperatura muitas vezes fornece evidências importantes a respeito da fase magnética do material, e descontinuidades e variações abruptas no seu valor em função da temperatura são evidências de transições entre outras fases.

Com a finalidade de simplificar a notação, a partir deste ponto H será a representação simplificada da intensidade do tensor H_j e M será a representação da soma das componentes de M_i no espaço. χ fará o papel da representação simplificada de χ_{ij} . É importante, porém, que o leitor não seja tentado a interpretar a relação simplificada $M = \chi H$ como linear. Apesar de servir como boa aproximação para seletos materiais em determinadas temperaturas e baixos campos, não é uma relação geral.

O *spin* S é a origem do momento magnético intrínseco dos elétrons, e pode ser expresso em termos do magneton de Bohr: $\mu_B = 9,274 \times 10^{-24} \text{ A}\cdot\text{m}^2$. Combinados com o momento angular orbital, os *spins* geram os momentos magnéticos atômicos intrínsecos. Em átomos em que as últimas camadas não estão totalmente preenchidas ocorre um desbalanço entre os momentos

dos *spins up* e *down*, resultando em um momento magnético não-nulo do átomo. Em contrapartida, para as camadas totalmente preenchidas todos os momentos de *spin* dos elétrons se cancelam, resultando em um momento magnético nulo. Estes momentos magnéticos não-nulos de cada átomo podem interagir entre si em diferentes escalas de energia, resultando em diferentes tipos de estados magnéticos [1]. Werner Heisenberg demonstrou em 1929 que as interações responsáveis pelo surgimento do magnetismo em sólidos possuíam natureza eletrostática, que reflete a repulsão de Coulomb entre elétrons vizinhos, considerada em conjunto com o princípio de Pauli, que impede que dois elétrons ocupem o mesmo estado quântico: dois elétrons não podem estar no mesmo lugar se tiverem o mesmo *spin*. Heisenberg formulou a Hamiltoniana que representa a interação entre dois átomos vizinhos, de *spins* eletrônicos totais S_i e S_j , dados em unidades da constante de Planck $\hbar = 1,055 \times 10^{-34}$ J.s :

$$\mathbf{H} = -2JS_i \cdot S_j \quad \text{Eq. 3}$$

em que J é a constante de troca. Valores positivos de J sugerem que os *spins* dos sítios i e j tendem a adotar o alinhamento paralelo, enquanto que valores negativos sugerem que os mesmos *spins* tendem a adotar o alinhamento antiparalelo. A teoria do campo médio introduzida por Pierre Weiss e o trabalho de Pierre Curie foram capazes de elucidar as transições entre ordem e desordem magnética, que abrem um leque de possibilidades de interações e propriedades magnéticas [1]. Dentro do escopo desta Tese de Doutorado, serão discutidos os principais tipos de magnetismo: Paramagnetismo (PM), Antiferromagnetismo (AFM), Ferromagnetismo (FM) e Ferrimagnetismo (FIM), embora existam casos adicionais que aqui não serão abordados. Para cada caso, serão consideradas as interações de troca eletrônica correspondente.

2.2 Paramagnetismo

Uma coleção de n elétrons localizados com população idêntica de estados *spin up* e *spin down* é perturbada pela ação de um campo magnético externo, e se torna cada vez mais desigual na medida em que a magnitude do campo externo é aumentada. A energia térmica compete com esse efeito, de modo a promover a homogeneização das populações na medida em

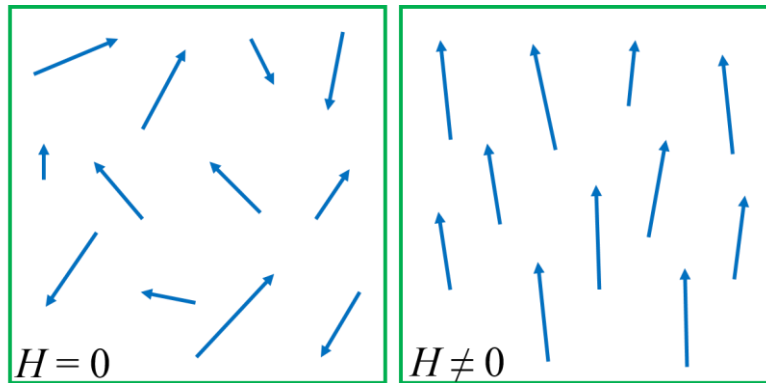
que a temperatura é elevada. Esse fenômeno é conhecido como paramagnetismo de Curie, e contrasta com a redistribuição da densidade de estados de uma coleção de n elétrons livres sob ação de um campo magnético. Esta última é conhecida como PM de Pauli e é independente da temperatura e de menor magnitude do que a susceptibilidade devido ao PM de Curie [1]. Átomos ou moléculas que possuem elétrons desemparelhados apresentam um momento magnético resultante não-nulo. Quando submetidos a um campo externo H , o material se magnetiza em sua direção, devido à sua suscetibilidade magnética positiva ($\chi > 0$). No entanto, se este campo magnético for removido, ou se houver um aumento da temperatura T do sistema (aumento da energia térmica), os momentos magnéticos voltam a apresentar orientações aleatórias devido à fraca interação entre os vizinhos e, conseqüentemente, a magnetização total volta a ser nula. Em sólidos, ambas as contribuições PM do tipo Curie e Pauli estão presentes, mas esta última muitas vezes é mascarada experimentalmente devido à pequena contribuição. Em geral, a susceptibilidade magnética de materiais PM pode ser descrita pela lei de Curie χ_C , somada a um termo constante devido à contribuição de Pauli χ_P [1]:

$$\chi = \chi_C + \chi_P \Rightarrow \chi = \frac{n\mu_0\mu_B^2}{k_B T} + \frac{3n\mu_0\mu_B^2}{2\varepsilon_F} \quad \text{Eq. 4}$$

onde $C = \frac{n\mu_0\mu_B^2}{k_B}$ é a constante de Curie, diferente para cada material. ε_F é a energia de Fermi e $k_B = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ é a constante de Boltzmann. Da Equação 4 observa-se que ao aumentar a temperatura do sistema, o valor da suscetibilidade magnética χ diminui, elevando a desordem magnética do material. Se o material em estudo apresentar algum tipo de anisotropia, espera-se que o comportamento de C em função da temperatura seja distinto para diferentes orientações da amostra com relação ao campo magnético aplicado durante uma medida de M vs. T [1, 35].

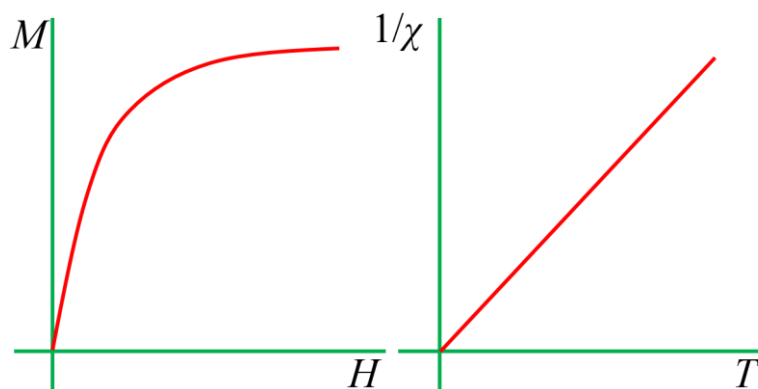
Na Figura 2 é mostrado um esquema simplista da organização dos momentos magnéticos em um material PM sem ação de campo externo, e sob ação de campo externo. Da Equação 4, observa-se também que o material se torna mais suscetível à ação do campo na medida em que sua temperatura é reduzida.

Figura 2: Representação esquemática da organização dos momentos magnéticos em um material PM sem (esquerda) e sob (direita) ação de um campo magnético externo. Fonte: adaptado de [1].



O modelo teórico do PM prevê o uso de funções de Brillouin para descrever a curva de M vs. H , que assume diferentes formas dependendo do valor de J e evidencia a tendência à saturação para altos valores de H , quando toda a população de momentos magnéticos foi alinhada com o campo. Na Figura 3 são mostradas as curvas características de M vs. H e de χ^{-1} vs. T . Como $\chi^{-1} \propto T$, sua visualização e entendimento são mais simples, e usados com bastante frequência.

Figura 3: Curvas características de M vs. H (esquerda) e χ^{-1} vs. T (direita) para um material PM. Fonte: adaptado de [1].



2.3 Ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo

2.3.1 Interações de troca eletrônica

Nos sistemas PM, as interações entre os momentos magnéticos vizinhos são muito fracas e eles podem ser vistos como quase independentes entre si. Em materiais que apresentam ordenamento FM, AFM ou FIM, os momentos magnéticos não podem ser tratados individualmente porque as interações entre vizinhos apresentam um importante papel na resposta magnética do material. Neste cenário, deve-se considerar que um momento afeta o vizinho devido às interações entre eles acontecerem em uma escala de energia comparável à energia térmica. No momento em que a energia das interações magnéticas excede a energia térmica, o material pode sofrer uma transição magnética de um sistema PM para um sistema magneticamente ordenado. Para diversos materiais a interação entre os momentos se torna maior que agitação térmica abaixo de uma determinada temperatura crítica para cada um deles. Tal interação pode levar ao alinhamento paralelo ou antiparalelo dos momentos magnéticos. Em certas situações, podem ainda levar a estados que competem entre si, criando várias possibilidades de estados fundamentais magnéticos degenerados [31].

A teoria do campo molecular, introduzida por Pierre Weiss em 1906, propõe a existência de um campo molecular proporcional à magnetização. A constante de proporcionalidade n_w adiciona uma contribuição interna ao campo externo aplicado H , de modo a gerar o campo interno efetivo H^i :

$$H^i = n_w M + H \quad \text{Eq. 5}$$

A magnetização é descrita pelas funções de Brillouin, que por sua vez são funções de J . O resultado dessas considerações é a introdução de uma temperatura crítica θ_p na lei de Curie, denominada agora lei de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p} \quad \text{Eq. 6}$$

onde

$$\theta_p = \frac{\mu_0 n_w n g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B}; C = \frac{\mu_0 n p_{eff}}{3k_B} \text{ e } p_{eff} = \mu_B g \sqrt{J(J+1)} \quad \text{Eq. 7}$$

no qual $g \approx 2$ é o fator giromagnético.

A indistinguibilidade entre dois elétrons interagentes faz com que a densidade eletrônica se mantenha a mesma, caso esses elétrons troquem de posição. Como elétrons são férmions, a única solução possível é que as funções de onda de ambos elétrons sejam antissimétricas, e o principal resultado é que esse efeito aumenta o valor esperado entre as posições quando as funções de onda se superpõem. A generalização de Heisenberg (Equação 3), juntamente com a noção do campo efetivo H^i (Equação 5) permitem calcular a interação de um momento com esse campo, que é equivalente ao cálculo da interação do momento e toda a sua vizinhança. No entanto, as inúmeras possibilidades de arranjos de nuvens eletrônicas podem levar a mecanismos de interação que competem entre si, tornando muito complexa a interpretação dessas interações em materiais reais. A conclusão mais importante acerca dessas observações é que as interações de troca representam a origem quântica do FM [1].

Nos materiais isolantes, os elétrons estão localizados. Apesar de haver pequena superposição entre orbitais $3d$ em metais de transição, o que ocorre é a hibridização por meio dos orbitais $2p$ dos oxigênios ponteantes, chamada de interação de supertroca. A ocupação e degenerescência dos orbitais $3d$ influencia na magnitude e sinal de J , e os casos possíveis de se considerar são abordados pelas regras de Goodenough-Kanamori-Anderson [1, 34]. Não é do escopo dessa Tese dissertar com profundidade acerca dessas regras, mas é importante ter em consideração que quando o ângulo entre o íon magnético-íon ligante-íon magnético é 180° , o acoplamento é geralmente AFM, e quando esse ângulo é 90° , o acoplamento é geralmente FM fraco. No entanto, para ambos os casos há exceções, que levam em conta os resultados das integrais de troca e geometrias específicas [34].

Alguns materiais ainda exibem uma componente de troca antissimétrica, representada pela Hamiltoniana

$$\mathbf{H} = -D \cdot (S_i \times S_j) \quad \text{Eq. 8}$$

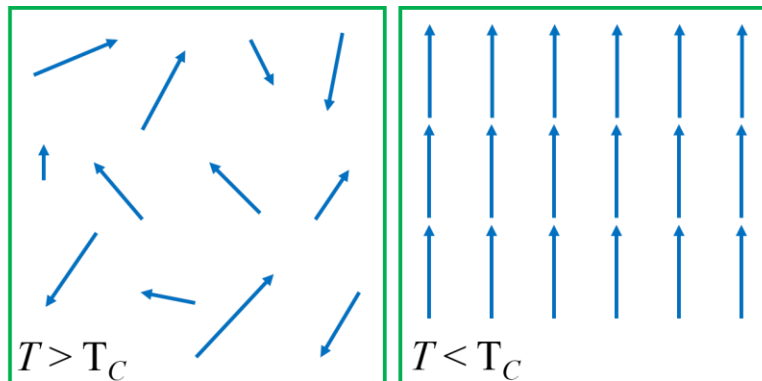
também conhecida como interação de Dzyaloshinski–Moriya (DM). É um efeito de ordem superior que ocorre em íons já acoplados por interação de supertroca, e, portanto, sua magnitude é menor:

$|D/J| \approx 10^{-2}$. Em um AFM, o resultado dessa interação é uma suave inclinação dos *spins*, da ordem de apenas 1° , causando o aparecimento de um momento resultante perpendicular à orientação AFM [1].

2.3.2 Ferromagnetos

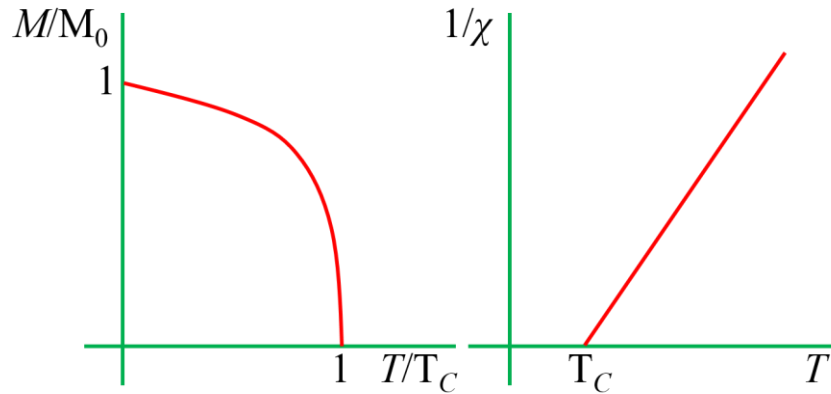
No caso em que os momentos magnéticos se alinham paralelamente abaixo de uma temperatura crítica, o ordenamento é considerado FM. A temperatura crítica θ_p recebe então o nome de temperatura de Curie (T_C) [1]. Na Figura 4 é mostrado um esquema simplista da organização dos momentos magnéticos em um material FM acima da temperatura de Curie (e, portanto, ainda no estado PM), e abaixo dela.

Figura 4: Representação esquemática da organização dos momentos magnéticos em um material FM acima (esquerda) e abaixo (direita) da temperatura de Curie, T_C . Fonte: adaptado de [1].



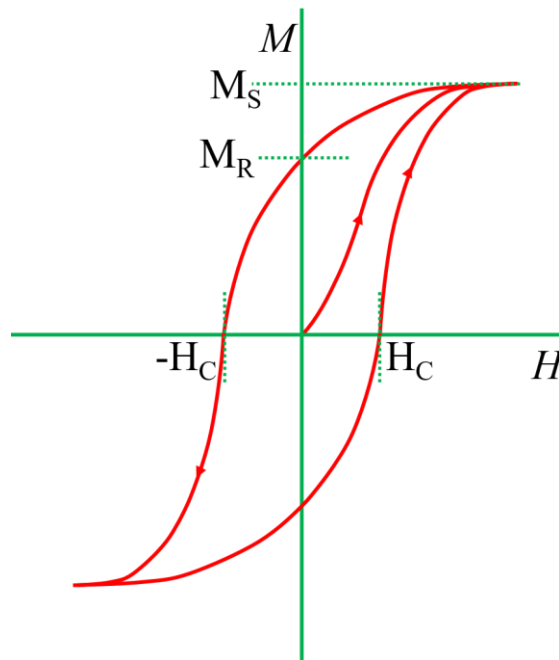
Na Figura 5 são mostradas as curvas características da magnetização relativa M/M_0 vs. T de um material FM para o estado FM ($T < T_C$) e M vs. H e de χ^{-1} vs. T quando no estado PM ($T > T_C$).

Figura 5: Curvas características de um material FM M/M_0 vs. T para $T < T_C$ (esquerda) e χ^{-1} vs. T (direita) para $T > T_C$. Fonte: adaptado de [1].



Talvez a característica mais marcante de um material FM seja sua capacidade de reter magnetização mesmo na ausência de um campo magnético externo. Tal característica se resume graficamente em uma curva de histerese, como exemplificado na Figura 6. A curva virgem é aquela que parte da origem e evolui com o campo magnético até atingir o valor da magnetização de saturação, M_s . Este ponto significa que os momentos magnéticos já atingiram seu máximo alinhamento com o campo. Na medida em que o campo magnético é removido, a magnetização reduz até atingir o valor de remanência M_R quando $H = 0$. Nesta condição, se a temperatura não for elevada acima de T_C , o material reterá esse valor de magnetização. Finalmente, quando o campo magnético é invertido de sinal e elevado até um valor $H = -H_C$ tal que $M(|H_C|) = 0$, este é chamado de campo magnético coercitivo, no qual a magnetização líquida do material volta a ser nula. O ciclo da curva de histerese continua, obedecendo à modulação temporal do campo magnético.

Figura 6: Representação de uma típica curva de histerese FM. Fonte: adaptado de [1].

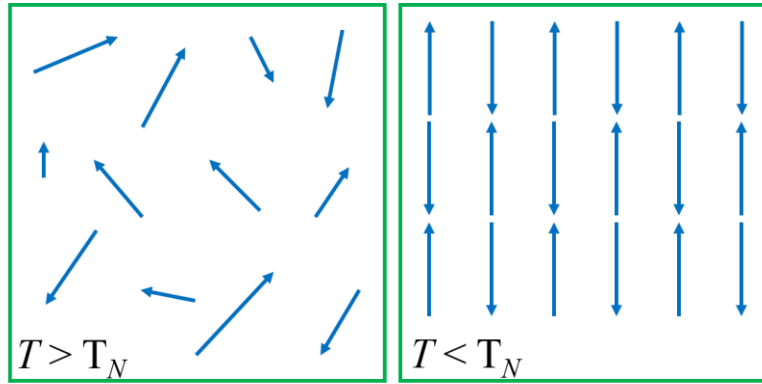


2.3.3 Antiferromagnetos

Quando o alinhamento entre os momentos magnéticos se torna antiparalelo abaixo da temperatura crítica, o ordenamento é considerado AFM e a temperatura crítica é chamada de Temperatura de Neél (T_N). Abaixo de T_N , os materiais AFM apresentam duas sub-redes magnéticas, chamadas A e B . Dentro das redes os momentos magnéticos estão paralelos entre si, mas antiparalelos em relação à outra rede magnética.

Na Figura 7 é mostrado um esquema simplista da organização dos momentos magnéticos em um material AFM acima (e, portanto, ainda no estado PM) e abaixo da temperatura de Neél.

Figura 7: Representação esquemática da organização dos momentos magnéticos em um material AFM acima (esquerda) e abaixo (direita) da temperatura de Néel, T_N . Fonte: adaptado de [1].



A partir da Figura 7, pode-se imaginar duas situações onde uma medida da suscetibilidade de um material AFM é feita:

- a) Com o material orientado de modo em que o alinhamento dos momentos magnéticos seja paralelo ao eixo de referência do sistema de detecção;
- b) Com o material orientado de modo em que o alinhamento dos momentos magnéticos seja perpendicular ao eixo de referência do sistema de detecção;

Em (a), espera-se que a intensidade das magnetizações M_A e M_B de cada sub-rede abaixo de T_N cresça na medida em que a temperatura seja reduzida, fazendo com que $M_A + M_B = M \rightarrow 0$ quando $T \rightarrow 0$, que significa uma compensação total dos momentos em direções opostas. Em contrapartida, em (b) espera-se que abaixo de T_N a suscetibilidade não se altere com a variação da temperatura [1].

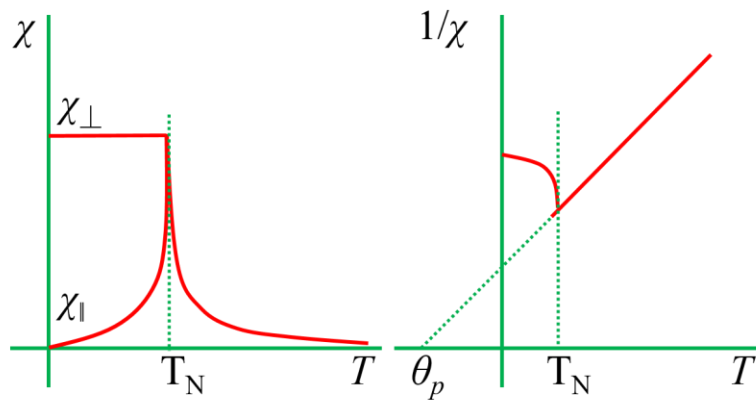
O deslocamento da curva da suscetibilidade χ de um material AFM para $T > T_N$ faz com que o valor de θ_p , obtido a partir da extrapolação da curva de χ^{-1} vs. T , seja negativo. O significado físico de sua análise está na possibilidade de a partir dele, obter o valor de J . Em uma outra abordagem teórica, C. Kittel [35] propõe a relação:

$$\chi_{\text{Kittel}} = \frac{(C_A + C_B)T - 2\mu C_A C_B}{T^2 - T_C^2}, \quad C = C_A + C_B \quad \text{Eq. 9}$$

que pressupõe a interação por campos médios entre sub-redes antiparalelas, já esperando por um ordenamento AFM abaixo da temperatura crítica T_C .

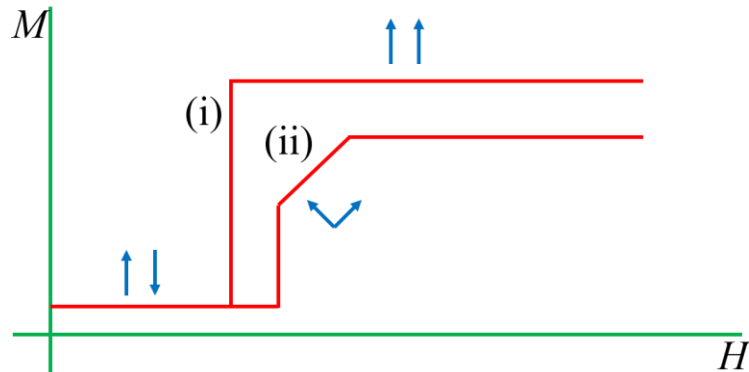
Na Figura 8 são mostradas as curvas características de χ vs. T de um material AFM para $T < T_N$ nas direções paralela e perpendicular a H e χ^{-1} vs. T para $T > T_N$.

Figura 8: Curvas características de χ vs. T de um material AFM para $T < T_N$ e χ^{-1} vs. T para $T > T_N$. Fonte: adaptado de [1].



Quando um campo magnético externo suficientemente intenso é aplicado em um material AFM, a configuração de menor energia dos *spins* das sub-redes deixa de ser a antiparalela, e passa a ser similar à de um PM saturado. Quando a transição ocorre abruptamente da configuração saturada antiparalela para a saturada paralela, é denominada metamagnética. Se a transição passa por um estado onde há um ângulo intermediário entre os momentos magnéticos, a transição é denominada *spin-flop*. Na Figura 9 são ilustradas ambas as situações quando observadas em uma medida de M vs. H .

Figura 9: Curvas características de uma transição (i) metamagnética e (ii) *spin-flop*. Fonte: adaptado de [1].

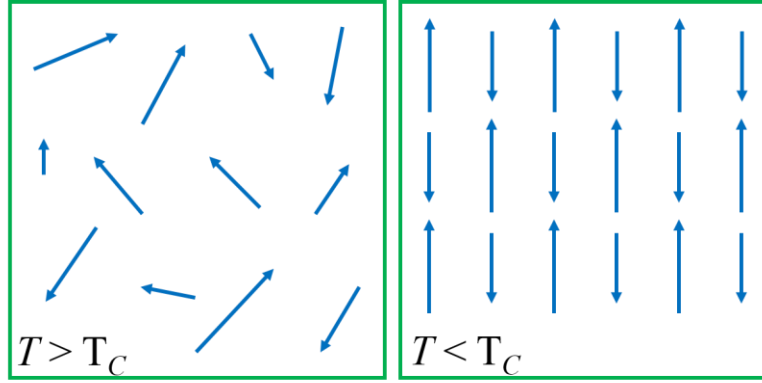


2.3.4 Ferrimagnetos

Talvez o material magnético conhecido há mais tempo pela humanidade seja a Magnetita, Fe_3O_4 , um FIM. Por volta do ano 206 A.C. os Chineses perceberam que este mineral sempre se alinhava em uma mesma direção quando permitido girar livremente, e por volta do Séc. XI D.C. começaram a usá-lo para se orientar em navegações. A partir do Séc. XIII D.C., seu uso em navegações também foi reportado pelos Persas e outros povos na Europa Oriental [1].

Quando abaixo de uma temperatura crítica os momentos magnéticos em um sólido tendem a um alinhamento espontâneo antiparalelo, mas sem compensação total como no caso AFM, tal ordenamento é chamado de FIM. Essa temperatura crítica é conhecida por temperatura de Néel FIM e também abreviada por T_C . Pode-se imaginar um FIM como um AFM de duas sub-redes desiguais antiparalelas A e B com respectivos momentos magnéticos M_A e M_B [1], como representado na Figura 10.

Figura 10: Representação esquemática da organização dos momentos magnéticos em um material FIM acima (esquerda) e abaixo (direita) da temperatura de Néel FIM, T_C . Fonte: adaptado de [1].



A expressão para a suscetibilidade magnética de um FIM acima de T_C é dada por

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta}{C_A + C_B} - \frac{C''}{T - \theta'} \quad \text{Eq. 10}$$

Onde

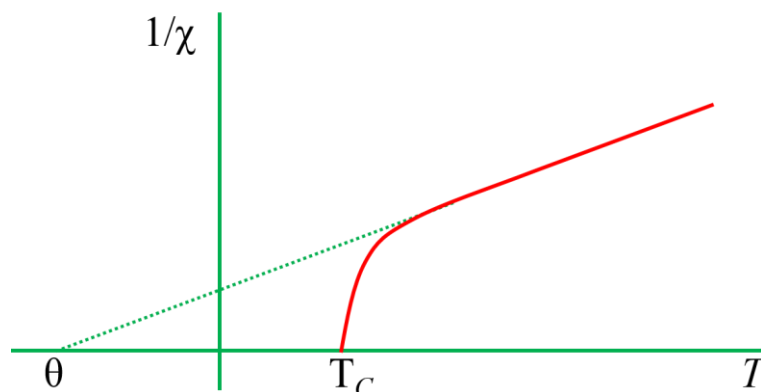
$$C'' = \left(\frac{C_A C_B n_{AB}^2}{C_A + C_B} \right) \left[C_A (1 + n_{AA}) - C_B (1 + n_{BB}) \right]^2 \quad \text{Eq. 11}$$

$$\theta = \left(\frac{C_A C_B n_{AB}}{C_A + C_B} \right) \left[n_{AA} \frac{C_A}{C_B} - n_{BB} \frac{C_B}{C_A} - 2 \right] \quad \text{Eq. 12}$$

$$\theta' = \left(\frac{C_A C_B n_{AB}}{C_A + C_B} \right) \left[n_{AA} + n_{BB} + 2 \right] \quad \text{Eq. 13}$$

As variáveis n_{ij} são os coeficientes da interação de troca, e C_A e C_B são as constantes de Curie para as sub-redes A e B , respectivamente [1]. A curva característica de χ^{-1} vs. T para um FIM é ilustrada na Figura 11.

Figura 11: χ^{-1} vs. T para um material FIM. Fonte: adaptado de [1].



O tratamento apresentado na Equação 10 envolve muitas variáveis, e por isso se torna bastante difícil de ser aplicado em uma situação real em que se faz um ajuste da curva χ^{-1} vs. T no estado PM. Muitas vezes o que se observa é algo bem mais simples, como uma componente constante na suscetibilidade que independe da temperatura. De fato, J. H. van Vleck demonstrou que se houver uma componente de *spin* resultante e o momento angular orbital de um átomo ou molécula for zero, haverá flutuações do momento angular ao longo do eixo molecular que contribuirão para um termo independente da temperatura na suscetibilidade [36]. Sua contribuição pode então ser somada à do PM dependente da temperatura como um termo constante χ_{VV} . Dessa forma:

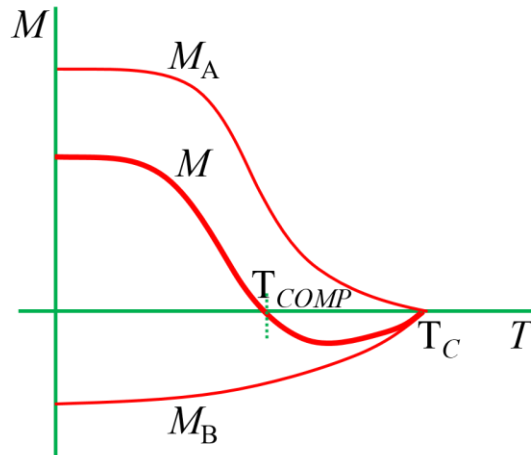
$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p} + \chi_{VV} \quad \text{Eq. 14}$$

Esse novo termo é de fácil processamento por algoritmos de ajuste de dados, e a constatação desse tipo de comportamento é de grande significância física. A origem desse termo constante é normalmente relacionada com a quebra da degenerescência dos estados orbitais eletrônicos devido à interação com o campo elétrico estático produzido pela distribuição de cargas na vizinhança [36].

Um fenômeno curioso que pode acontecer em um FIM é o cancelamento da magnetização líquida do material a uma determinada temperatura de compensação T_{COMP} . Essa

condição é satisfeita quando $M_A + M_B = 0$ e depende do formato que cada uma das curvas de magnetização descreve em função da temperatura. Na Figura 12 é ilustrada essa situação.

Figura 12: Magnetização das sub-redes desiguais A e B de um material FIM em função da temperatura. Fonte: adaptado de [1]



2.3.5 Outras formas de ordenamento magnético

O alinhamento dos momentos magnéticos atômicos em um estado ordenado não precisa ser necessariamente colinear. Múltiplas sub-redes não-colineares são encontradas no manganês e suas ligas. Outros materiais como MnSi ou Mn₃Au apresentam estruturas magnéticas helicoidais ou espirais, incomensuráveis à rede cristalina. O congelamento de momentos magnéticos em materiais amorfos ou desordenados em orientações aleatórias pode dar origem a magnetos conhecidos como vidros de *spin* [1]. Quando a estrutura cristalina assume uma geometria peculiar e desfavorável ao arranjo harmonioso dos *spins*, como uma rede triangular, por exemplo, pode ocorrer ainda um fenômeno chamado frustração magnética. A frustração pode distorcer o formato esperado de curvas de magnetização em função do campo e da temperatura, e até dar origem a fenômenos dependentes do tempo [37]. Um parâmetro experimental interessante para a avaliação do “grau” de frustração magnética é relação $|\theta_p|/T_N$ [31].

3. Técnicas Experimentais

Neste Capítulo são apresentadas as técnicas experimentais que permitiram a obtenção das amostras que foram investigadas, bem como foram obtidos os resultados apresentados nesta Tese de Doutorado.

3.1. Crescimento de cristais por meio da técnica “Floating Zone”

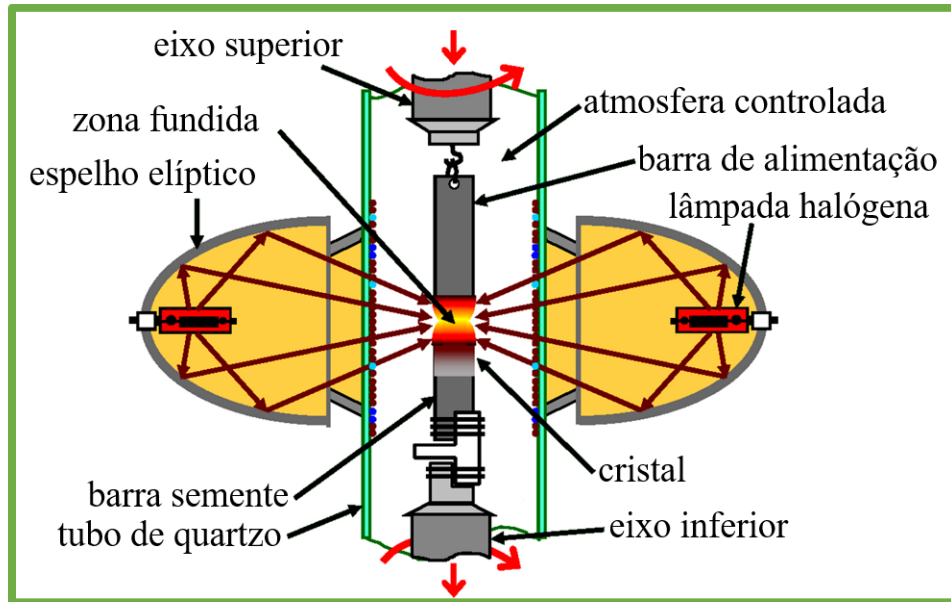
O crescimento de cristais por meio da técnica chamada “Floating Zone” consiste em partir de duas barras cilíndricas do pó prensado e sinterizado do material que se deseja crescer, e aquecê-los por meio de radiação no espectro infravermelho. As barras, fixadas solidárias a dois eixos verticais, são colocadas em movimento de rotação em direções opostas. Por meio de um sistema de controle da posição vertical dos eixos, elas são trazidas muito próximas uma da outra, a cerca de 1 mm de separação vertical. Em equipamentos comerciais destinados a essa técnica [38], é possível realizar essa operação de maneira bastante simples com a ajuda de controles externos e visualização do interior do forno por meio de câmeras.

A região em torno das extremidades próximas da barra é aquecida por meio da incidência de radiação de alta potência na região do infravermelho, normalmente proveniente de lâmpadas halógenas focalizadas por meio de espelhos metálicos parabólicos resfriados a água e recobertos com alumínio ou ouro para máxima refletividade [38]. Os espelhos são protegidos por um tubo espesso de quartzo que envolve a amostra e ainda permite o controle da atmosfera na região de crescimento do cristal. A taxa de aquecimento desejada é controlada por meio do ajuste da tensão aplicada nas lâmpadas. O material é aquecido até que ocorra a fusão, que é percebida pela súbita aparência líquida e brilhante que adquirem as extremidades das barras do pó, normalmente de textura opaca. Com o escorrimento das pontas fundidas, as barras se unem e neste momento é observada a formação de um menisco cinturado.

Simultaneamente as barras então unidas são transladadas na direção vertical para que a zona fundida seja movida ao longo do material. O movimento de rotação promove a

homogeneização do fundido e a translação vertical faz com que o material logo abaixo da zona fundida se resfrie lentamente e cristalize. Com o ajuste adequado das velocidades de rotação, translação e da potência da radiação aplicada, é possível crescer cristais da ordem de 30-70 mm de diâmetro e 100 mm de comprimento. [39]. Na Figura 13 é apresentado um esboço de um forno para crescimento de cristas pelo método “Floating Zone”.

Figura 13: Esboço de um forno para crescimento de cristas pelo método “Floating Zone”. Fonte: adaptado de [40]



Dentre as vantagens deste método de crescimento de cristais, destacam-se:

- A possibilidade de partir de material em pó prensado e sinterizado, e conseqüentemente a possibilidade de escolher a rota desejada para a síntese do pó;
- As dimensões máximas do cristal formado são da ordem de 5 mm de diâmetro por 100 mm de comprimento na maioria dos fornos comerciais;
- Permite visualizar o crescimento ao vivo por meio de uma câmera instalada na frente de uma janela com filtros que dá acesso visual à zona fundida;
- Não requer o uso de cadinho, que por ser construído geralmente em metais nobres, o que o torna caro. Além disso, na maioria dos casos é difícil retirar o material que fica aderido ao cadinho, sendo necessário utilizar solventes que são também caros e perigosos, como, por

exemplo, ácido fluorídrico. Os cadinhos precisam periodicamente serem reformados devido às deformações mecânicas causadas durante as tentativas de remoção do material.

As desvantagens desse método também são consideradas:

- O ajuste dos parâmetros de crescimento, como velocidades de rotação, translação, rampas de aquecimento das lâmpadas e potência final para crescimento é complexo. Podem ser necessárias várias tentativas até que se possa obter um cristal;
- Como o método depende da absorção de radiação pelo material para que ele esquite até o ponto de fusão, não é adequado para muitas ligas metálicas, que são altamente refletivas;
- A fim de atingir a fase esperada, é desejável conhecer o diagrama de fases de fusão do material já sintetizado. Diagramas de fase que descrevam apenas a formação do material (mais comuns), geralmente não são de muita ajuda;
- Não se conhece exatamente a temperatura da zona fundida, pois não é possível instalar um termômetro próximo a ela. A única referência é a visual, de quando o material se funde. A utilização de pirômetros baseados em radiação infravermelha não é viável, por conta das propriedades de absorção óptica do tubo de quartzo que envolve a amostra. Pirômetros ópticos podem ser usados, mas o erro da medida de temperatura pode invalidar a utilidade prática da medida;
- O cristal produzido é uma barra cilíndrica, na qual as direções cristalográficas não são conhecidas. É preciso determiná-las por meio de alguma técnica de análise estrutural, e então fazer o corte preciso das faces, caso o estudo posterior requeira alinhamento das direções cristalográficas em relação a algum referencial externo;
- Em muitos casos, a estequiometria dos precursores pode não ser mantida.

3.2. Crescimento de cristais por meio da técnica de fluxo

O crescimento de cristais por meio da técnica de fluxo consiste em utilizar um composto com ponto de fusão mais baixo que os demais reagentes formadores da amostra, com o objetivo de promover um meio líquido com alta difusividade iônica e abaixar o ponto de fusão dos demais reagentes pela formação de uma mistura eutética. Na medida em que a temperatura dessa

mistura é reduzida, a nucleação dos outros reagentes começa a ocorrer, e os cristais crescem separados uns dos outros, graças também ao fluxo. [41]

Uma variante desse método consiste em utilizar um dos próprios reagentes em excesso. Esse recurso é bastante conveniente quando um dos reagentes já possui todas as características favoráveis para ser um bom fluxo. Neste caso, conforme ocorre a nucleação, a concentração de íons na fase líquida diminui e então a temperatura de fusão da mistura também diminui, ainda que ligeiramente. Ainda assim, devido ao excesso de fluxo, o meio continua sendo bastante favorável à difusão iônica. Por isso deve-se obedecer a rampa de resfriamento de maneira lenta e monotônica, para promover a solidificação ordenada dos constituintes do cristal e ainda assim promover um ambiente com boa difusividade iônica. [12]

Dentre as vantagens desse método, destacam-se:

- A relativa simplicidade do aparato experimental: um forno com bom controle de temperatura, um cadinho de material inerte e reagentes para a síntese em estado sólido;
- A obtenção de cristais naturalmente “soltos” e com hábitos cristalinos aparentes, que facilita muito a manipulação posterior para demais caracterizações, por apresentar faces planas que servem de referência, sem a necessidade de cortar ou lapidar;
- O controle de temperatura é preciso, já que o termômetro é situado próximo ao cadinho, e o gradiente de temperaturas é pequeno dentro de uma região suficientemente grande.

Em contrapartida, as desvantagens são:

- A necessidade de utilizar um cadinho de material inerte (platina, irídio, entre outros) que são geralmente bastante caros e facilmente danificados a cada tentativa de remoção das amostras;
- A obtenção de cristais de pequenas dimensões (milimétricas ou sub-milimétricas), na maioria dos casos;
- A dificuldade em retirar os cristais do fluxo solidificado, se não for empregado nenhum método de centrifugação a quente;
- A necessidade de conhecer o diagrama de fases da mistura dos reagentes, ou ao menos ter um ponto de partida.

3.3. Medidas magnéticas em função da temperatura, campo magnético e ângulo de rotação

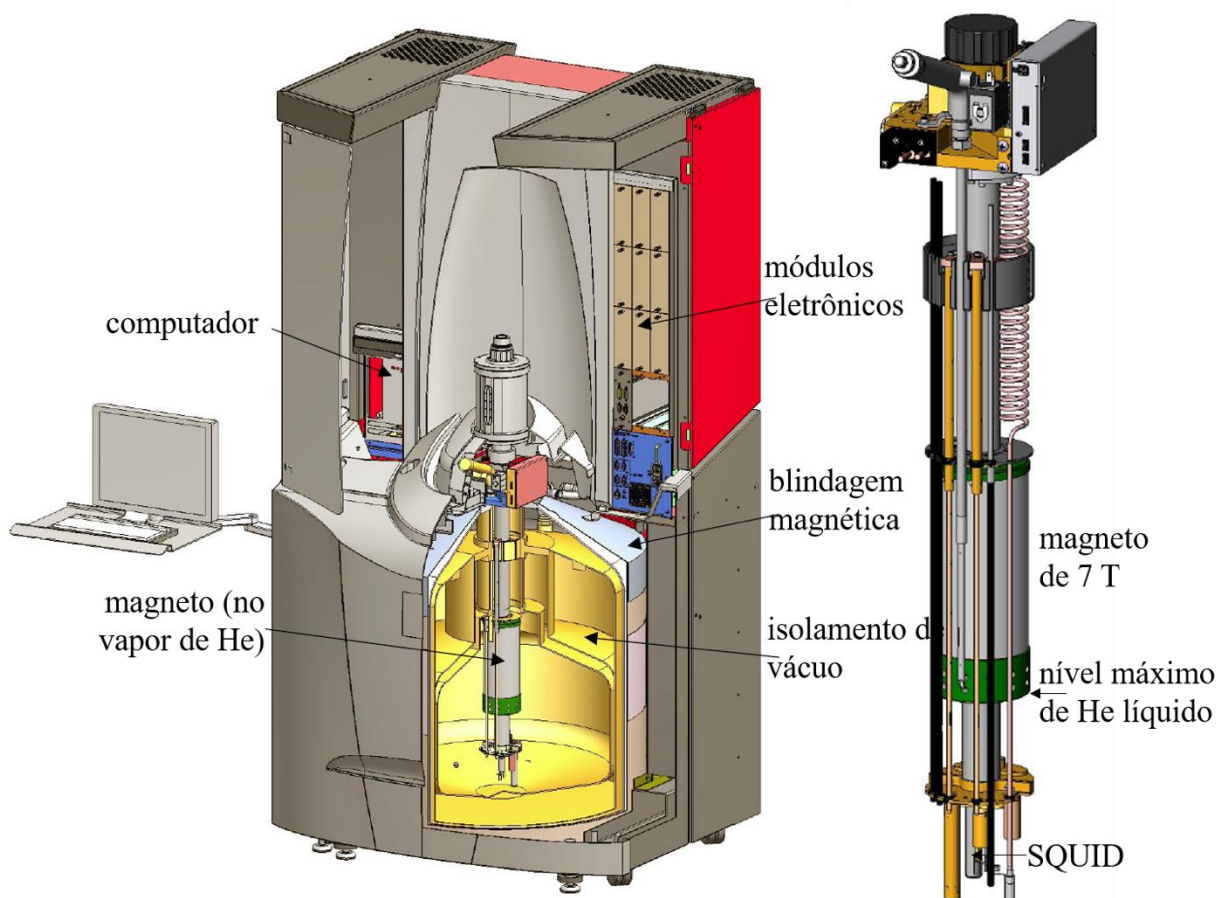
Com o objetivo de investigar propriedades magnéticas em amostras pequenas, em condições de baixas temperaturas e altos campos magnéticos, é necessário um magnetômetro com alta sensibilidade. Um dos que mais se destaca é o que utiliza o sensor SQUID (*Superconducting QUantum Interference Device*), que permite a conversão linear de corrente em tensão elétrica, baseado em junções Josephson balanceadas. Ele é conectado a um arranjo de espiras confeccionadas em material supercondutor, chamado gradiômetro. A corrente persistente que circula pelo circuito gradiômetro-fios-SQUID em um determinado instante é convertida em tensão elétrica mensurável, que pode então ser facilmente condicionada, digitalizada e pós-processada. A corrente gerada no gradiômetro pode ser resultado da indução causada pelo movimento de um material magnetizado em seu interior, e quando devidamente calibrado, o equipamento é capaz de fornecer a medida do momento magnético do material em estudo. Por ser supercondutor, o conjunto SQUID + gradiômetro + fios de interligação precisa ser mantido em baixas temperaturas, geralmente em um banho de Hélio líquido, para garantir boas estabilidade e homogeneidade térmica. [42]

Para que seja possível aplicar um campo magnético externo de alto valor, a amostra deve estar localizada no centro de um magneto supercondutor, normalmente construído na forma de um solenoide para permitir o acesso físico ao seu interior. Por ser supercondutor, o magneto também deve ser mantido em baixas temperaturas, normalmente em um banho ou vapor de Hélio líquido.

Finalmente, para que seja possível investigar as propriedades físicas do material até baixas temperaturas, é necessária uma maneira de variar e controlar a temperatura experimentada pela amostra por meio de um sistema de troca de calor. Isso pode ser feito com um fluxo direto de gás na amostra com temperatura controlada, ou pelo resfriamento/aquecimento externo de uma câmara de gás estático onde ela se insere. Nessa câmara também deve ser possível mover a amostra através do gradiômetro, para que nele seja induzida uma corrente elétrica que será convertida em tensão pelo SQUID.

O MPMS[®]3 (*Magnetic Property Measurement System*, terceira geração) fabricado pela Quantum Design Inc. é um magnetômetro baseado no sensor SQUID, que possui magneto supercondutor de 7 T e capacidade de variar a temperatura desde 1.8 K até 400 K [43]. As medidas de caracterização magnética reportadas nesta Tese foram realizadas em um exemplar deste equipamento multiusuário, adquirido pela FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) e instalado no Laboratório de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) na UFSCar, campus de São Carlos.

Figura 14: (esquerda) Vista em corte do MPMS[®]3, mostrando alguns de seus principais componentes. (direita) *Probe* ou sonda do MPMS[®]3, mostrando alguns de seus principais componentes. Fonte: adaptado de [43]

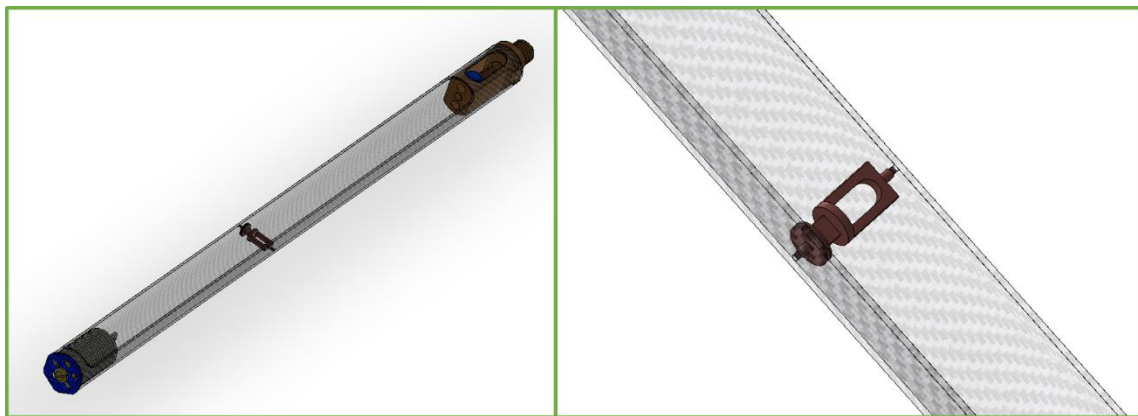


Com este equipamento é possível realizar medidas do momento magnético de uma amostra em função da temperatura e do campo magnético aplicado. Também é possível utilizar

uma vareta especial com fios de Fósforo-Bronze para realizar medidas elétricas na amostra utilizando instrumentação externa, ao mesmo tempo em que se realizam medidas magnéticas, ou apenas aproveitando as condições de temperatura e campo magnético que o equipamento oferece. Esse recurso é especialmente interessante para o estudo de materiais multiferróicos. A instrumentação utilizada para medidas elétricas inclui um eletrômetro Keithley modelo 617, uma fonte/medidora DC Keithley 2410 e uma fonte/medidora DC Keithley 2430.

Para a realização de medidas magnéticas com variação angular da amostra, é necessário utilizar um acessório adicional. Consiste de uma vareta com um eixo interno ligado a um motor de passo, controlado pelo gabinete eletrônico. O eixo aciona um parafuso, que faz uma peça roscada mover-se linearmente na direção vertical. Essa peça está mecanicamente ligada a um fio de Be-Cu, que dá uma volta ao redor de um pequeno porta-amostras com uma pequena polia, também de Be-Cu. O movimento rotacional do porta-amostras é, portanto, proporcional ao movimento de rotação do motor de passo. O corpo principal do rotor de amostras é construído em G-10, uma fibra de vidro de baixo sinal magnético. A forma mais comum de fixar a amostra sobre a plataforma rotatória é usando verniz GE 7031.

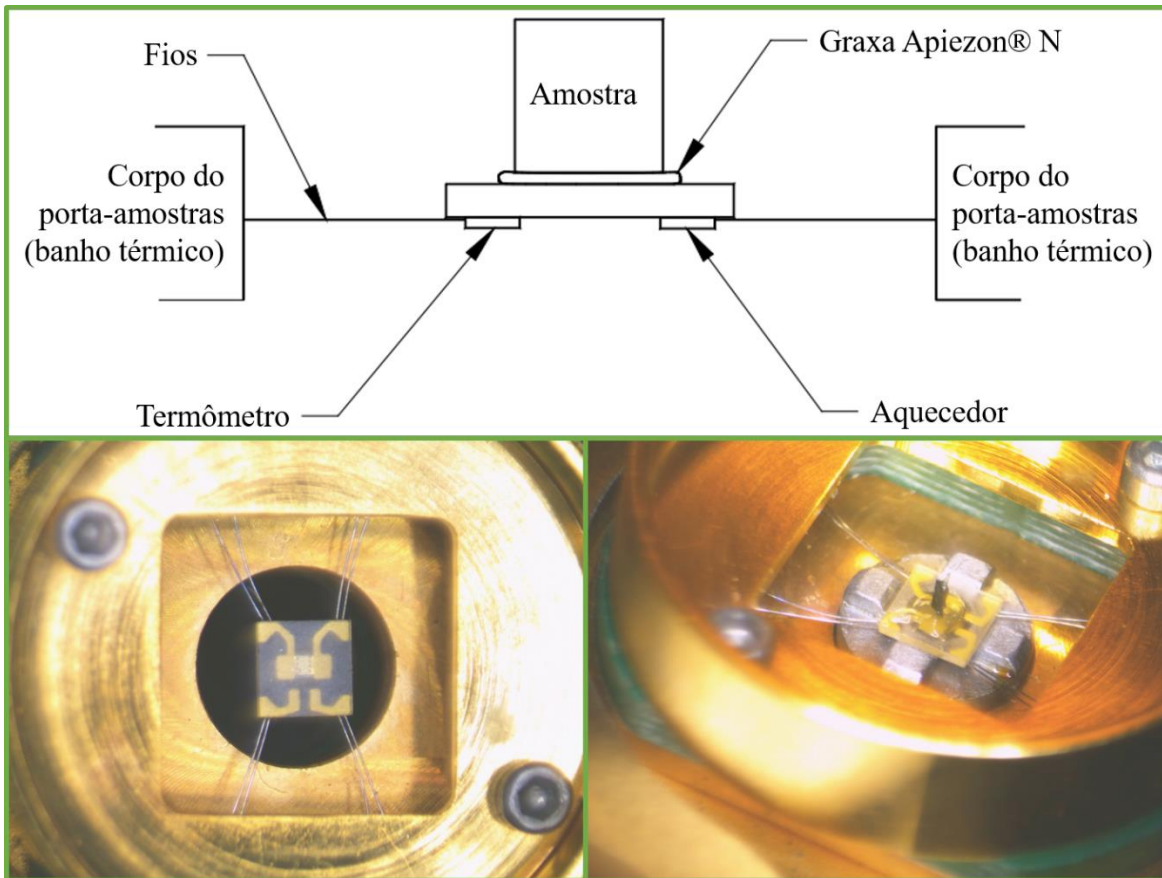
Figura 15: (esquerda) Corpo principal do rotor de amostras do MPMS[®]3. (direita) Detalhe do porta-amostras de Be-Cu onde a amostra é colada. Fonte: elaborada pelo autor.



3.4. Medidas de capacidade calorífica

A técnica de medidas de capacidade calorífica à pressão constante (C_p) implementada no Sistema de Medidas de Propriedades Físicas (*Physical Properties Measurement System*, PPMS[®]) da Quantum Design Inc. consiste da aplicação de um pulso de calor de quantidade conhecida a uma base de safira monocristalina, por meio de um aquecedor de RuO₂ depositado na parte inferior dessa base. A base é suspensa por finos fios de platina, sobre a qual está montada a amostra em estudo, fixada com graxa criogênica Apiezon[®] N. O aumento e a diminuição da temperatura são monitorados continuamente durante e após a aplicação do pulso por um termômetro fixado à base de safira. Em seguida, uma função de crescimento e decaimento exponencial é ajustada aos dados, fornecendo o valor da constante de tempo, usada para o cálculo interno do valor do calor específico, que leva em conta ainda a calibração do porta-amostras e a contribuição da graxa para o resultado final. Como a medida é realizada em pressão menor que 1×10^{-5} Torr, a contribuição do “vazamento” de calor da base de safira até o corpo do porta-amostras é dominada pelos fios. Por conta da alta reprodutibilidade, essa contribuição pode ser calibrada [44].

Figura 16: (superior) Esquema do arranjo experimental do porta-amostras para medidas de C_p . (inferior esquerda) Porta-amostras sem nenhuma amostra montada. Ao centro, a base de safira (4 x 4 mm), suspensa por fios de Platina. (inferior direita) Porta-amostras, com amostra montada sobre uma fina camada de graxa Apiezon® N. Fonte: elaborada pelo autor.



4. Síntese e Caracterização de Monocristais de BiMn_2O_5

4.1 Motivação ao estudo de monocristais de BiMn_2O_5

Como já adiantado na Introdução, alguns dos compostos da família RMn_2O_5 são conhecidos por apresentar acoplamento entre as fases ferroelétrica e antiferromagnética. Tais materiais, denominados multiferróicos [3], e podem ser divididos em dois grandes grupos. Multiferróicos “tipo I” foram os primeiros a serem descobertos. São aqueles em que o magnetismo e a ferroeletricidade têm origens distintas e aparecem majoritariamente de maneira independente, apesar de haver algum acoplamento entre eles. Nesse grupo, a ferroeletricidade geralmente se manifesta em temperaturas bem mais altas do que o magnetismo e os valores assumidos para a polarização elétrica são relativamente altos. Bons exemplos desse grupo são BiFeO_3 e YMnO_3 [31, 45]. Multiferróicos “tipo II” são mais recentes [7, 46], e nos quais o magnetismo causa a ferroeletricidade, implicando em um acoplamento mais forte entre ambos. Em contrapartida, a polarização elétrica nesses materiais é geralmente mais baixa [31]. Os RMn_2O_5 são de particular interesse por apresentarem grande resposta dielétrica sob a ação de campos magnéticos [7]. Apesar de o BiMn_2O_5 ser isoestrutural aos outros RMn_2O_5 , seu estado fundamental magnético é distinto dos demais compostos dessa família. Apenas o BiMn_2O_5 se mantém em uma fase antiferromagnética comensurável abaixo de $T_N \approx 40$ K [8, 9], enquanto que outros compostos RMn_2O_5 apresentam instabilidade a uma fase incomensurável abaixo de ≈ 25 K [8, 10]. A razão para essa diferença está na distância entre os Mn^{4+} -O- Mn^{4+} e no ordenamento em cadeias de íons Mn^{4+} ao longo do eixo c , intercalado por planos de Bi^{3+} ou Mn^{3+} que promove o acoplamento alternado AFM/FM entre os momentos dos Mn^{4+} [8]. Kim *et al.* [10] realizaram um estudo detalhado do ponto crítico onde a polaridade da polarização elétrica do BiMn_2O_5 é invertida com a aplicação do campo magnético, correlacionando-a com o *spin flop* que ocorre em torno de 18 T em 0,5 K. García-Flores *et al.* [47] identificaram anomalias nos espectros Raman, além de apontar a evidência de frustração magnética pelo desvio do comportamento linear de χ^{-1} vs. T .

Durante meu trabalho de mestrado [11], conduzi um estudo sistemático das propriedades dielétricas em amostras policristalinas de BiMn_2O_5 , obtidas pelo método de Pechini baseado em precursores poliméricos. Com a instalação do novo magnetômetro MPMS[®]3 no

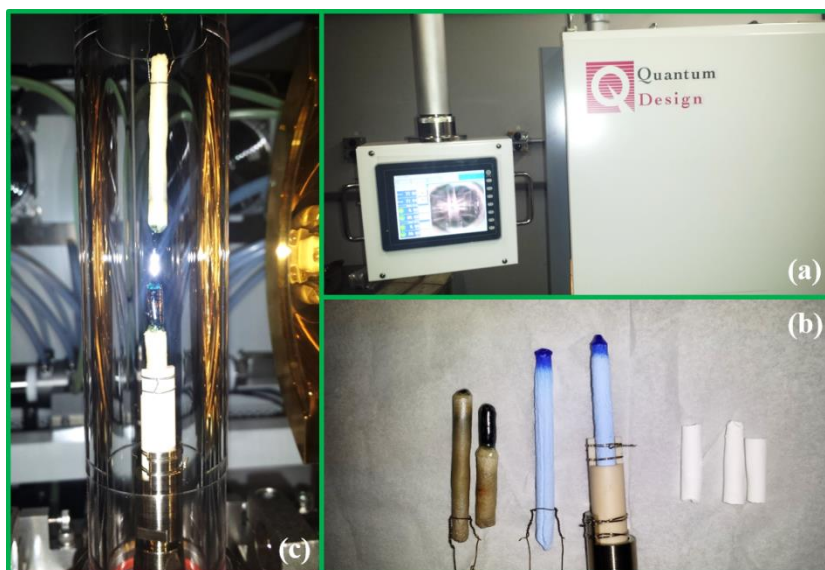
Laboratório de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) na UFSCar, campus de São Carlos, sob a coordenação do Prof. Dr. Adilson J. A. Oliveira, consideramos a possibilidade de dar continuidade ao estudo e tentar utilizar esse novo equipamento para explorar as propriedades magnetoelétricas de monocristais desse material. Para isso, foi empregada a rota proposta por Yin *et al.* [12]. A elevada sensibilidade desse magnetômetro nos permitiu revisitar algumas medidas já realizadas por outros autores, e obter dados inéditos com a possibilidade de aplicação de campo elétrico durante as medidas magnéticas.

A chave para a obtenção de resultados bons e repetitivos é realizar medidas em boas amostras. Durante o Mestrado, foram sintetizadas amostras de pó prensado de BiMn_2O_5 a partir da rota sol-gel modificada [11]. Apesar dos resultados interessantes, observou-se baixa reprodutividade devido à possível formação de vacâncias de oxigênio. Medidas elétricas em pastilhas do pó acabam sendo sempre influenciadas por efeitos de grão e fronteira de grão, tornando muito difícil fazer medidas do material de interesse sem a superposição significativa de artefatos. Em função disso, decidiu-se explorar a possibilidade da síntese de monocristais de BiMn_2O_5 . Com eles, deveria ser possível observar propriedades intrínsecas do material com a mínima interferência de artefatos, além da possibilidade de realizar quaisquer tipos de medidas, elétricas, magnéticas ou estruturais em diferentes orientações dos eixos do cristal. No entanto, a síntese de monocristais com dimensões macroscópicas não é trivial [12]. Na próxima seção, serão descritas as tentativas de obtenção desses cristais..

4.1.1 Teste de crescimento por meio da técnica “Floating Zone”

Foi utilizado um forno de lâmpadas fabricado pela Quantum Design que emprega o método “Floating Zone” descrito no Capítulo 3. Um exemplar desse forno é mostrado na Figura 17.

Figura 17: (a) Forno de espelhos Quantum Design em operação, que possui uma câmera de vídeo integrada que permite monitorar externamente o crescimento do cristal. (b) Exemplos de barras de pó prensado e sinterizado (barras brancas de TiO_2) e cristais de teste crescidos no forno (TiO_2 e MgAl_2O_4). (c) Arranjo do material dentro do cilindro de quartzo do forno, logo após o crescimento de cerca de 10 mm de cristal. Fonte: elaborada pelo autor.



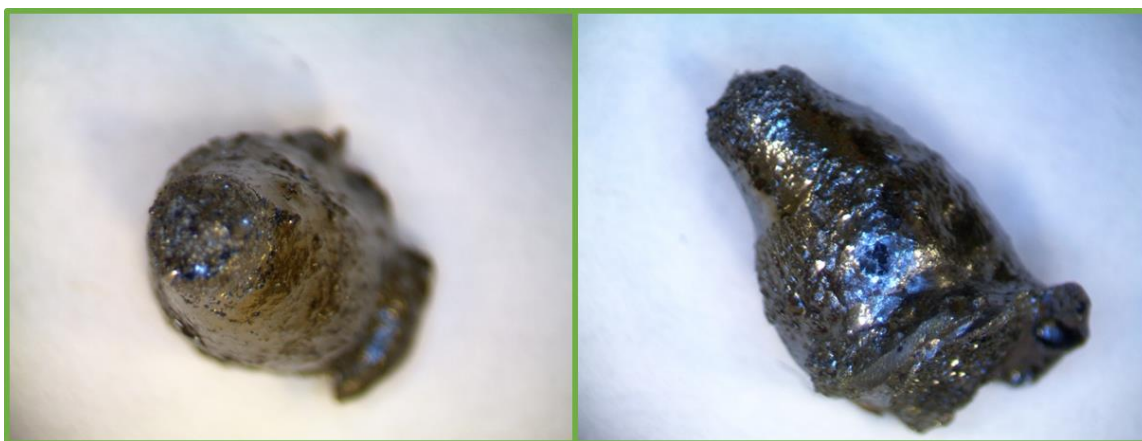
O pó de BiMn_2O_5 foi sintetizado pela rota sol-gel descrita em [11]. Em seguida, foi inserido e compactado dentro de uma camisa de látex, cujas pontas foram fechadas com nós. A camisa foi então inserida em um cilindro de aço com água e comprimida até 1 MPa em uma prensa hidrostática. O cilindro de pó prensado se quebrou em três pedaços ao ser retirado da camisa de látex e foi sinterizado em forno tubular, em atmosfera ambiente a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 horas para adquirir resistência mecânica. Em seguida, um dos pedaços foi preso ao mandril de alumina por meio de arames de aço inox, e o outro foi pendurado ao eixo superior do forno também com os mesmos arames. Essa montagem permanece dentro de um tubo de quartzo que permite a entrada da radiação, mas impede a saída de contaminantes que possam eventualmente sujar e danificar os espelhos banhados a ouro, e todo o interior do forno.

O forno foi programado de modo que os eixos superior e inferior girassem em direções opostas a 30 rpm para promover a homogeneização do material, e a tensão elétrica sobre as lâmpadas foi incrementada lentamente até o ponto em que se observou a fusão da superfície das duas partes do cilindro, mais próximas do foco. As duas partes foram aproximadas até começarem a se tocar, e então iniciou-se o movimento vertical coordenado dos dois eixos a uma velocidade de

1 mm/h para promover o aquecimento de uma porção do cilindro de pó sinterizado. Ao final, as duas partes foram novamente separadas, e o forno foi resfriado até temperatura ambiente.

Notou-se a formação de um filme amarelado na superfície interna do tubo de quartzo que envolve o espaço de crescimento da amostra. Atribui-se isso à volatilização de fases de fusão em mais baixa temperatura, ou mesmo de Bi_2O_3 , que conseqüentemente alterou a estequiometria do composto e impossibilitou a fusão controlada do cilindro de pó sinterizado, impedindo o crescimento do cristal. O resultado é mostrado na Figura 18, onde se observa o resultado de uma fusão bastante inhomogênea, de um material provavelmente fora de sua estequiometria ideal.

Figura 18: Material obtido pelo teste de crescimento de cristais em forno de lâmpadas IR. Fonte: elaborada pelo autor.



A inexistência de diagramas de fase de fusão e decomposição do BiMn_2O_5 na literatura é uma grande barreira para quaisquer tentativas de síntese. Infelizmente, devido ao pouco tempo disponível para o uso do forno de lâmpadas IR, não foi possível conduzir uma série de testes para determinar a viabilidade do uso deste equipamento para o crescimento do BiMn_2O_5 . Apesar da tentativa sem sucesso, agradeço ao Dr. Neil Dilley (Quantum Design, Inc, San Diego – CA, USA/ Birk Nanotechnology Center, Purdue University – IN, USA) pela ajuda na preparação do cilindro de pó sinterizado e na utilização do forno, gentilmente cedido pela mesma empresa.

4.1.2 Teste de crescimento em forno tipo mufla

Foi utilizado um forno tipo mufla (EDG F2) instalado no Departamento de Física da UNESP, Campus de Rio Claro, para seguir a rota de fluxo proposta por Yin *et al.* [12], que consiste na fusão de uma mistura na proporção 4:1 em massa de Bi_2O_3 e MnO_2 em um cadinho de platina. O conjunto é então aquecido até 1050 °C por 3 horas em atmosfera de ar, e então resfriado lentamente a 2 °C/h até 890 °C. O excesso de Bi_2O_3 forma o chamado fluxo ou solvente, que abaixa a temperatura de fusão dos componentes da mistura e promove um meio líquido para a difusão dos íons. Conforme ocorre a nucleação, a concentração de íons na fase líquida diminui, e então a temperatura de fusão da mistura também diminui. Por isso deve-se obedecer a rampa de resfriamento de maneira lenta e monotônica, para promover a lenta e ordenada solidificação dos constituintes do cristal e ainda assim promover um ambiente com boa difusividade. [41]

A limitação do sistema de controle de temperatura desse forno, que permite apenas rampas de no mínimo 1 °C/min impossibilitou o crescimento de qualquer cristal visível por ser rápida demais para promover nucleação.

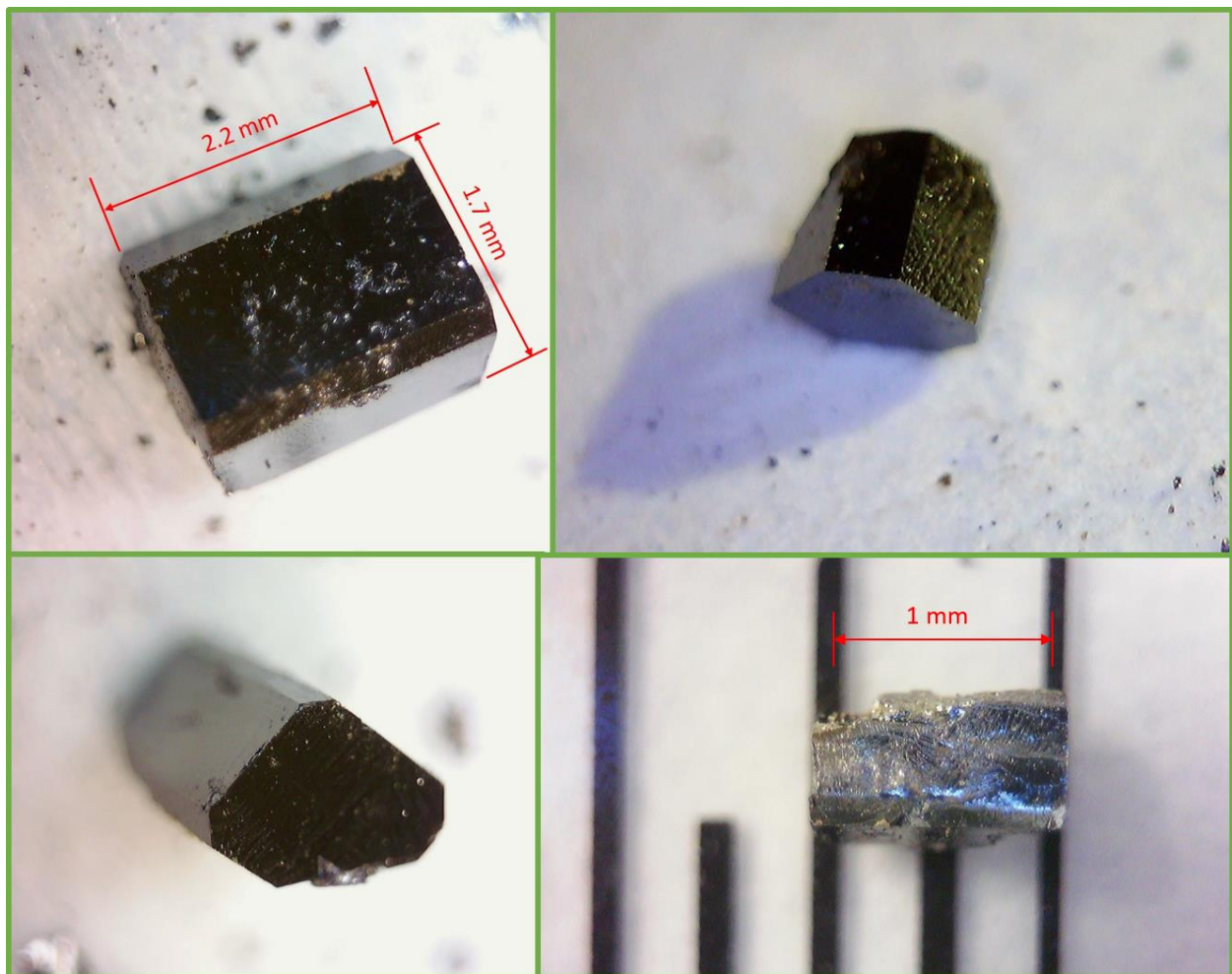
4.1.3 Teste de crescimento em forno tubular

Finalmente, foi utilizado um forno tubular (Lindberg/Blue HTF55342C) instalado no laboratório do Grupo de Supercondutividade e Magnetismo, do Departamento de Física da UFSCar, campus de São Carlos. Esse forno promove o aquecimento em zonas de um tubo de alumina até 1200 °C. Seu controlador de temperatura (Eurotherm 2416) permite programar taxas de até 0.01 °C/h, muito mais do que o suficiente para o crescimento de cristais de BiMn_2O_5 segundo a rota proposta [12].

Apesar de relativamente simples, o crescimento de cristais por meio da rota de fluxo foi um desafio. Por conta das frequentes interrupções no fornecimento de energia elétrica no campus, foram necessárias 4 tentativas até que fosse possível concluir a lenta rampa de resfriamento até o final, que dura pouco mais de 3 dias.

Ao final de cada tentativa, o bloco fundido de reagentes era retirado do cadinho e analisado. Foram empregados exploradores utilizados em ortodontia e pinças de aço inoxidável para a retirada de cristais do bloco de fluxo, processo bastante artesanal e que requer muito cuidado, pois os cristais se quebram com facilidade. Em nenhuma ocasião os cristais foram cortados ou lapidados. Os resultados são mostrados na Figura 19.

Figura 19: Cristais obtidos pela rota de fluxo sugerida por Yin *et al.* [12]. As amostras apresentam dimensões apreciáveis e adequadas para o manuseio e preparação de experimentos. Os hábitos cristalinos são compatíveis aos esperados para a estrutura ortorrômbica do cristal. As faces bastante claras auxiliam no posicionamento relativo ao campo magnético, e também na preparação de contatos elétricos. Fonte: elaborada pelo autor.



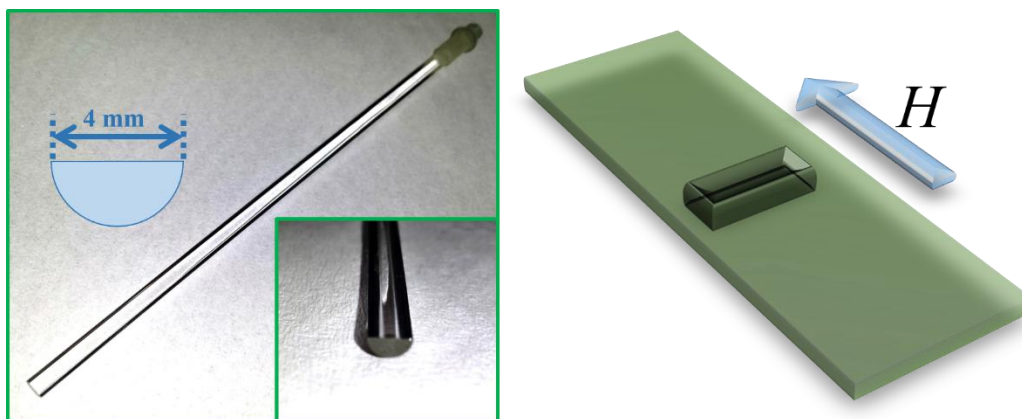
Os cristais obtidos pela rota de fluxo foram utilizados para todas as caracterizações subsequentes. Por conta de suas grandes dimensões, as tentativas de utilização de técnicas de difração de raios-X na USP de São Carlos e na UPenn (Philadelphia, EUA) não obtiveram sucesso em identificar as faces dos cristais.

4.2 Medidas Magnéticas e Elétricas em Monocristais de BiMn_2O_5

4.2.1 Configuração dos monocristais de BiMn_2O_5 para a realização de medidas magnéticas

A título de comparação, os cristais de BiMn_2O_5 foram caracterizados magneticamente no MPMS^{®3}, descrito no Capítulo 3. Para isso, foram colados a um porta-amostras de quartzo com superfície plana usando verniz GE7031, que apresenta ótima aderência em baixas temperaturas e sinal magnético desprezível. Na Figura 20 é exemplificada essa montagem. O cristal pode ser colado em outras posições para que o campo magnético seja aplicado nos diferentes eixos do cristal.

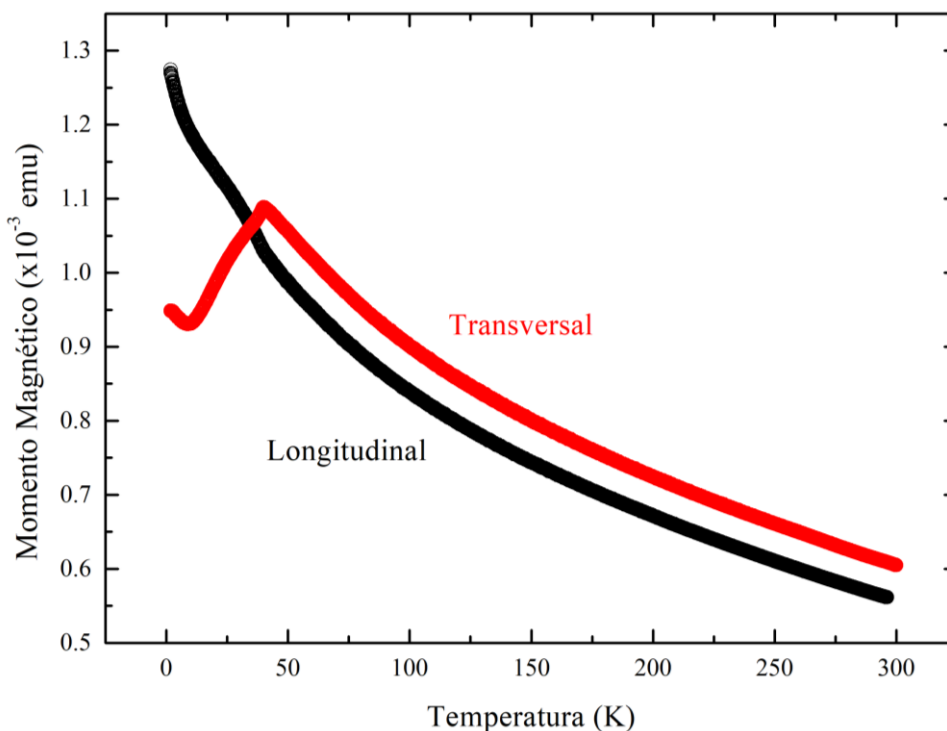
Figura 20: (esquerda) Porta-amostras de quartzo usado no MPMS^{®3}. (direita) Representação esquemática da montagem da amostra sobre o porta-amostras de quartzo, indicando a direção do campo magnético paralelo com relação ao comprimento do porta-amostras. Fonte: elaborada pelo autor.



4.2.2 Medidas de magnetização em função da temperatura

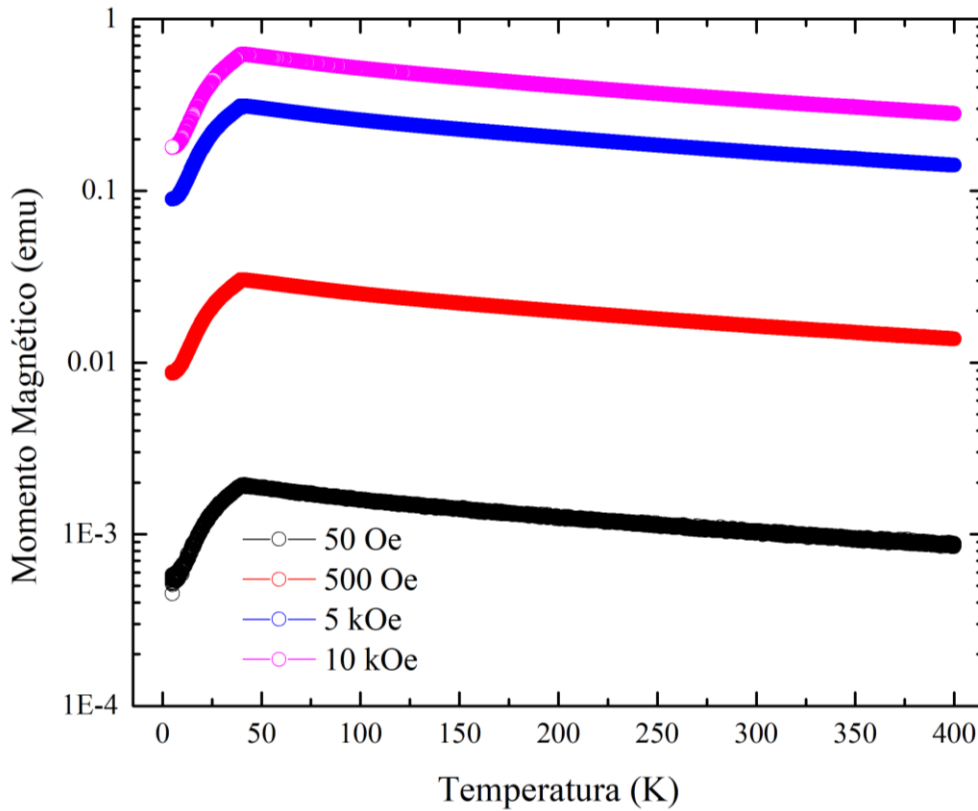
Com a amostra orientada longitudinalmente e transversalmente em relação ao campo magnético, foram realizadas medidas de momento magnético em função da temperatura, apresentadas na Figura 21. O protocolo utilizado foi o Zero-Field Cooling (ZFC), consiste em aquecer a amostra até os limites do equipamento (400 K), com a finalidade de apagar qualquer história magnética, para em seguida resfriá-la até a menor temperatura possível no instrumento (1,8 K) sem aplicar campo magnético. Quando estável à mais baixa temperatura possível, um campo magnético é aplicado, e mede-se a magnetização durante o aquecimento. O valor do campo magnético escolhido foi de 1 kOe. É bastante evidente a transição para a fase antiferromagnética abaixo da temperatura de Néel, $T_N \approx 40$ K. Este resultado está de acordo com a literatura [47] e também serve como evidência inicial da boa qualidade dos cristais.

Figura 21: Medidas de magnetização em função da temperatura nas orientações longitudinal e transversal com relação ao campo magnético. Fonte: elaborada pelo autor.



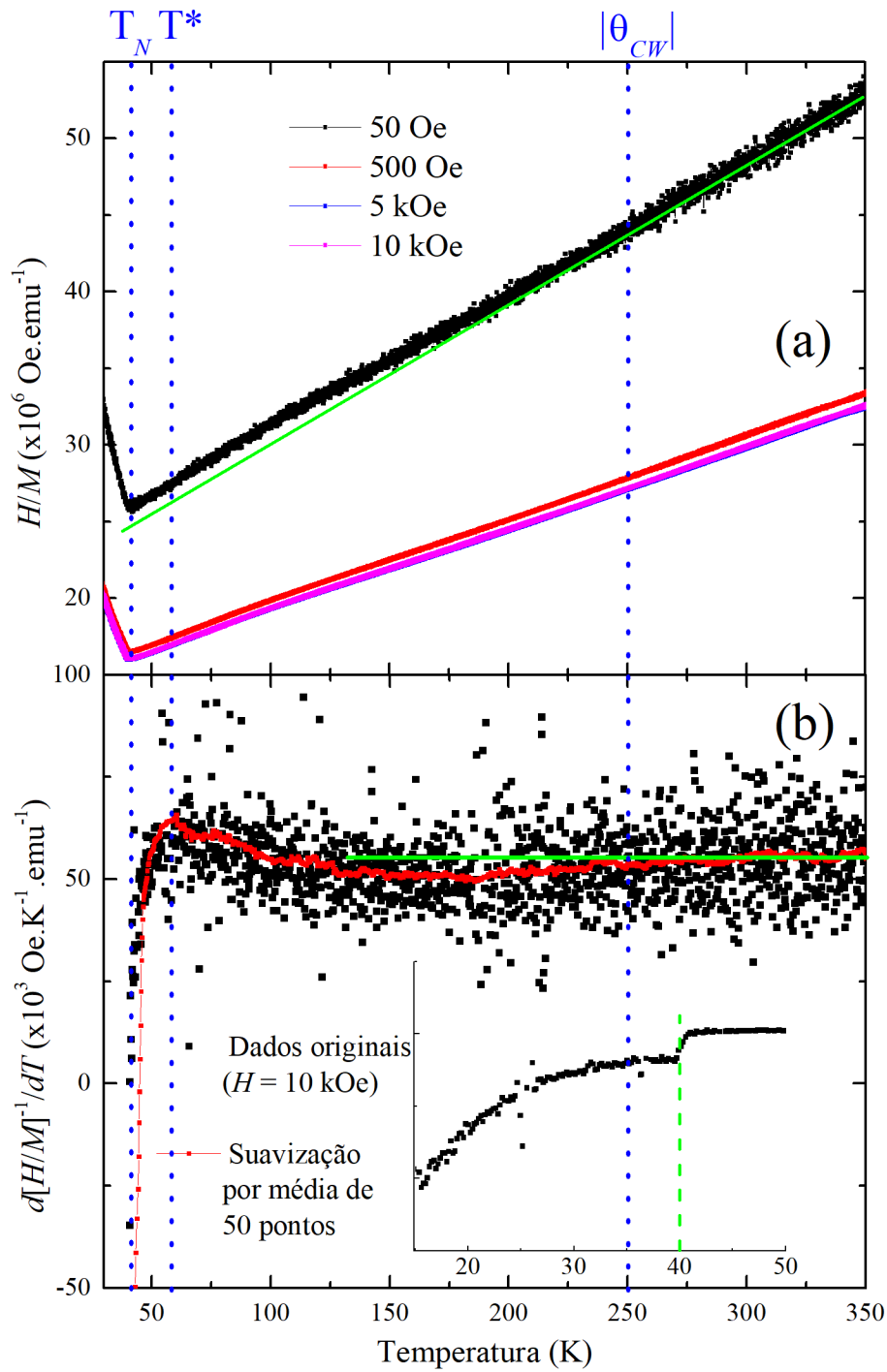
Um estudo mais detalhado da direção transversal, onde a transição é mais aparente, é apresentado na Figura 22. Foram aplicados campos de 50 Oe a 10 kOe, e nota-se a mesma assinatura magnética para todos os valores, dando fortes indícios de linearidade no comportamento do momento em função do campo magnético.

Figura 22: Medidas de magnetização em função da temperatura para diferentes valores de campo magnético na orientação transversal. Fonte: elaborada pelo autor.



A partir destes dados é possível conduzir a mesma análise feita por García-Flores *et al.* [47], que reportaram deslocamentos anômalos de fônons neste mesmo material, apresentada na Figura 23.

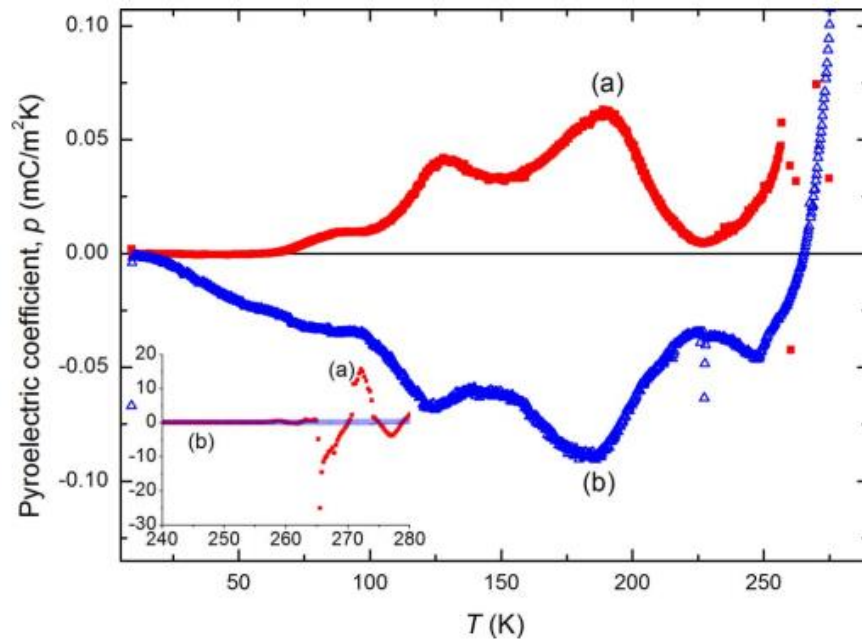
Figura 23: Análise comparável à de García-Flores *et al.* [47]. Em (a) é apresentado χ^{-1} vs. T para vários campos magnéticos, e em (b), sua primeira derivada em função da temperatura. No detalhe, o mesmo gráfico reduzido a temperaturas na vizinhança de $T_N \approx 40$ K. Em ambos os gráficos, as linhas verdes e azuis são apenas um guia para os olhos. Fonte: elaborada pelo autor.



No gráfico (a) da Figura 23 nota-se que o inverso da susceptibilidade magnética desvia claramente de uma reta, o que seria esperado para um PM ideal que obedeça à lei de Curie. Isso também se vê sutilmente após a suavização dos dados da primeira derivada, que deixa de ser próxima de um valor constante por volta de 250 K. Essa temperatura é então denominada θ_{CW} . Abaixo da temperatura $T^* \approx 65$ K, García-Flores *et al.* também reportam a observação de deslocamentos anômalos nos espectros Raman, indicando a possível manifestação de correlações magnéticas não-convencionais. Nessa faixa de temperaturas não foi reportada nenhuma anomalia estrutural ou transição eletrônica, limitando as possíveis explicações para um possível acoplamento *spin-fônon*. O alto valor obtido para a razão de frustração $\theta_{CW}/T_N = 6.3$ suporta essa explicação, provavelmente devido à complexa geometria da rede cristalina desse material.

Algumas dessas temperaturas características, em especial $\theta_{CW} \approx 250$ K também foram observadas em medidas de despolarização elétrica em pastilhas de pó prensado do mesmo material [27]. Na Figura 24 nota-se que o coeficiente piroelétrico da curva (b) inicia sua trajetória em direção à inversão de polaridade justamente em 250 K. Bastante interessante é observar que esse efeito é bem mais proeminente do que qualquer assinatura por volta de $T_N \approx 40$ K, onde de fato há uma transição estrutural e magnética.

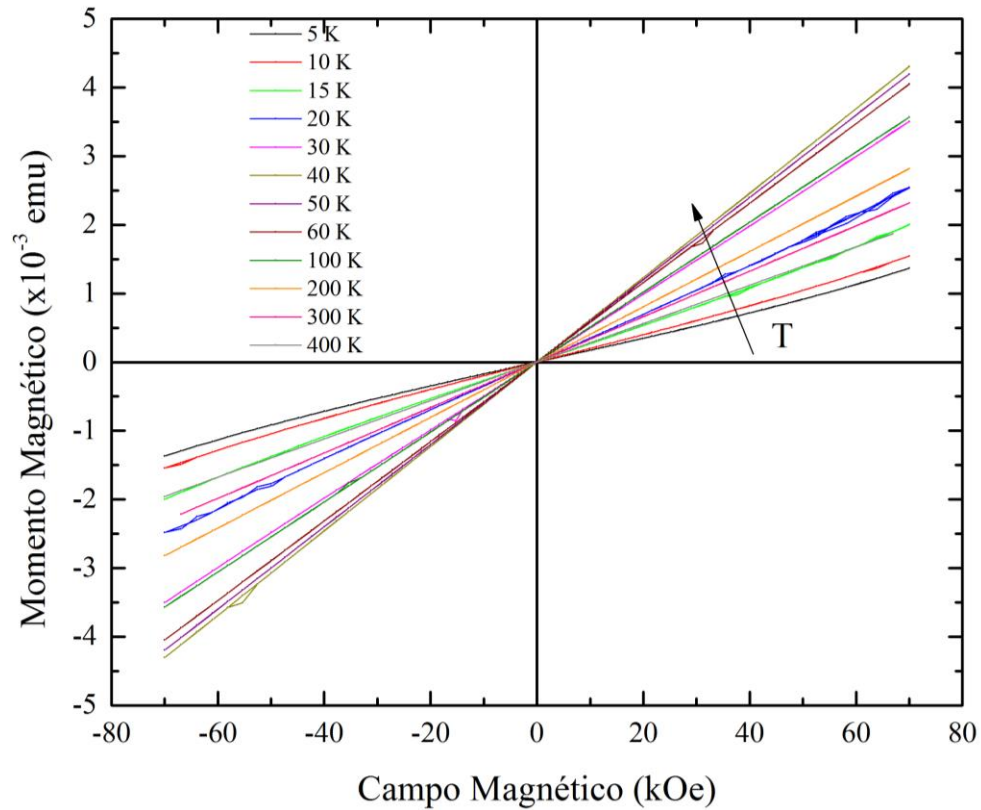
Figura 24: (a) Coeficiente piroelétrico em função da temperatura em uma pastilha de pó prensado de BiMn_2O_5 após polarização com 2.5 kV/cm. (b) O mesmo que (a), mas com o campo aplicado com polaridade invertida. Fonte: [27]



4.2.3 Medidas de magnetização em função do campo magnético

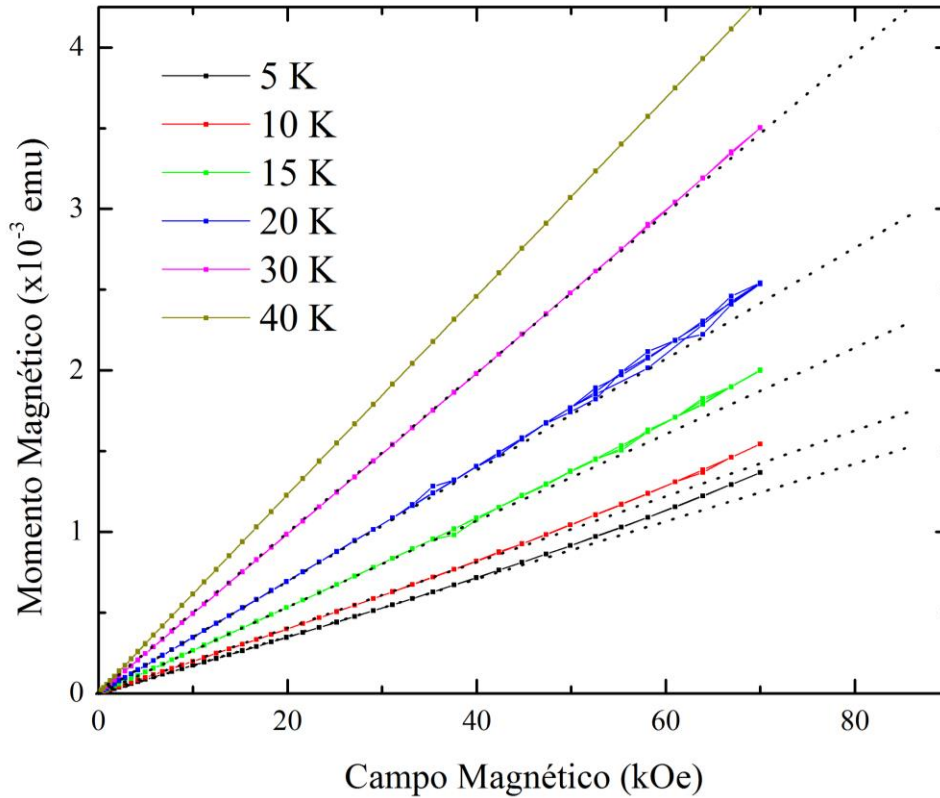
Foram ainda realizadas medidas de momento magnético em função do campo magnético para diversas temperaturas, apresentadas na Figura 25. O caráter linear já esperado segundo os resultados das medidas em função da temperatura foi confirmado, e os resultados estão de acordo com o reportado na literatura. [47]

Figura 25: Medidas de magnetização em função do campo magnético para diferentes valores de temperatura na orientação transversal. Fonte: elaborada pelo autor.



Até $H = \pm 70$ kOe não foi possível observar a saturação da magnetização. No entanto, abaixo de 30 K já é possível notar um desvio da linearidade, que aumenta gradualmente conforme a temperatura diminui, como mostrado na Figura 26. Esse desvio ocorre na direção contrária do esperado para uma curva que indica saturação dos momentos magnéticos. Nesse caso seria esperada a tendência a um valor constante do momento magnético para valores altos do campo magnético.

Figura 26: Medidas de M vs. H para temperaturas abaixo de 40 K na orientação transversal. As linhas pontilhadas são apenas um guia para os olhos. Fonte: elaborada pelo autor.



Essa tendência sugere alguns panoramas possíveis. Ela pode apontar para a transição *spin-flop*, esperada para materiais AFM em campos mais altos, como já abordado no Capítulo 2. No entanto, Kim *et al.* [10] observaram que esse campo crítico seria por volta de 18 T, bastante distante do máximo alcançado pela medida apresentada na Figura 26. Nesse caso, espera-se que os momentos alinhados em oposição ao campo magnético sejam sujeitos a uma inversão coletiva. Dada a grande intensidade das interações de acoplamento AFM, esse é um fenômeno para o qual não se espera uma mudança gradual [1]. Em função da pequena mudança no parâmetro de rede c (menor que 0.01 \AA segundo [48]) abaixo de T_N comparado com outros RMn_2O_5 , o $BiMn_2O_5$ não apresenta a formação de uma rede magnética incomensurável à rede cristalina. No entanto, é possível que essa distorção na linearidade da curva de M vs. H esteja sugerindo uma tendência a esse comportamento, que é observado nos outros compostos da família. C. Vecchini *et al.* [9] foram capazes de medir uma pequena componente da magnetização no eixo c devida aos Mn^{4+} , ao

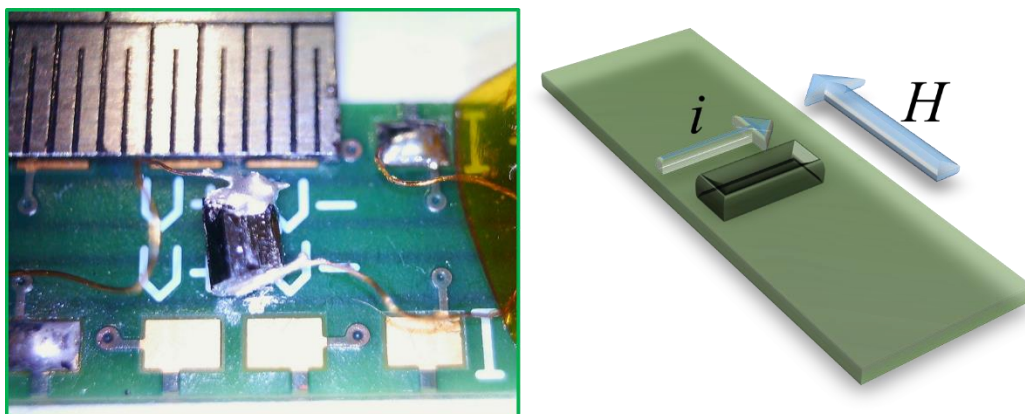
contrário do que foi observado por [8]. Essa observação sugere o início da formação de uma estrutura helicoidal dos momentos magnéticos do plano ab , que se desenvolve ao longo de c [9].

4.2.4 Medidas Magnetoelétricas em Monocristais de BiMn_2O_5

O BiMn_2O_5 é reconhecido na literatura como um dos seletos materiais que apresentam o acoplamento multiferróico magnetoelétrico, apesar de serem poucas as publicações que realmente mostrem evidências desse efeito [10]. Neste trabalho, buscou-se demonstrar de maneira direta o acoplamento magnetoelétrico nesse material, por meio da medida da magnetização simultânea à aplicação de polarização elétrica.

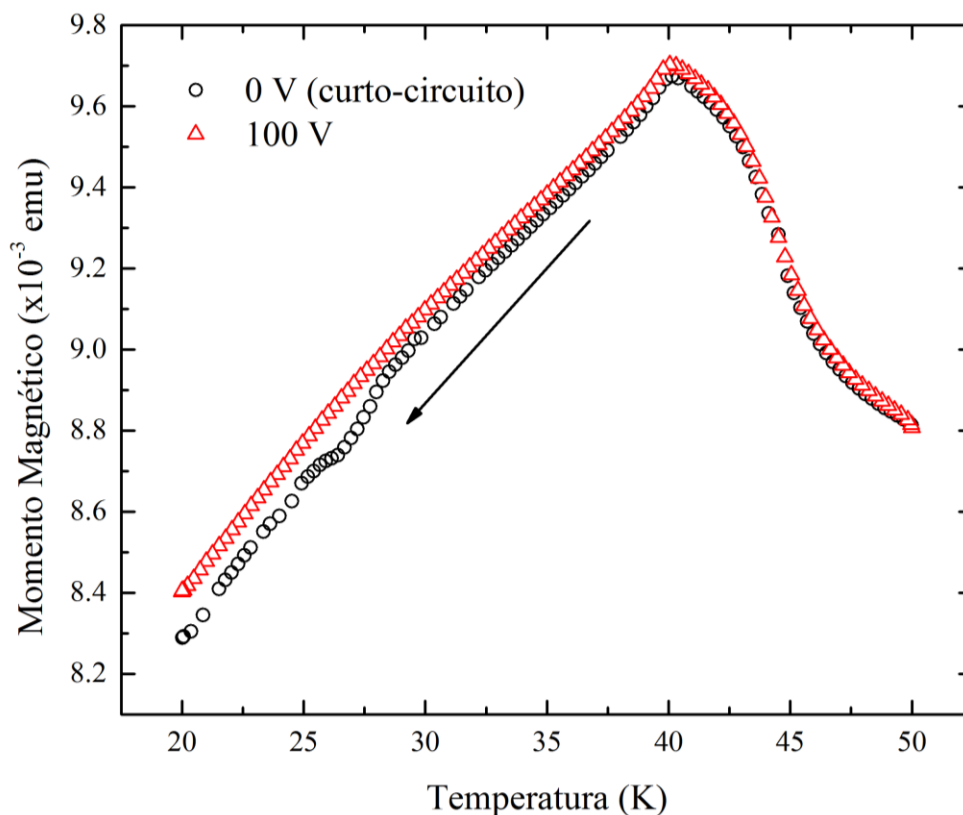
Na Figura 27 é exemplificada a montagem experimental. O cristal foi colado sobre um porta-amostras construído em G10 [49] especialmente desenhado para a realização de medidas elétricas dentro do magnetômetro MPMS[®]3. A fiação que interliga a amostra com a instrumentação externa à câmara do magnetômetro é feita em Fósforo-Bronze, material com baixa condutividade térmica e alta condutividade elétrica. Os contatos elétricos da fiação com a amostra foram feitos em epóxi de Prata, da marca EpoTek, modelo H20E.

Figura 27: (esquerda) Porta-amostras de G10 usado no MPMS[®]3 para a realização de medidas magnéticas e elétricas simultaneamente. (direita) Representação esquemática da montagem da amostra sobre o porta-amostras de G10, indicando a direção do campo magnético paralelo com relação ao comprimento do porta-amostras. Fonte: elaborada pelo autor.



A primeira investigação feita com essa montagem foi obter uma medida de magnetização a 10 kOe como referência, com os fios em curto-circuito externamente à câmara de amostras desde 50 K até 20 K. Em seguida, outra medida idêntica foi realizada, porém aplicando continuamente 100 V com uma fonte externa Keithley 2410. O resultado é mostrado na Figura 28. Ambas as medidas foram realizadas sob resfriamento. A tensão de 100 V ao longo da amostra de 2.2 mm resulta em um campo elétrico de aproximadamente 450 V/cm.

Figura 28: Medida de M vs. T simultânea à aplicação de campo elétrico na amostra de BiMn_2O_5 . Fonte: elaborada pelo autor.

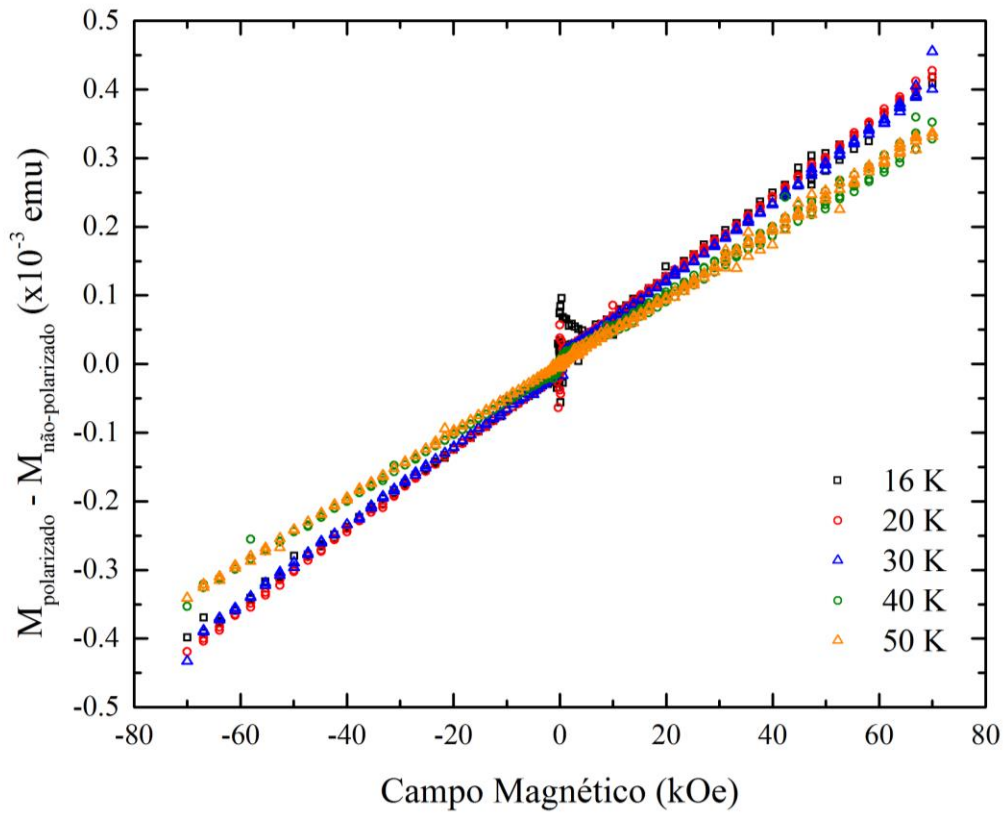


É possível notar que as curvas se distanciam uma da outra abaixo de 40 K, evidenciando a mudança da magnetização causada pela aplicação de campo elétrico. É interessante observar que essa mudança com campo elétrico ocorre em torno de 28 K, aproximadamente a mesma temperatura em que se observa uma mudança de derivada no parâmetro c com a temperatura em Granado *et al.* [33]. A presença do campo elétrico parece reforçar a diferença entre a célula unitária magnética e a célula unitária cristalina abaixo dessa temperatura.

O seguinte passo consistiu em analisar o comportamento das medidas de magnetização em função do campo magnético para várias temperaturas, com e sem a aplicação do campo elétrico. Para isso, o seguinte protocolo foi adotado:

1. A amostra foi aquecida até 400 K;
2. A amostra foi resfriada até 16 K (mínima temperatura possível de ser atingida nessa configuração), com os seus contatos em curto-circuito externamente à câmara do magnetômetro;
3. Realizada medida de magnetização em função do campo magnético a temperaturas constantes, estabilizando em vários valores até 50 K;
4. A amostra foi aquecida novamente até 400 K, com o intuito de apagar a história magnética;
5. A amostra foi resfriada até 16 K, sob aplicação constante de 100 V em seus contatos;
6. A amostra foi mantida em curto-circuito por 20 minutos, para a eliminação de quaisquer cargas superficiais remanescentes;
7. Realizada medida de magnetização em função do campo magnético a temperaturas constantes, estabilizando em vários valores até 50 K;
8. As medidas sem polarização elétrica foram subtraídas das com polarização. O resultado é apresentado na Figura 29.

Figura 29: Medida de M vs. H com prévia polarização de 100 V. As medidas de referência sem polarização foram subtraídas, evidenciando mudança a partir de $T_N \approx 40$ K. Fonte: elaborada pelo autor.



Nota-se a mudança da inclinação das curvas a partir de 40 K. Essa é outra evidência direta do acoplamento magnetoelétrico presente no BiMn_2O_5 .

4.3 Conclusões

Amostras monocristalinas de BiMn_2O_5 foram sintetizadas por meio da rota de fluxo, cuja qualidade foi atestada por meio de medidas magnéticas que estão totalmente de acordo com a literatura [8, 33, 47]. A realização inédita de medidas de propriedades magnéticas com a aplicação de campo elétrico no BiMn_2O_5 demonstraram que é possível observar diretamente o acoplamento magnetoelétrico nesse material, graças à alta sensibilidade do magnetômetro

MPMS[®]3. Todas as medidas desse efeito reportadas na literatura foram realizadas apenas da maneira inversa: medidas elétricas sob a ação do campo magnético [10].

O ligeiro desvio da linearidade apresentado pelas curvas de M vs. H abaixo de ≈ 30 K sugere uma tendência ao ordenamento magnético incomensurável à rede cristalina que foi observado em todos os RMn_2O_5 , exceto para $R = Bi$ [9]. Essa observação corrobora a mudança na derivada do parâmetro de rede do eixo c observada por [33] próximo de 25 K. Nesse sentido, a presença do campo elétrico parece reforçar a diferença entre a célula unitária magnética e a célula unitária cristalina.

Com a consolidação da rota de síntese e um primeiro olhar sobre as medidas magnetoelétricas, torna-se interessante estabelecer protocolos robustos para a caracterização dessa e de outras amostras no MPMS[®]3 com base nos procedimentos aqui descritos.

5. Caracterização magnética e térmica de Ludwigitas $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$

5.1. Introdução

Antes de apresentar os experimentos realizados neste trabalho, o leitor deve considerar o panorama traçado pelas observações de experimentos realizados anteriormente nas amostras de $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$:

- Medidas de magnetização DC e AC em pó foram realizadas em um magnetômetro SQUID [43] bem como medidas de M vs. H em várias temperaturas. Só uma transição magnética foi identificada em torno de 70 K e variação entre FC e ZFC foi observada. A medida AC não apresentou variação significativa com a frequência. Histerese foi observada apenas numa estreita faixa entre 70 K e 40 K. Medidas magnéticas num conjunto de monocristais (agulhas) orientados paralelamente (25 mg) foram realizadas num PPMS[®] [19] sem que fosse observada variação entre FC e ZFC.
- A espectroscopia Mössbauer (sem campo magnético aplicado) identificou o caráter de valência mista em temperaturas próximas de ambiente, na fase PM. Abaixo de 112 K [22] ou 114 K [21] identifica-se o início da transição AFM, que não foi claramente observada por medidas de magnetização. A tríade Fe4-Fe2-Fe4 apresenta magnetização abaixo dessa temperatura, assim como o íon Fe^{2+} do sítio 3 da tríade Fe3-Fe1-Fe3. Entre 74 K e 50 K todos os íons das duas tríades estão ordenados magneticamente. Abaixo de 50 K, algum tipo de comportamento de vidro de *spin* é sugerido.
- Com a aplicação de um campo magnético de 7 T os espectros sofreram grandes modificações e apenas uma interpretação qualitativa pode ser dada. Segundo esta, a tríade Fe4-Fe2-Fe4 se orienta perpendicularmente ao campo aplicado, enquanto o íon Fe^{2+} do sítio 3 da tríade Fe3-Fe1-Fe3, se orienta na direção do campo aplicado. O momento magnético dos íons Fe^{2+} do sítio 1 da tríade Fe4-Fe2-Fe4 parecem ter uma orientação randômica [22].
- O ordenamento de carga também é visto por medidas de difração de raios-X mostrando que a transição se inicia em torno de 300 K e se completa em torno de 100 K [20]. Medidas de difração de nêutrons mostram que os momentos na tríade Fe4-Fe2-Fe4 se ordenam

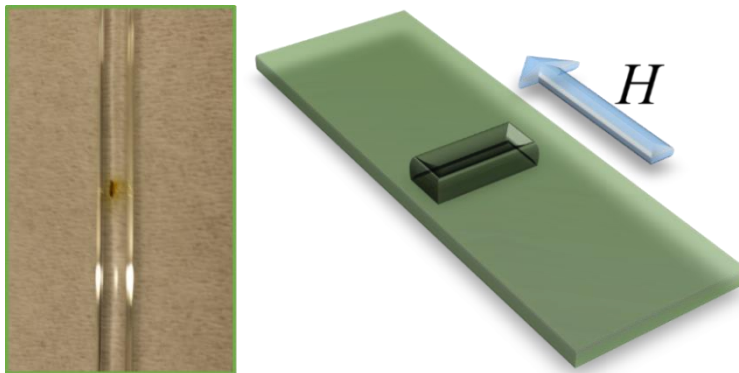
antiferromagneticamente com os momentos no eixo b , e mostrando acoplamento FM entre as tríades. Os momentos da tríade Fe3-Fe1-Fe3 só se ordenam ferromagneticamente abaixo de 70 K, com os momentos alinhados ao longo do eixo a , e sendo a interação entre duas tríades antiferromagnética. Nenhuma modificação é observada nessa situação abaixo de 50 K.

5.2 Caracterização magnética de Ludwigita $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$

5.2.1 Configuração dos monocristais de Ludwigita para a realização de medidas magnéticas

Os cristais de $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ foram caracterizados magneticamente no magnetômetro MPMS[®]3, apresentado no Capítulo 3. Para isso, foram colados manualmente a um porta-amostras de quartzo com superfície plana usando verniz GE 7031. Na Figura 30 é exemplificada essa montagem. Os cristais, de dimensões aproximadas 1,5 mm (comprimento) x 0,3 mm (largura) podem ainda ser colados em outras posições para que o campo magnético seja aplicado nos seus diferentes eixos cristalográficos.

Figura 30: (esquerda) Cristal de $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ colado em um porta-amostras de quartzo usado no MPMS[®]3, com $c \parallel H$. (direita) Representação esquemática da montagem da amostra sobre o porta-amostras de quartzo, indicando a direção do campo magnético paralelo com relação ao comprimento do porta-amostras. Neste caso, $c \perp H$. Fonte: elaborada pelo autor.

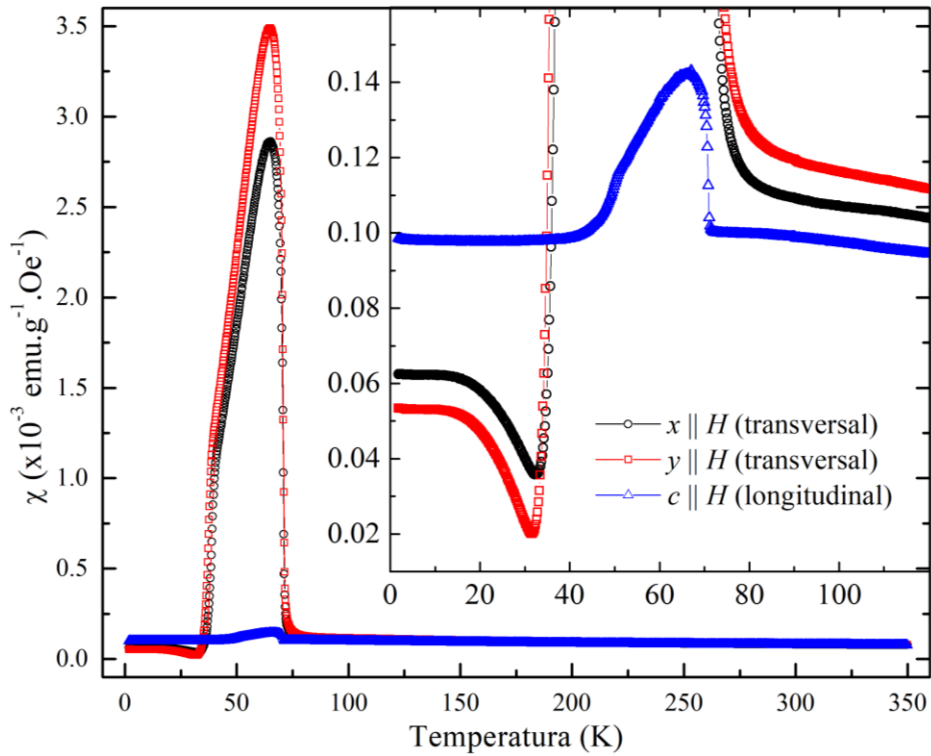


5.2.2 Medidas de magnetização em função da temperatura

Uma série sistemática de medidas foi realizada com a amostra de $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ orientada longitudinal e transversalmente em relação ao campo magnético. Para as medidas na orientação longitudinal, a direção de maior comprimento do cristal prismático foi orientada verticalmente e denominada c , que é o eixo correspondente a essa direção. Para a orientação transversal, o eixo c foi posicionado perpendicularmente ao campo magnético. Em função da geometria prismática do cristal, foi possível, dentro do melhor esforço experimental, usar duas faces visualmente perpendiculares uma à outra como apoio à superfície do porta-amostras de quartzo. O formato em “agulha” torna bastante simples a identificação do eixo c , que é o eixo do comprimento da agulha. No entanto, no plano ab o cristal é multifacetado. Essas faces não necessariamente coincidem com as direções a e b do cristal, e por essa razão as denominamos “ x ” e “ y ”.

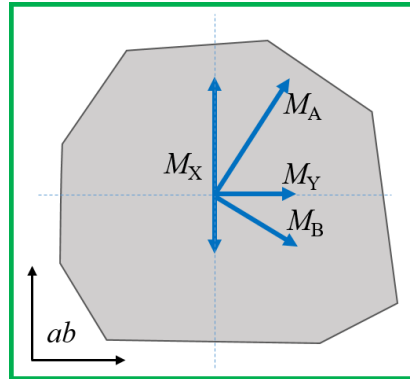
O protocolo conhecido como Zero-Field Cooling (ZFC) consiste em aquecer a amostra até os limites do equipamento (400 K), com a finalidade de apagar qualquer história magnética, para em seguida resfriá-la até a menor temperatura possível no instrumento (1,8 K) sem aplicar campo magnético. Quando estável à mais baixa temperatura possível, um campo magnético é aplicado, e mede-se a magnetização durante o aquecimento. Com a finalidade de induzir a magnetização a partir de altas temperaturas e poder observar mais claramente efeitos de ordenamento magnético, foi realizado também o protocolo de medidas Field-Cooling (FC). Este consiste novamente em aquecer a amostra até 400 K com a finalidade de apagar qualquer história magnética até os limites do equipamento, e então resfriar até 1,8 K com a aplicação de campo magnético constante. O campo é mantido, e os dados são coletados durante uma rampa constante de aquecimento, agora com a amostra sob efeito do campo magnético. Uma caracterização sistemática por meio de medidas ZFC e FC foi realizada nessa amostra, nas orientações $x \parallel H$, $y \parallel H$ e $c \parallel H$, e com campos de 50 Oe e 1 kOe, resultando em um conjunto de 12 curvas. Os resultados das medidas de ZFC com $H = 1$ kOe são apresentados no gráfico da Figura 31.

Figura 31: Medidas ZFC de magnetização em função da temperatura nas orientações longitudinal (c) e transversal (x e y) com $H = 1$ kOe. Fonte: elaborada pelo autor.



É bastante evidente a transição já reportada em 70 K. Além disso, nota-se que para as duas medidas na direção transversal, a magnetização atinge um mínimo. Como já discutido no Capítulo 2, um material FIM pode apresentar esse comportamento devido à soma da contribuição de cada sub-rede. Apesar de as sub-redes serem a princípio perpendiculares [20], existe a possibilidade de que as faces tomadas como referência não sejam exatamente paralelas às direções a e b , e a magnetização observada seja uma soma vetorial de suas componentes. Essa situação é ilustrada na Figura 32. Este resultado pôde ser obtido unicamente pela possibilidade de medir um único cristal em diferentes orientações, e reforça a hipótese levantada em vários trabalhos [13], de que esse material apresenta FIM, embora de uma maneira não-convencional.

Figura 32: Situação em que as faces irregulares do cristal paralelas ao plano ab usadas como referência para apoio no porta-amostras podem não coincidir com os eixos a e b . Fonte: elaborada pelo autor.



5.2.3 A região de altas temperaturas ($T > 112$ K)

Ajustes da fase PM de cada uma das 12 curvas foram realizados tomando como base as temperaturas características já citadas na literatura [20], a saber:

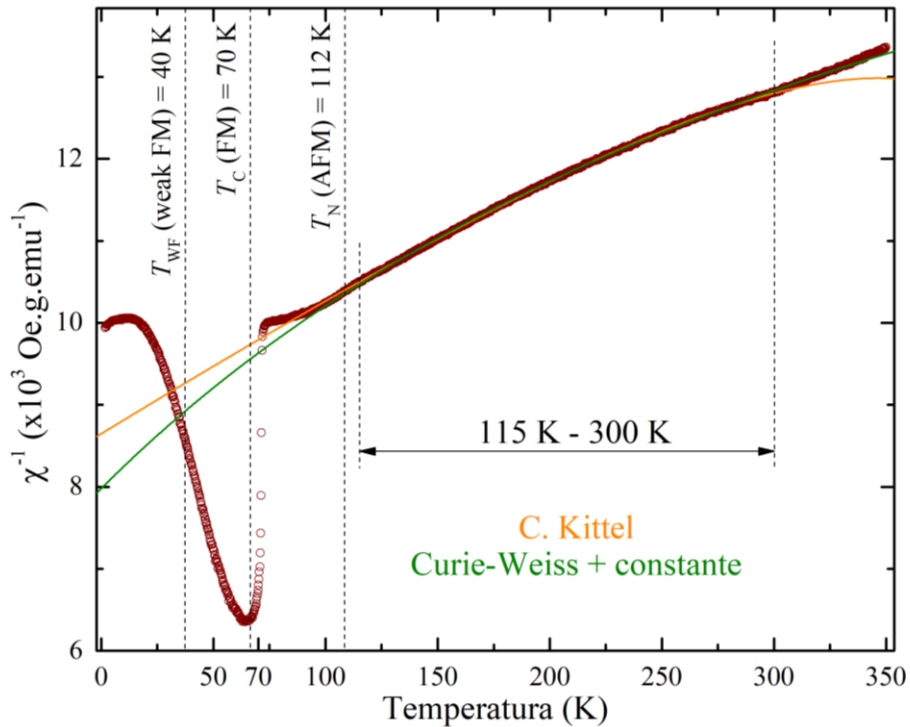
- $T_{CO} \approx 280 - 310$ K, região de ordenamento de cargas;
- $T_N = 112$ K, temperatura de Néel da transição AFM;
- $T_C = 70$ K, temperatura de Curie da transição FM;

Como exemplo gráfico, escolhemos a curva FC a 1 kOe de χ^{-1} vs. T com $c \parallel H$, na qual essas características aparecem com bastante clareza. No gráfico da Figura 33 é possível apreciar uma mudança de comportamento próximo à região de temperatura ambiente, à qual algumas referências atribuem a um intervalo difuso de ordenamento de cargas já discutido no Capítulo 1. Tomando então como margem de segurança o intervalo entre 115 e 300 K, foram realizados dois ajustes: (a) usando a Equação 9 proposta por [35], que pressupõe a interação por campos médios entre sub-redes antiparalelas e (b) usando a equação de Curie-Weiss [1], que consiste de adaptação da equação de Curie ($\chi_c = C/T$) por uma interação de campo molecular que resulta no termo θ_p , somada a um termo constante χ_{cte}

$$\chi_{C-W} = \frac{C}{T - \theta_p} + \chi_{cte} \quad \text{Eq. 15}$$

Os resultados de ambos ajustes foram de boa qualidade ($r^2 > 99,5$), e cada qual sugere diferentes interpretações. No entanto, vale ressaltar que nenhum dos modelos leva em conta o fato de que nesse material as magnetizações das sub-redes são perpendiculares [20], e muito menos de que uma delas possui um elétron compartilhado entre dois íons de ferro.

Figura 33: Ajustes dos resultados da medida FC na orientação longitudinal (c) com campo magnético aplicado de 1 kOe usando as relações propostas por [1] e [35]. Fonte: elaborada pelo autor.



Visualmente, a equação χ_{Kittel} se ajusta de maneira muito robusta aos dados na maior parte da curva e na região de mais baixas temperaturas, mas é muito sensível à temperatura escolhida como limite superior (neste caso, 300 K) e tende a desviar facilmente dos dados acima deste limite. Por outro lado, a equação χ_{C-W} se ajusta melhor em altas temperaturas e além do limite superior, mas tende a desviar dos dados com facilidade próximo ao limite inferior (neste caso, 115 K). Essas tendências foram observadas em todas as 12 curvas ajustadas.

A partir dos parâmetros obtidos nos ajustes, é possível calcular o valor do número efetivo de magnetons de Bohr p_{eff} , a partir da relação

$$\chi = \frac{Np_{eff}^2\mu_B^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad \text{Eq. 16}$$

Na Tabela 1 foram reunidos todos os valores dos parâmetros de ajuste, e o valor calculado para p_{eff} em cada um dos casos. O valor de C foi convertido assumindo que todo o magnetismo vem dos átomos de Fe. Com 3 Fe de massa molar 167,54 g.mol⁻¹ para cada fórmula unitária de Fe₃O₂BO₃, o valor de $C \left[\frac{\text{emu.K}}{\text{mol.Oe}} \right] = 167,54.C \left[\frac{\text{emu.K}}{\text{g.Oe}} \right]$.

Tabela 1: Valores dos parâmetros de ajuste e valores calculados para p_{eff} em cada um dos casos usando as relações propostas por [1] e [35].

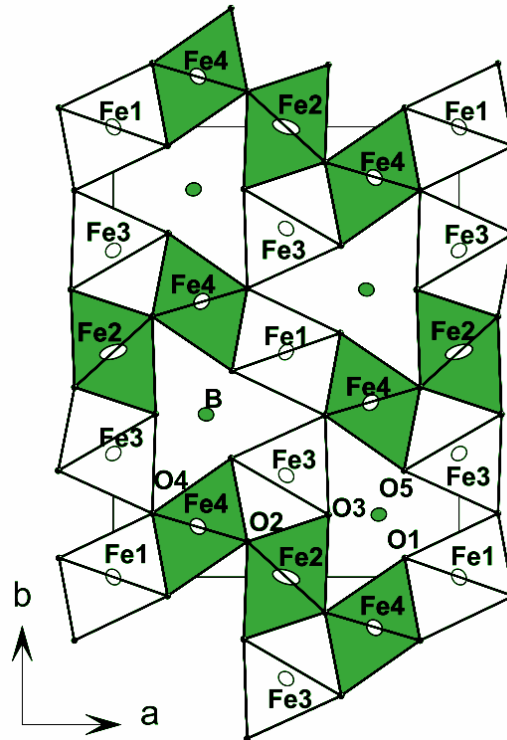
Direção	Protocolo	H Oe	C. Kittel			Curie-Weiss + constante			
			C	T_C	p_{Kittel}	C	θ_p	χ_{cte}	p_{C-W}
			emu.K mol.Oe	K		emu.K mol.Oe	K	(x10 ⁻⁵)	
x	ZFC	50	8,66	-420,5	8,32	2,53	-160,2	4,58	4,50
y	ZFC	50	8,72	-381,5	8,35	2,53	-132,1	4,70	4,50
c	ZFC	50	9,28	-488,3	8,62	1,51	-120,0	6,27	3,47
x	FC	50	8,17	-367,8	8,09	1,41	-55,6	5,60	3,36
y	FC	50	8,41	-343,0	8,20	1,54	-46,5	5,66	3,51
c	FC	50	9,78	-476,2	8,85	2,51	-180,9	5,39	4,48
x	ZFC	1000	8,87	-409,4	8,43	2,61	-154,1	4,70	4,57
y	ZFC	1000	8,98	-371,8	8,48	2,98	-147,1	4,49	4,89
c	ZFC	1000	8,82	-482,4	8,40	2,09	-166,9	5,08	4,09
x	FC	1000	8,96	-412,7	8,47	2,64	-155,4	4,71	4,60
y	FC	1000	9,04	-373,6	8,51	2,93	-143,5	4,58	4,84
c	FC	1000	8,95	-489,4	8,46	2,18	-174,1	5,04	4,17

É interessante verificar que no ajuste pela Equação 9 os valores de $C = C_A + C_B$ apresentam menor variância (0,04) se comparados aos valores obtidos pelo ajuste com a Equação 6, com variância 0,3. Essa característica traz forte significância física, pois de fato, não se espera em nenhum modelo que esse parâmetro seja dependente da direção ou do campo aplicado. Por outro lado, o parâmetro de interação μ entre a magnetização das sub-redes contribui de maneira distinta para cada direção, modulando bastante o valor de $T_C = \mu(C_A C_B)^{1/2}$.

Segundo a teoria quântica do paramagnetismo [35], $p = [J(J + 1)]^{1/2}$. No entanto, nos íons de metais de transição observa-se experimentalmente que $p = [S(S + 1)]^{1/2}$ é uma melhor aproximação. Isso se deve ao efeito do congelamento (*quenching*) dos momentos orbitais nesse grupo atômico. No caso do Fe^{2+} que assume a configuração $[\text{Ar}] 3d^6$, o momento de *spin* é $S = 2$ e o valor esperado para p_{eff} é 6,70. Analogamente para o Fe^{3+} que assume a configuração $[\text{Ar}] 3d^5$ com $S = 5/2$, o valor esperado para p_{eff} é 5,92. Os valores de p_{eff} previstos pela relação proposta por [35] são todos maiores do que o maior dos valores esperado, e os valores de p_{eff} advindos do ajuste pela equação de Curie-Weiss por sua vez são um pouco menores do que o menor dos valores teóricos. Como já adiantado, o motivo dessas discrepâncias pode ser a complexa estrutura de valências mistas do $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ que distorce bastante esse panorama e está representada na Figura 34.

Figura 34: Estrutura do $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ acima de 290 K projetada ao longo do eixo c . Os octaedros vazios contêm cátions de Fe com valência +2, enquanto que os octaedros verdes contêm cátions de Fe com valência média +2,66. Fonte:

Bordet e Suard [20].

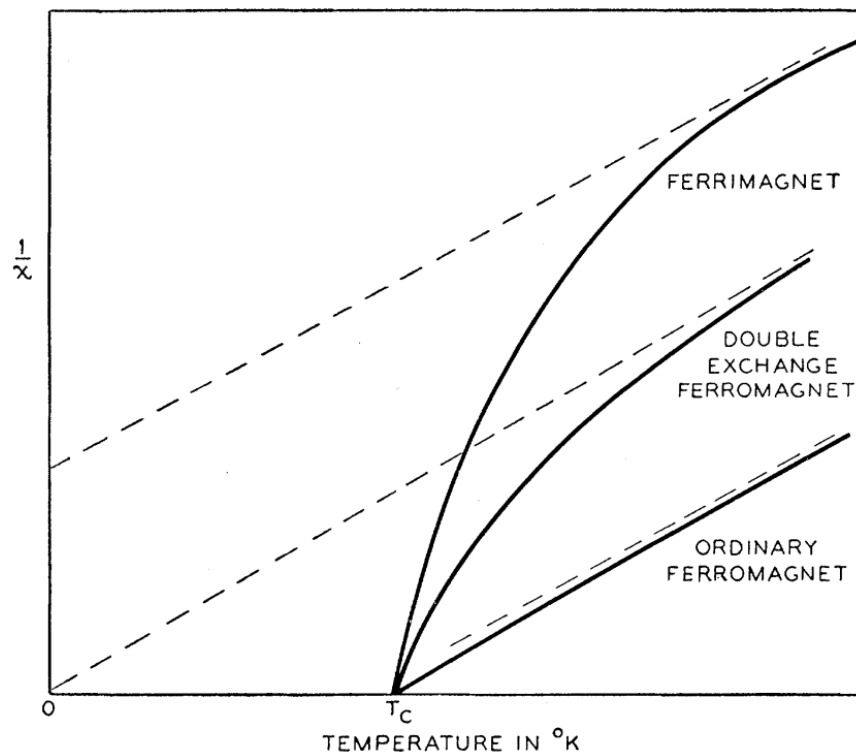


A organização dos átomos de Fe em escadas ou tríades na estrutura cristalina desse material pode ser dividida em duas subestruturas. A primeira delas é constituída pelos cátions Fe4-Fe2-Fe4 (valência +3) com *spins* localizados $S = \frac{5}{2}$, além de um elétron itinerante compartilhado. A segunda é constituída pelos cátions Fe3-Fe1-Fe3 (valência +2) com *spins* localizados $S = 2$, segundo medidas de espectroscopia Mössbauer [22, 50]. É razoável esperar que a contribuição dos Fe^{+2} da escada Fe3-Fe1-Fe3 acima da região de transições seja mais próxima à de um PM convencional, enquanto que a contribuição dos Fe^{+3} nesse mesmo intervalo de temperaturas seja eventualmente alterada pela presença do elétron delocalizado e compartilhado entre os Fe4. Um tratamento teórico para este último caso foi realizado por Anderson e Hasegawa [51] com base no modelo de interação de dupla troca proposto inicialmente por C. Zener [52] com a finalidade principal de elucidar a origem do FM nas manganitas de valência mista com estrutura perovskita como $(\text{La}_x\text{Ca}_{1-x})(\text{Mn}_x^{+3}\text{Mn}_{1-x}^{+4})\text{O}_3$. Esta interação ocorre indiretamente por meio do acoplamento

de *spins* mediado por elétrons itinerantes entre um íon e outro. Como sugerido por Zener, o elétron extra nos íons Mn^{+3} seria capaz de viajar entre os dois íons de Mn e seu *spin* se acoplaria aos dos íons, levando eventualmente a um ordenamento FM. O mecanismo de dupla-troca prevê que o movimento do elétron compartilhado pode ser facilitado se este não precisar ter seu *spin* invertido, conforme as regras de Hund. A capacidade desse elétron de se delocalizar reduz a energia cinética e favorece o ordenamento FM. Qualitativamente, esse cenário se refletiria em uma curva de suscetibilidade intermediária à de um FM convencional (tipo Curie-Weiss) e um FIM, como ilustrado na Figura 35.

Figura 35: Curvas qualitativas da suscetibilidade magnética para um FIM, FM e FM com interações de dupla troca.

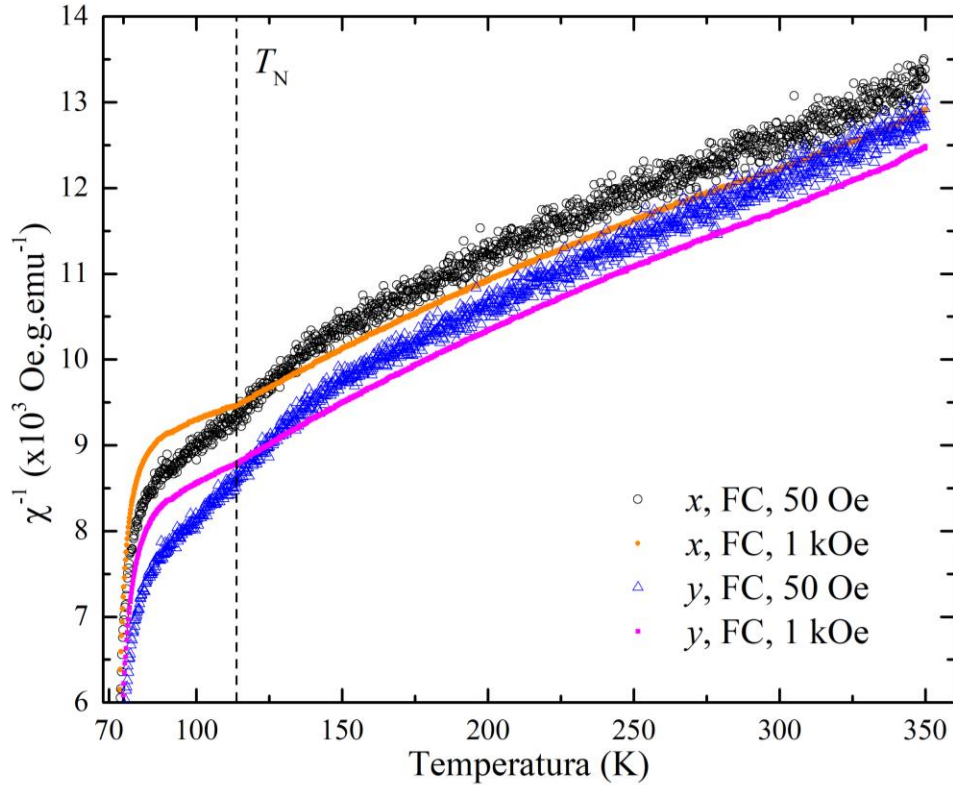
Fonte: P. W. Anderson e H. Hasegawa, [51].



Os mesmos autores observam ainda que curiosamente o comportamento da curva de χ^{-1} vs. T das manganitas, que segundo a teoria deveria ser curvada, acabou seguindo bem a lei de Curie-Weiss. Com a finalidade de obter dados com boa relação sinal-ruído em magnetômetros

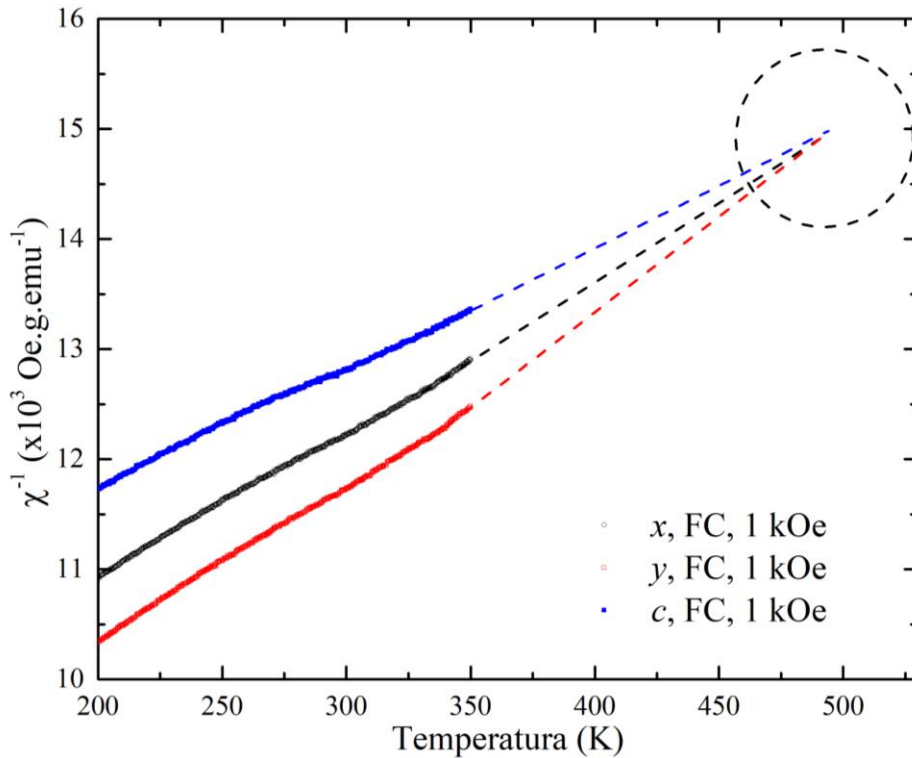
de amostra vibrante dessa época, era mandatório realizar medidas de magnetização com campos da ordem de no mínimo centenas de Oersted. Essa magnitude de campos magnéticos já pode ser suficiente para mascarar os efeitos sutis da interação de dupla-troca. Felizmente, em magnetômetros de nova geração baseados em sensores SQUID de alta sensibilidade, é possível realizar boas medidas com campos de prova bem mais baixos. Os dados apresentados no gráfico da Figura 36 corroboram esta afirmação: apesar da maior dispersão dos dados, é possível notar estruturas nas curvas de baixo campo, que tendem a ser mascaradas nas curvas de alto campo pelo sinal paramagnético mais forte proveniente da tríade Fe3-Fe1-Fe3 (Fe^{+2}). Acima de $T_N = 112 \text{ K}$ o valor de χ aumenta com o aumento de H , como o esperado para um acoplamento tipo FM como é o caso da dupla troca e apresenta uma curvatura em baixo campo como prevista na Figura 35. Já abaixo dessa temperatura, o comportamento é de um AFM: com o aumento de H , χ diminui. Esse comportamento está de acordo com o observado em experimentos de difração de nêutrons [20], que pressupõe o ordenamento AFM de apenas uma das sub-redes.

Figura 36: Curvas de suscetibilidade magnética ao longo das direções x e y , nas quais se notam sutilezas em baixo campo que ficam menos evidentes em campo mais alto. Fonte: elaborada pelo autor.



É importante enfatizar que a origem da interação de dupla troca se deve exclusivamente à presença do elétron delocalizado e compartilhado na tríade Fe4-Fe2-Fe4. Visualmente, em torno de 150 K a curva de χ^{-1} vs. T sofre um desvio apreciável da linearidade. O grau de frustração $|\theta_p|/T_N$, a razão $180 \text{ K}/112 \text{ K} \approx 1,6$ no maior dos casos do ajuste Curie-Weiss + cte da Tabela 1, sugere um panorama onde a frustração magnética deve ser considerada. A extrapolação das curvas de χ^{-1} vs. T para altas temperaturas que tendem a convergir em um único ponto ao redor de 500 K, como pode ser apreciado na Figura 37. Foi recentemente encontrada uma transição estrutural em aproximadamente 490 K por meio da técnica de calorimetria por varredura diferencial (DSC), que pode sinalizar o início da correlação magnética [53]. Este intrigante resultado estimula a investigação das propriedades magnéticas do $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ em altas temperaturas.

Figura 37: Extrapolação linear simples das curvas de suscetibilidade magnética ao longo das direções x , y e c mostrando uma tendência para convergência em um único ponto em torno de 500 K. Fonte: elaborada pelo autor.



A interpretação dos resultados dos ajustes dos dados segundo a lei de Curie-Weiss acrescida de um termo constante χ_{cte} sugere um panorama mais simples. É importante ressaltar que a qualidade dos ajustes sem a introdução deste termo foi extremamente baixa, e sua importante contribuição pode ser atribuída à suscetibilidade de Pauli independente da temperatura, proveniente da interação entre *spins* dos elétrons de condução [1]. Outra possibilidade é que devido à camada $3d$ do Fe ser a mais externa, acaba sofrendo maior influência do campo elétrico da vizinhança [35]. Por este motivo, o termo constante pode ainda ser atribuído ao resultado da interação entre os elétrons de condução e o campo elétrico cristalino, conhecido como termo de van Vleck, χ_{vV} . [36]. Até $H = \pm 7$ kOe as curvas M vs. H apresentaram comportamento perfeitamente linear na faixa de temperaturas considerada para os ajustes. A subtração de qualquer componente constante da suscetibilidade resulta no mesmo comportamento linear, e, portanto, não é possível observar qualquer sinal de saturação.

5.2.4 A região de baixas temperaturas ($T < 112$ K)

Abaixo de 112 K, o formato das curvas χ^{-1} vs. T se torna muito complexo, inviabilizando qualquer tipo de ajuste por uma combinação de modelos FM ou AFM. Os valores negativos admitidos por θ_p , o formato complexo da curva abaixo de T_N e a presença de uma suave cúspide em 112 K seguida de uma transição abrupta em 70 K sugerem a contribuição não-simultânea de duas sub-redes magnéticas, reforçando a hipótese da existência de FIM, como já discutido anteriormente. Essa observação está de acordo com os resultados de medidas de difração de nêutrons de P. Bordet e E. Suard [20], que sugerem um primeiro ordenamento AFM acoplado ferromagneticamente da tríade Fe4-Fe2-Fe4 (Fe^{3+}) em 112 K, seguido pelo ordenamento FM acoplado antiferromagneticamente do sistema Fe3-Fe1-Fe3 (Fe^{2+}) em 70 K (Figura 38). Esse modelo, no entanto, sugere que os momentos magnéticos se manifestam apenas no plano ab e não prevê nenhuma componente da magnetização ao longo do eixo c . Nas medidas de magnetização realizadas neste trabalho, foi observada uma pequena suscetibilidade ao longo desse eixo, como mostrado no gráfico da Figura 39.

Figura 38: Estrutura magnética a 82 K (esquerda) e 10 K (direita) para o $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$. Somente os átomos de Fe são mostrados. Em 82 K: Fe1 e Fe3: brancos (sem momento); Fe2: cinza; Fe4a e Fe4b: preto. Em 10 K: Fe1 e Fe3: cinza claro; Fe4a e Fe4b: preto. Fonte: P. Bordet e E. Suard [20].

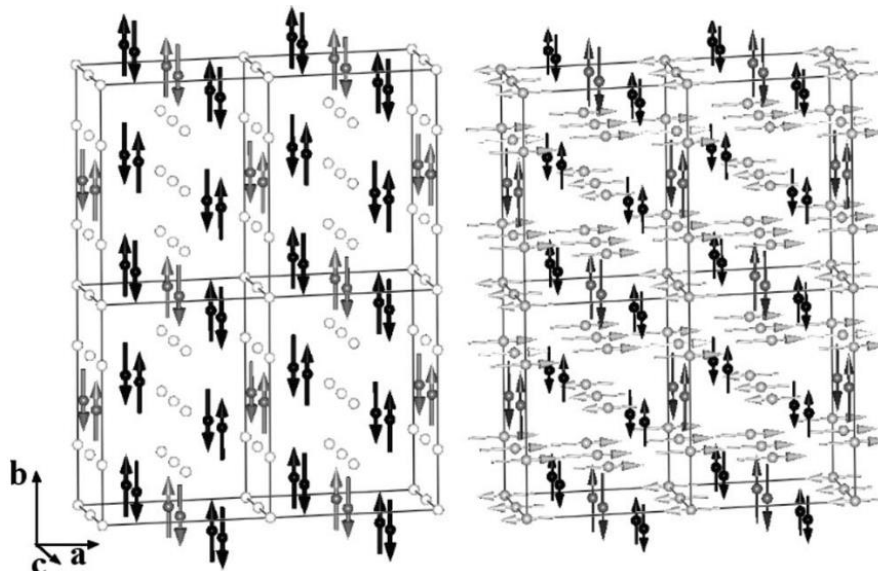
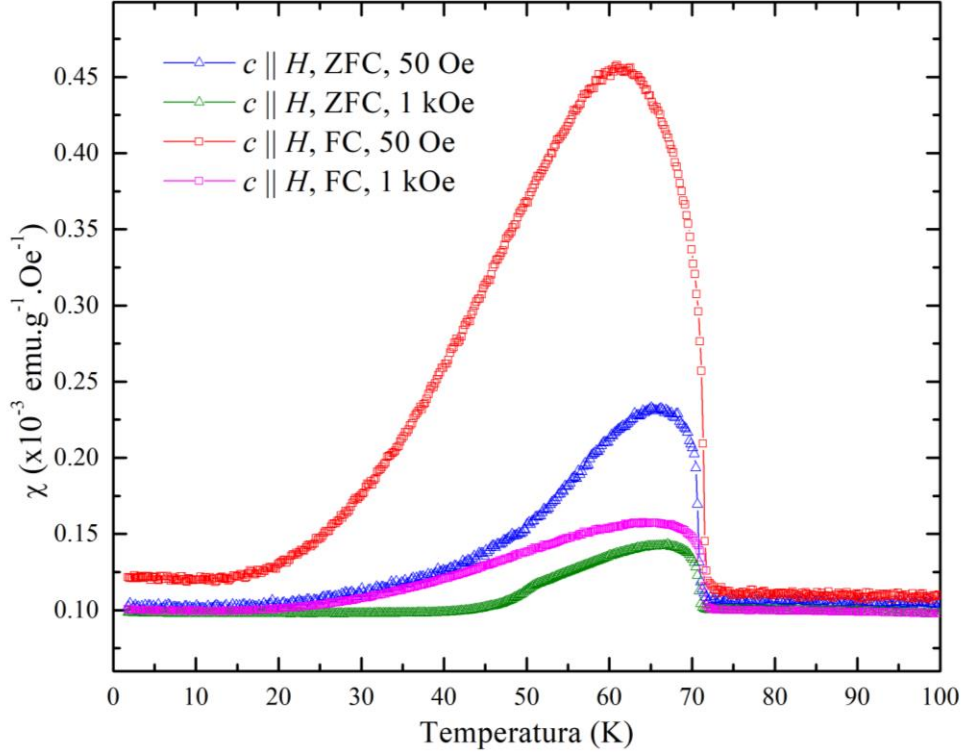
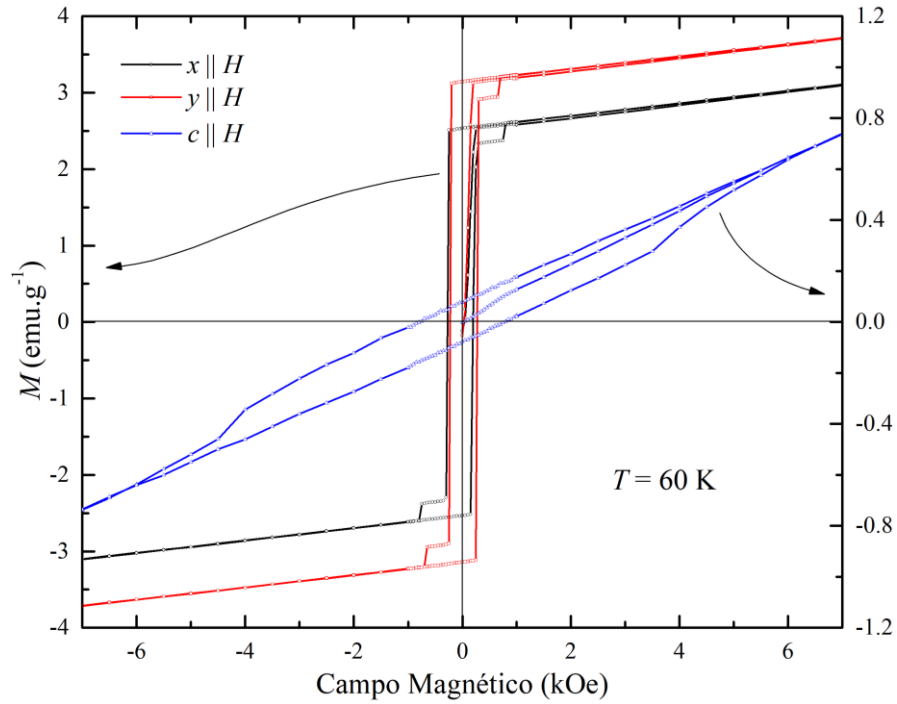


Figura 39: χ vs. T para todas as medidas com $c \parallel H$. Fonte: elaborada pelo autor.



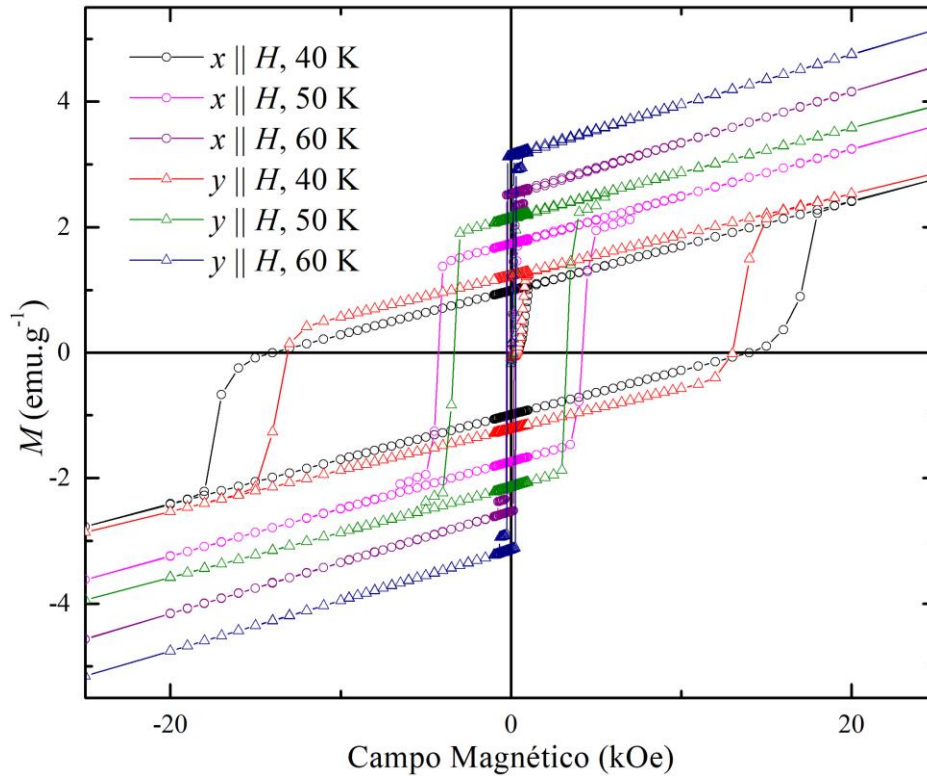
Se tomarmos como verdade a inexistência de magnetismo ao longo de c , podemos conjecturar que a medida reflete uma pequena componente dos eixos a ou b , que pode estar sendo observada devido à imprecisão do alinhamento manual do cristal sobre o porta-amostras por um ângulo α . Sendo assim, uma aproximação razoável é que no pior dos casos, $\chi_c \approx \chi_x \text{sen}\alpha$. Comparando os valores máximos da susceptibilidade em cada direção, estima-se que $\alpha \approx 5^\circ$, um valor bastante plausível e realista. Em contrapartida, uma observação um tanto surpreendente é que a curva de M vs. H com $c \parallel H$ não se manifesta de maneira alguma como uma simples fração das curvas com x ou $y \parallel H$. O gráfico comparativo da Figura 40 reúne essas três curvas, em $T = 60$ K.

Figura 40: Comparação entre as curvas de M vs. H para x , y e $c \parallel H$ a 60 K. A última está atrelada ao eixo da direita com a finalidade de permitir melhor visualização pela alteração da escala. Fonte: elaborada pelo autor.



Tanto os campos característicos como a forma geral das curvas de M vs. H no plano ab diferem da curva correspondente ao longo do eixo c em forma e valores. Esse fato demonstra que a presença do magnetismo ao longo do eixo c não pode ser explicada simplesmente por um erro de posicionamento da amostra com relação ao campo magnético.

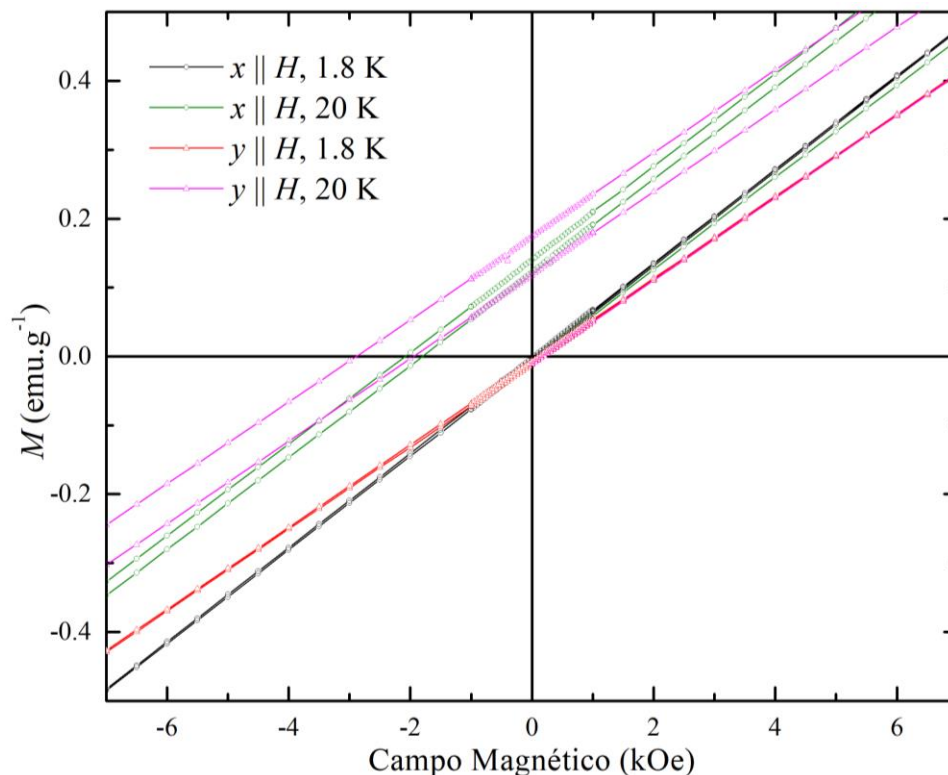
Figura 41: Comparação entre as curvas de M vs. H para x e $y \parallel H$ a 40, 50 e 60 K. Fonte: elaborada pelo autor.



Fica evidente pela Figura 41 que o ordenamento é do tipo AFM, já que a redução da temperatura causa o alargamento da histerese (aumento do campo coercitivo e do tamanho do domínio) e redução de sua altura (diminuição da magnetização).

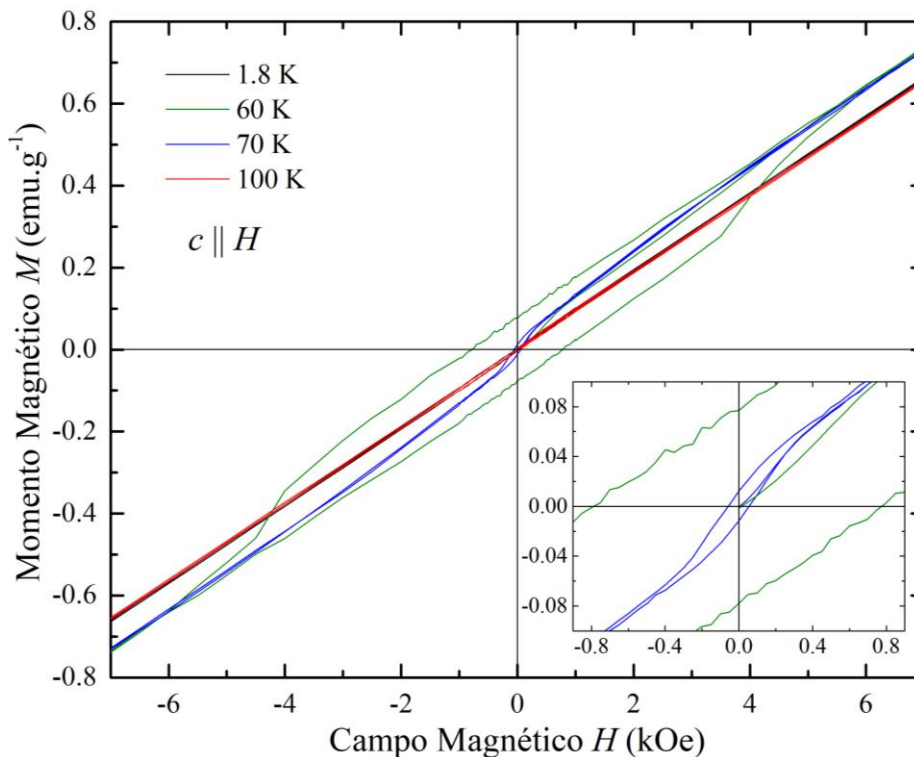
A Figura 42 mostra um curioso comportamento no qual as evidências de histerese desaparecem em baixa temperatura. Em medidas de espectroscopia Mössbauer [22], se observou nessa região de temperatura um comportamento tipo paramagnético, atribuído ao derretimento da fase magnética da tríade dos $\text{Fe}_3\text{-Fe}_1\text{-Fe}_3$, mas também pode ser interpretado como o rearranjo em uma fase helicoidal. Macroscopicamente, é muito difícil distinguir um PM aleatório de um ordenamento com magnetização que aponte para todas as direções em um plano, como o helicoidal.

Figura 42: Comparação entre as curvas de M vs. H para x e $y \parallel H$ a 1,8 e 20 K. Fonte: elaborada pelo autor.



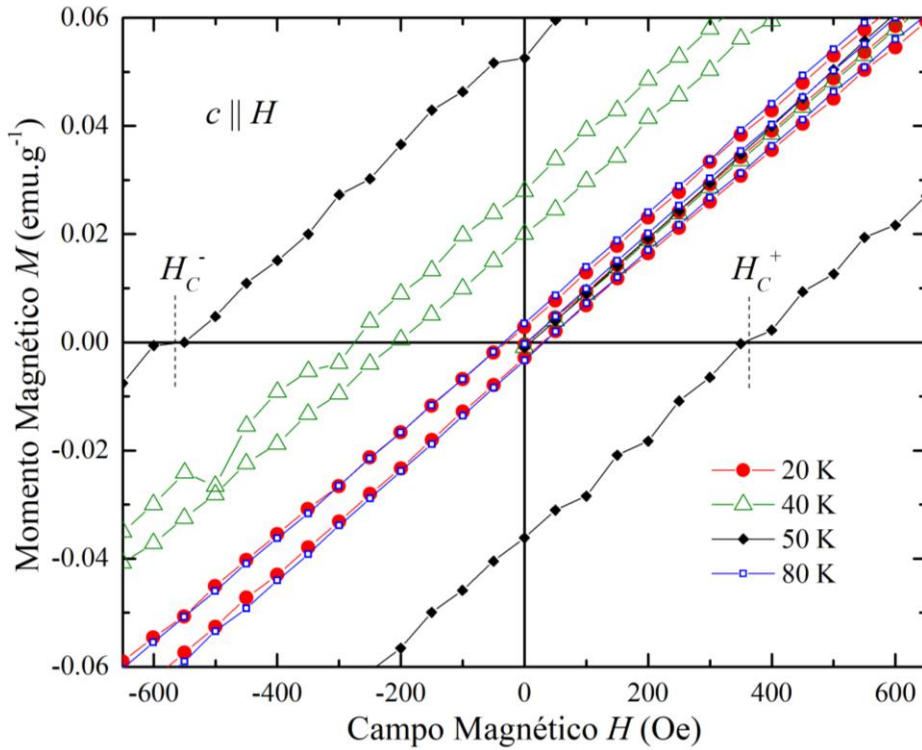
Resultados de medidas espectroscopia Mössbauer por J. Larrea *et al.* [22] reportam a observação de FM fraco abaixo de 74 K, que foram associados à possível manifestação da interação DM, mas que não foram detectados em medidas de difração de nêutrons. Por conta da pequena intensidade, os efeitos de segunda ordem da interação DM podem ser facilmente mascarados pela magnetização no plano, torna-se difícil de ser detectada por técnicas estruturais, especialmente se forem realizadas em amostras pulverizadas e conseqüentemente com orientação randômica, como em [20]. No gráfico da Figura 43, são mostradas com detalhes as curvas de M vs. H , com $c \parallel H$. Como a maioria delas se superpõe, foram escolhidas apenas algumas temperaturas em prol da clareza.

Figura 43: Curvas isotérmicas de M vs. H em temperaturas selecionadas. As curvas de 1,8 K e 100 K se superpõem completamente. Fonte: elaborada pelo autor.



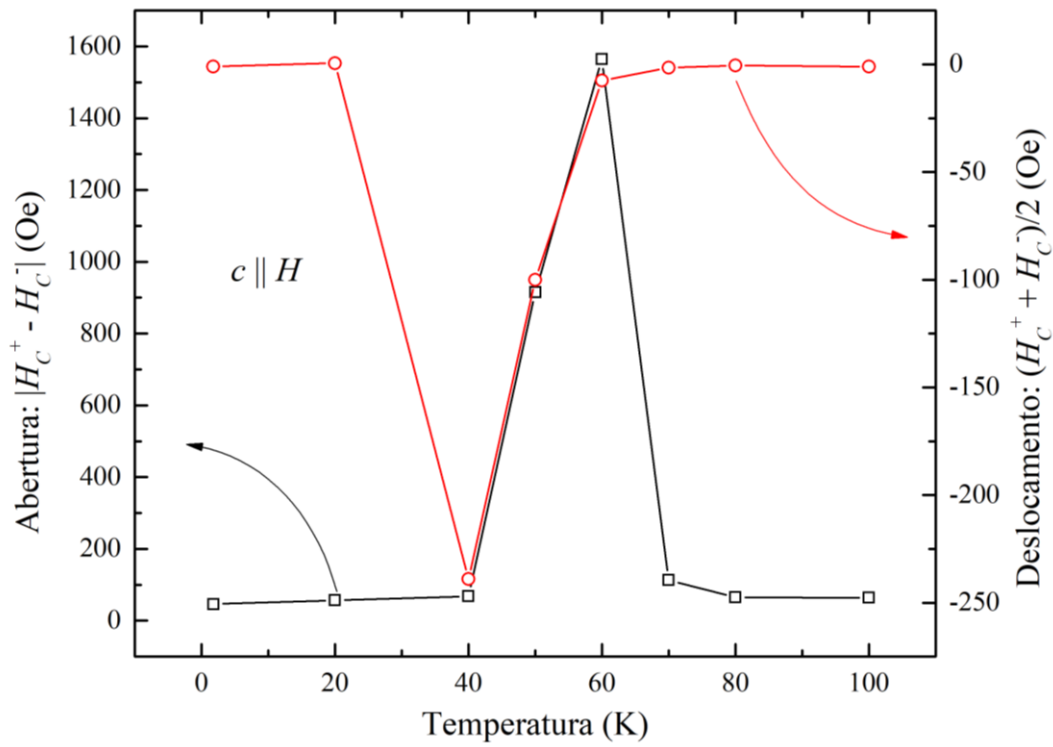
É interessante observar que as curvas de M vs. H a 100 K e 1,8 K se superpõem, evidenciando uma faixa de temperaturas onde algum tipo de acoplamento magnético ocorre ao longo do eixo c , acima e abaixo da qual esse acoplamento desaparece. A mesma análise é apresentada na Figura 44, agora com o restante das temperaturas medidas. Ainda, é importante observar que o aspecto quadrado das curvas de histerese no plano ab sugerem que o domínio magnético é da mesma ordem de magnitude das dimensões da amostra [54].

Figura 44: Curvas isotérmicas de M vs. H em temperaturas selecionadas. As curvas de 40 K e 50 K apresentam deslocamento do centro para campos negativos. Fonte: elaborada pelo autor.



As curvas de M vs. H em 40 K e 50 K apresentam uma característica marcante: o deslocamento do centro da histerese. Tomando os valores dos campos coercitivos, denominados H_C^+ e H_C^- como exemplificado na Figura 44, foram calculados tanto a abertura $|H_C^+ - H_C^-|$ quanto o deslocamento $(H_C^+ + H_C^-)/2$ de todas as curvas de M vs. H com $c \parallel H$. O resultado é apresentado graficamente na Figura 45.

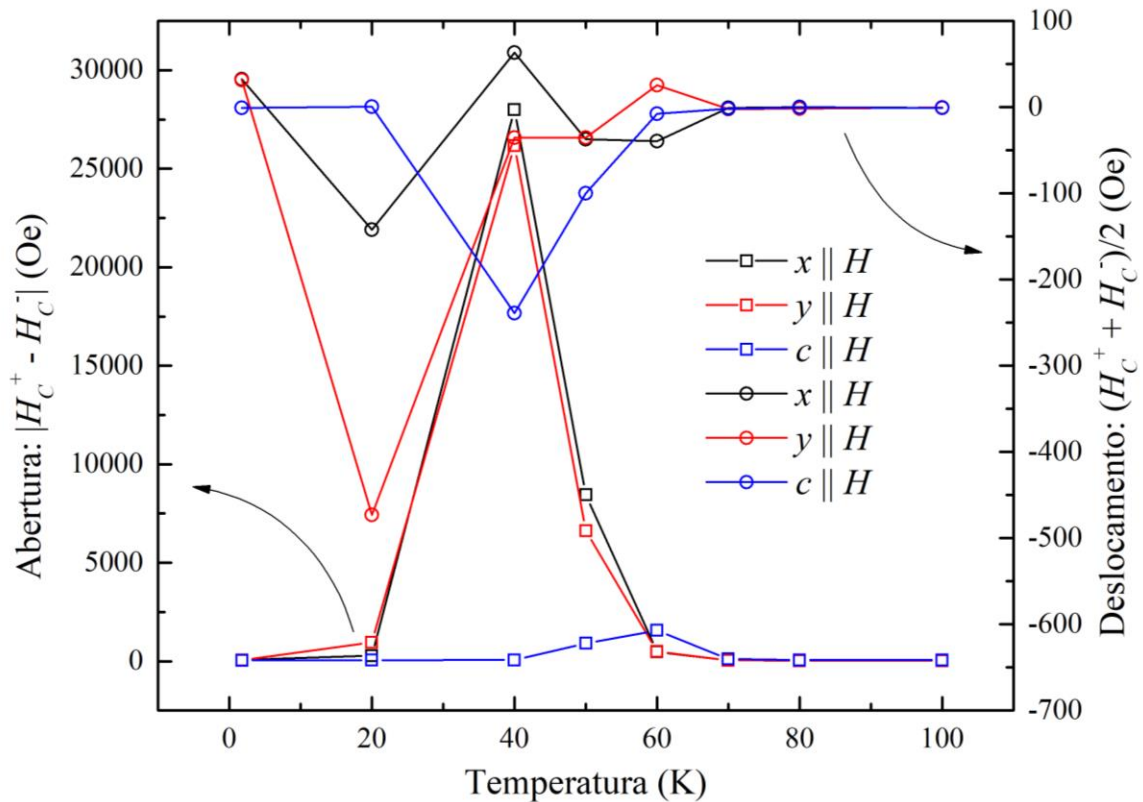
Figura 45: Análise da abertura e do deslocamento das curvas isotérmicas de M vs. H em todas as temperaturas medidas, com $c \parallel H$. Fonte: elaborada pelo autor.



Esse importante resultado levanta a hipótese da existência de *Exchange Bias* (EB). Efeito similar é comumente observado em filmes bi-camada compostos de um material FM e um AFM. Observado pela primeira vez por Meiklejohn e Bean [55], esse efeito se origina do contato entre os filmes, que provoca o surgimento de uma anisotropia unidirecional e desloca as curvas de histerese no eixo do campo magnético. Apesar da grande similaridade das curvas com as de filmes onde há EB, frente aos dados obtidos não é possível ir muito além de conjecturar que uma possível interação entre as sub-redes magnéticas do material possa ser a responsável pelo efeito.

Ao longo das três direções medidas, x , y e c , tanto a abertura quanto o deslocamento da curva de histerese convergem para zero em 1,8 K e acima de 80 K. No entanto, as temperaturas nas quais se observa um máximo de deslocamento são diferentes para as três direções. Com relação à abertura da histerese, as direções x e y se comportam de forma muito similar, enquanto que em c o máximo ocorre em uma temperatura mais alta. Esse resultado é resumido graficamente na Figura 46.

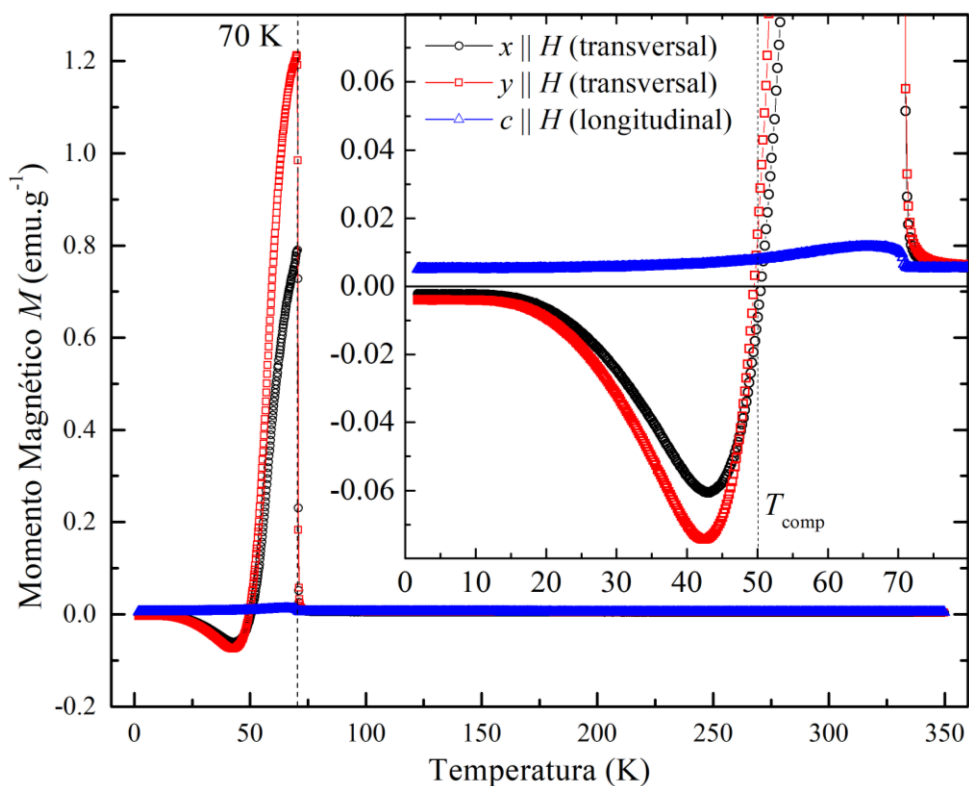
Figura 46: Análise da abertura e do deslocamento das curvas isotérmicas de M vs. H em todas as temperaturas e direções medidas. Fonte: elaborada pelo autor.



Fita *et al.* [56] reportaram um efeito muito similar em um monocristal de ErFeO_3 . Este material possui duas sub-redes anti-paralelas, cada qual dominada pelos momentos magnéticos do Er^{3+} e do Fe^{3+} . Próximo da temperatura de compensação FIM (~ 45 K) observa-se o deslocamento das curvas de M vs. H , atribuído ao rearranjo das sub-redes dependente do campo magnético aplicado, a fim de minimizar a energia [57]. No gráfico da Figura 47 também se observa para o $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ uma temperatura na qual $M = 0$. Essa temperatura de compensação é muito clara na medida de M vs. T com o protocolo ZFC a 50 Oe, mas não cruza $M = 0$ na medida FC a 1 kOe, apesar de seguir um formato similar. Essa observação condiz com o fato de a orientação da amostra com relação a H não coincidir exatamente com os eixos a e b . Ainda, a região de maior inclinação na curva FC a 1 kOe se manifesta em uma temperatura mais baixa do que o efeito análogo na curva ZFC a 50 Oe, indicando que essa temperatura de compensação observada é função do ângulo entre

a amostra e H , e do valor de H . Vale ressaltar que nenhum efeito de anisotropia de forma é capaz de tornar a magnetização negativa [54], dando suporte à veracidade dos dados.

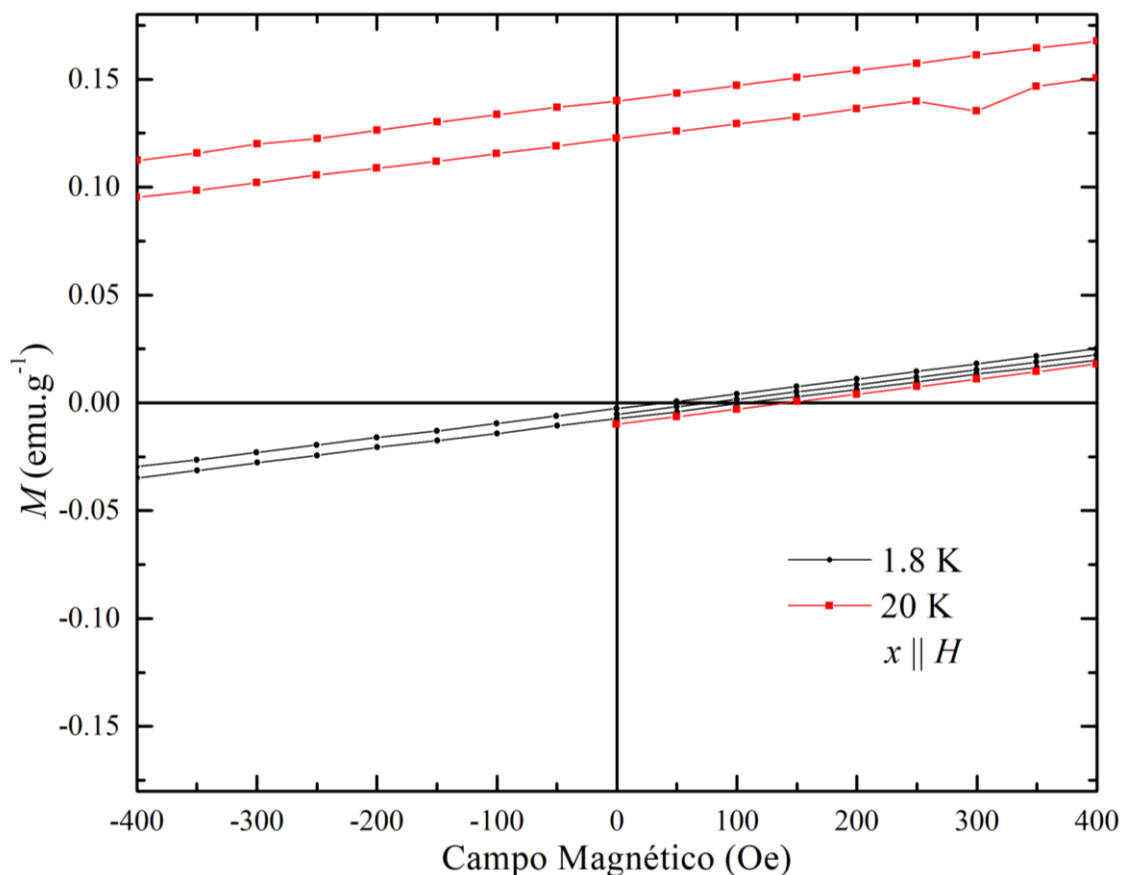
Figura 47: Medidas ZFC de M vs. T nas orientações longitudinal (c) e transversal (x e y) com $H = 50$ Oe. Fonte: elaborada pelo autor.



Os mesmos autores [56] ainda enfatizaram a importância da história magnética e térmica nos resultados das medidas de M vs. H . Medidas sistemáticas em função de diferentes protocolos permitiram observar que é possível sintonizar a abertura e o deslocamento das curvas de histerese, além de concluir que valores de deslocamento negativos correspondem a um estado de equilíbrio dos *spins*, enquanto que valores positivos estão relacionados com um estado magnético metaestável. Ainda que essa interpretação não se aplique exatamente ao caso do $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$, é possível observar que em alguns casos, a curva virgem de M vs. H se manifesta do lado oposto das demais varreduras, nas quais a história magnética já agiu no sentido de promover

o equilíbrio energético do sistema. Exemplos desses casos podem ser apreciados nas [Figuras 44 e 48].

Figura 48: Curvas isotérmicas de M vs. H em temperaturas selecionadas, para $x \parallel H$. Fonte: elaborada pelo autor.



Essa alta dependência com a história térmica e magnética pode ainda facilmente explicar a aparente discrepância entre os resultados de medidas de espectroscopia Mössbauer de [21] e [22]. Neste último, é reportado o desaparecimento de uma fase magnética abaixo de ≈ 50 K, que não é visto em [21]. A grande diferença está no fato de que as medidas de [21] foram obtidas sem aplicação de campo magnético, e algumas das medidas de [22] tenham sido obtidas com a aplicação de campo magnético de 7 T, com diferentes protocolos de resfriamento.

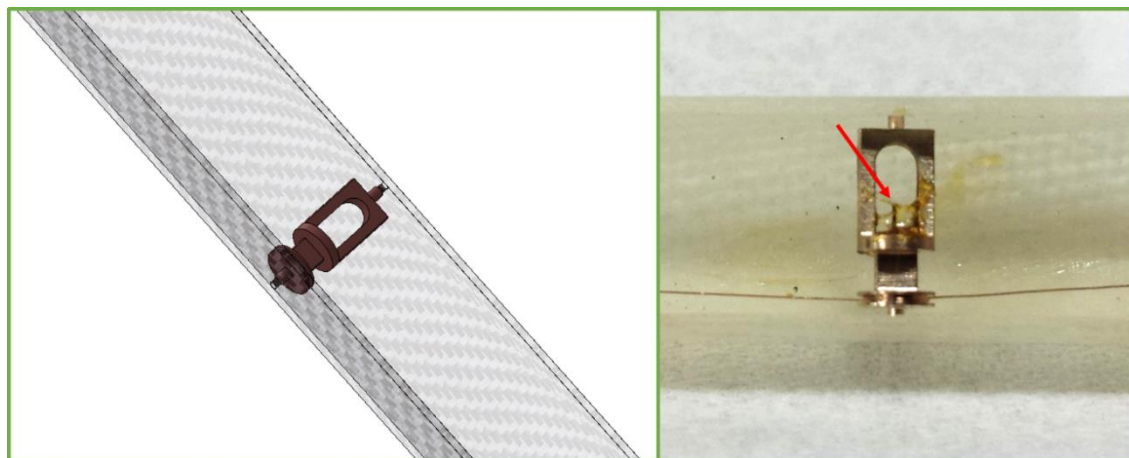
A complexa combinação de fatores altamente sensíveis aos protocolos de resfriamento, campo aplicado e orientação da amostra podem levar a uma miríade de sutilezas no

comportamento magnético, como observado por medidas de magnetização, espectroscopia Mössbauer, difração de nêutrons e RPE. A geometria peculiar do material em estudo proporciona uma rica coleção de interações magnéticas a nível atômico, que admitem diferentes configurações dependendo dos fatores externos a que são submetidas, e com a única finalidade de minimizar a energia total do sistema. Neste trabalho, foi demonstrado que campos magnéticos da ordem de apenas 50 Oe são suficientes para induzir efeitos até de magnetização negativa.

5.3 Medidas magnéticas de Ludwigitas $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ em função do ângulo de rotação

A possibilidade de utilizar por alguns dias o novo opcional de rotação de amostras do MPMS[®]3 na Quantum Design USA permitiu explorar a dependência angular da magnetização na região de baixas temperaturas em maior detalhe. A montagem experimental é mostrada na Figura 49. É importante destacar que os cristais usados nas medidas com o porta-amostra de quartzo e com o rotor pertencem ao mesmo lote, mas são distintos.

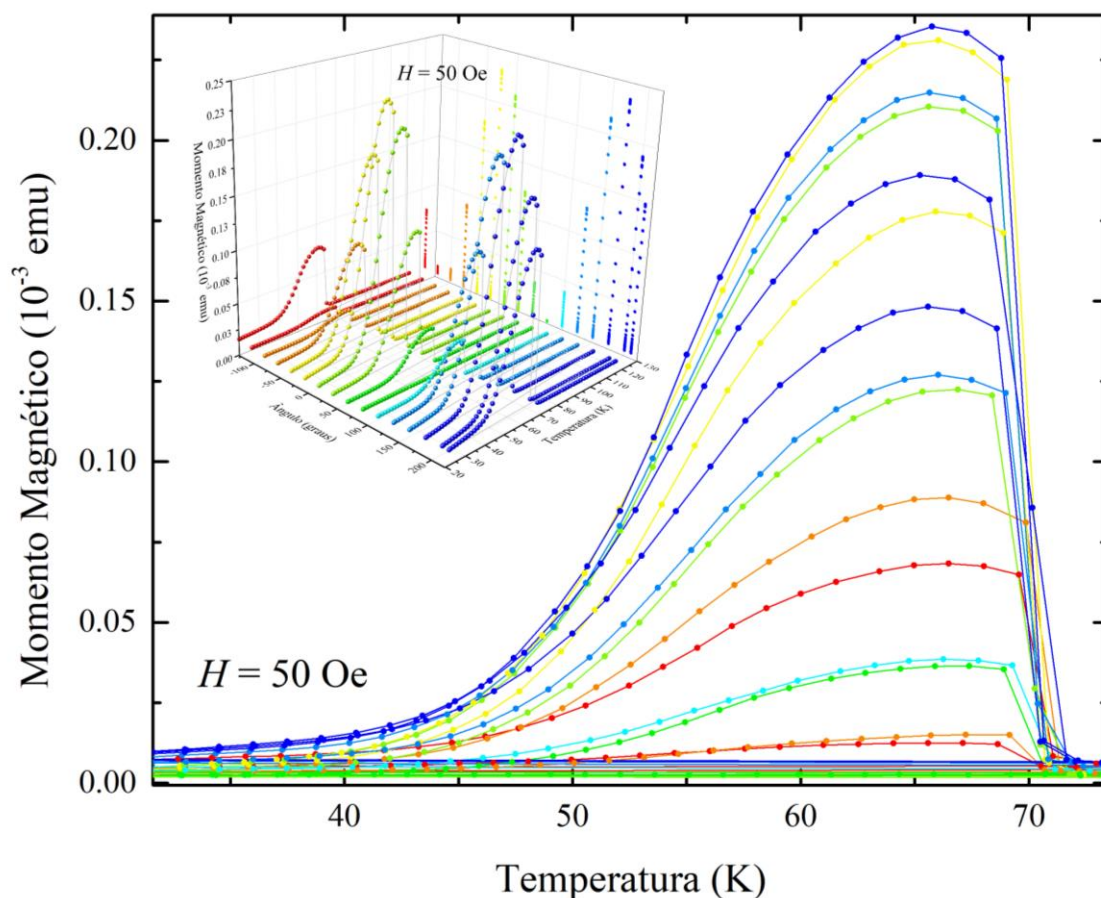
Figura 49: (esquerda) Rotor de amostras para o MPMS[®]3. (direita) Amostra fixada com verniz GE 71031. Fonte: elaborada pelo autor.



Idealmente, a contribuição do momento magnético do porta-amostras do rotor deve ser descontada, a fim de obter o resultado mais fiel possível da amostra. Para isso, a mesma sequência de medidas deve ser executada para o rotor sem amostra e para o rotor com amostra montada. Infelizmente, o tempo disponível para uso do equipamento não permitiu realizar essas medidas. Por essa razão, os dados são apresentados em unidades de emu apenas, já que não faz sentido apresentá-los em $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}\text{Oe}^{-1}$. Apesar de a magnitude do momento magnético da amostra ser bastante alta com relação ao momento do porta-amostras, os resultados devem ser apreciados de maneira qualitativa, apenas. O valor do ângulo tem como base uma referência arbitrária, e, portanto, apenas os valores relativos devem ser considerados. Ainda, devido aos efeitos da contração térmica do fio de BeCu, o valor inferido do ângulo não corresponde com o real a menos de um fator dependente da temperatura.

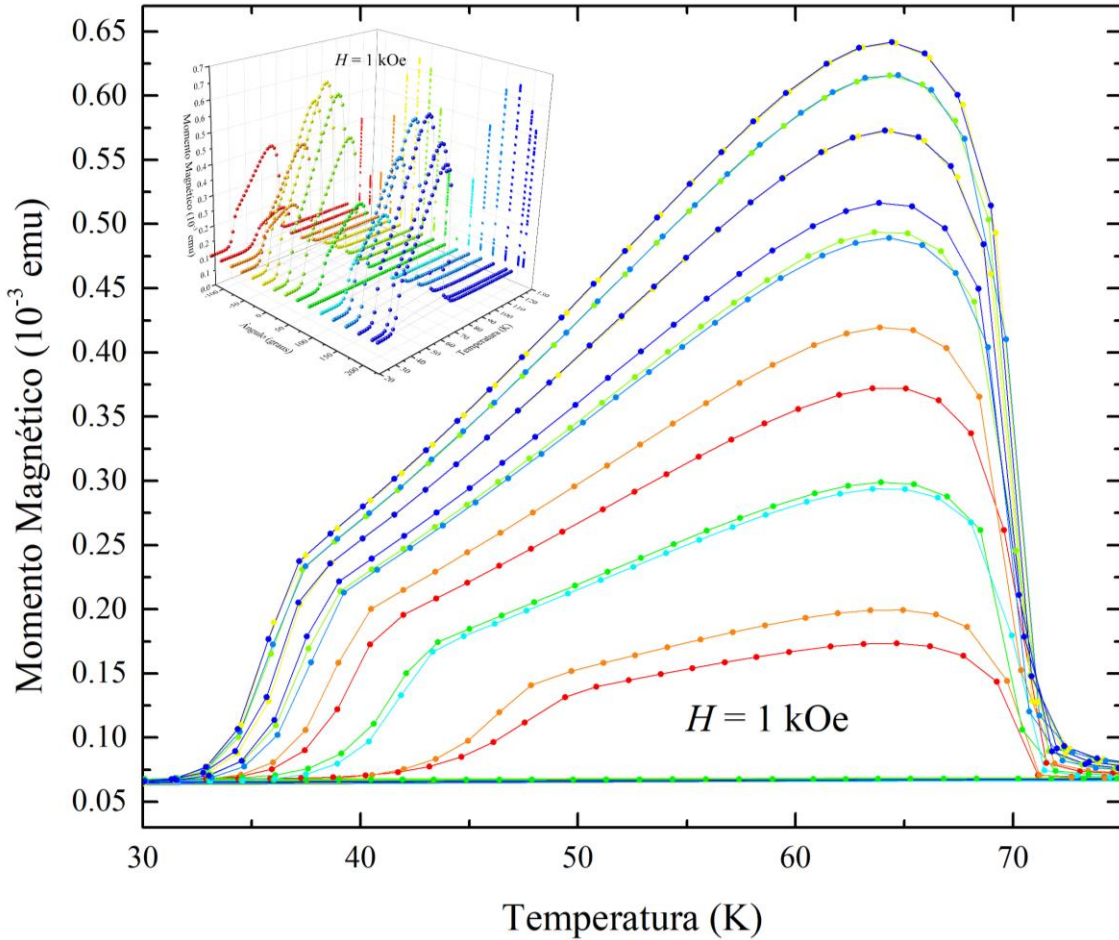
O protocolo adotado para as medidas com o rotor de amostras foi o ZFC. A temperatura máxima à qual a amostra foi aquecida foi 300 K, e as medidas foram iniciadas em 25 K. Para facilitar a comparação com os dados obtidos com a amostra em posições fixas, os mesmos valores de campos magnéticos foram aplicados: 50 Oe, 1 kOe e 10 kOe. Quando em 300 K, a amostra foi girada, com passos de 25° . Nas Figuras 50, 51 e 52 são apresentados os resultados experimentais para diferentes campos magnéticos aplicados.

Figura 50: Medidas ZFC de M vs. T para diversos ângulos com campo magnético de 50 Oe. Fonte: elaborada pelo autor.



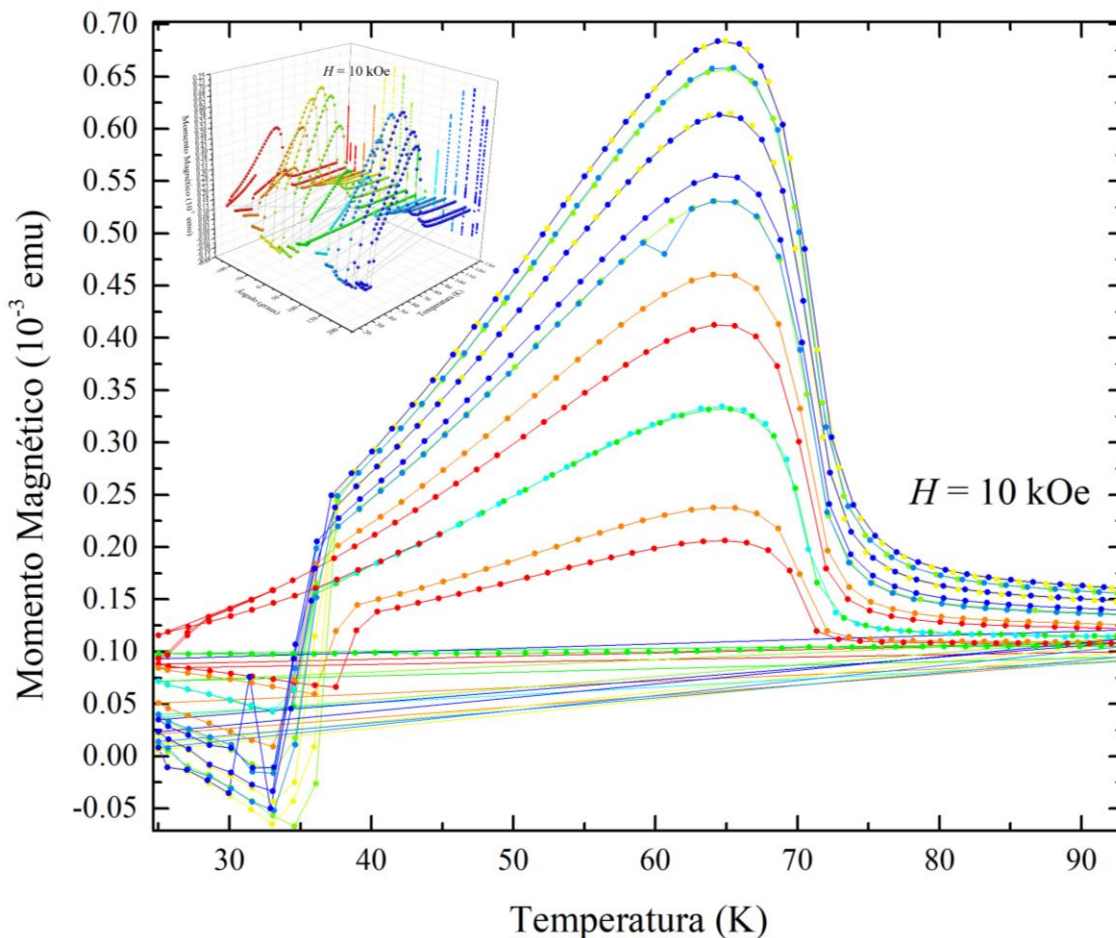
O resultado das medidas mostradas na Figura 50 refletem muito bem os resultados obtidos com a amostra fixa ao porta-amostras de quartzo, a menos da parte negativa abaixo de 40 K (vide Figura 47). Isso pode se dever à contribuição do momento magnético do porta-amostras do rotor, que não foi descontada. Nos resultados apresentados na Figura 51, obtidos com aplicação de campo magnético de 1 kOe, é possível notar o aparecimento de um ombro que se desloca entre aproximadamente 35 K e 50 K, dependendo do ângulo da amostra. Esse importante resultado sugere um efeito de adição de momentos advindos de diferentes sub-redes. Cada sub-rede possui uma diferente suscetibilidade ao campo magnético, e dependência com a temperatura, dando origem a esse efeito.

Figura 51: Medidas ZFC de M vs. T para diversos ângulos com campo magnético de 1 kOe. Fonte: elaborada pelo autor.



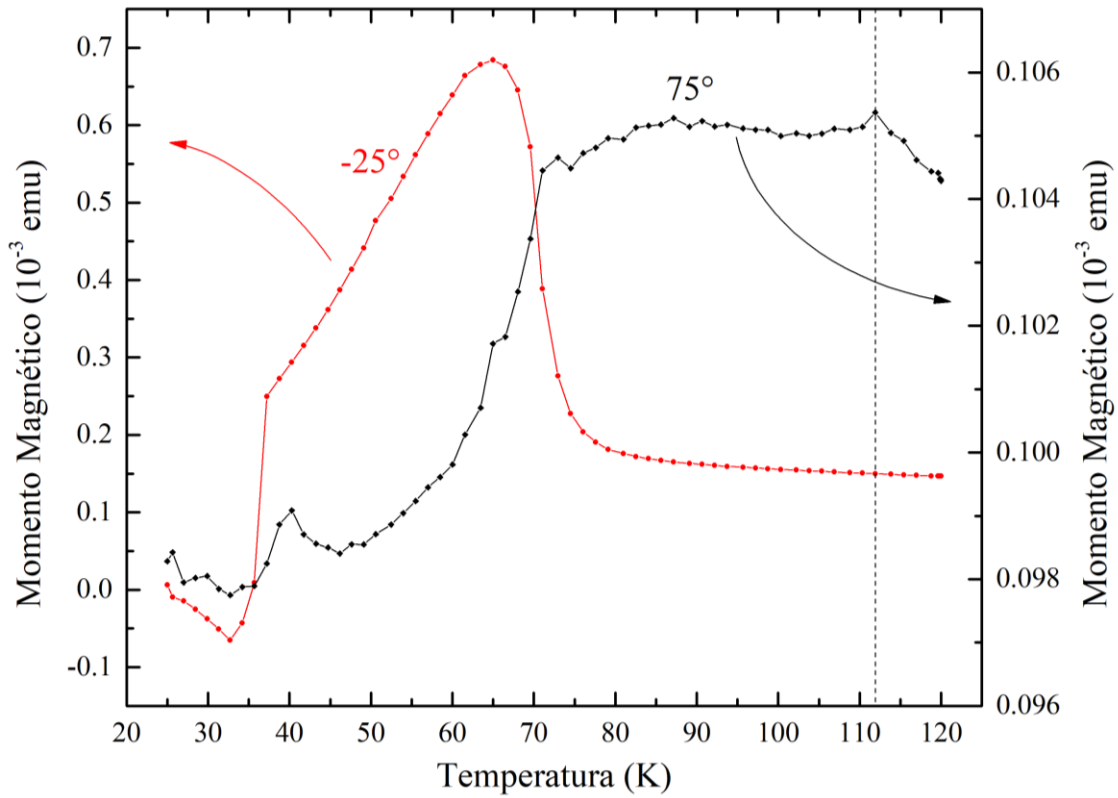
Os resultados das medidas mostradas na Figura 52 são bastante surpreendentes. A maior magnitude de campo aplicado trouxe à tona a contribuição mais expressiva da sub-rede que apresenta ordenamento em mais baixa temperatura, que acaba tornando negativa a magnetização líquida observável. Ainda, é possível notar mais claramente na Figura 54 que a contribuição negativa está 90° defasada da contribuição positiva que tem seu máximo entre 60 K e 70 K. Esse resultado corrobora a observação das medidas de difração de nêutrons de Bordet e Suard [20], que sugerem que os momentos das sub-redes são perpendiculares sobre o plano ab .

Figura 52: Medidas ZFC de M vs. T para diversos ângulos com campo magnético de 10 kOe. Fonte: elaborada pelo autor.



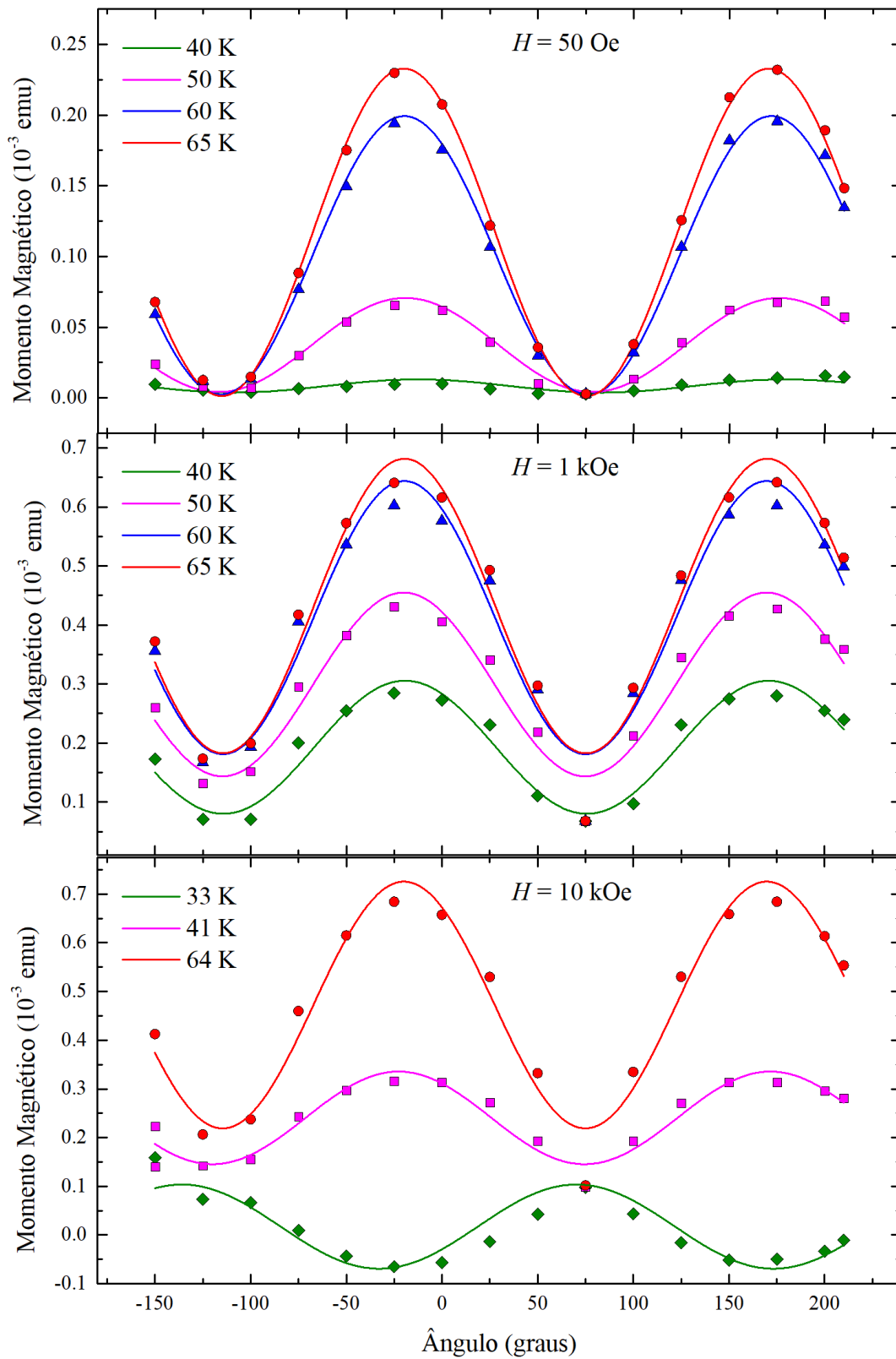
Na Figura 53 fica evidente o pico da transição em 112 K, observado pela primeira vez em medidas magnéticas. Como essa transição é atribuída à tríade Fe4-Fe2-Fe4, as medidas a 75° devem corresponder a um alinhamento próximo a $b \parallel H$. Desta forma, a medida a -25° deve corresponder a um alinhamento próximo a $a \parallel H$ da tríade constituída pelos cátions Fe3-Fe1-Fe3.

Figura 53: Medidas ZFC de M vs. T para os ângulos de -25° e 75° com campo magnético de 10 kOe. Fonte: elaborada pelo autor.



A Figura 54 reúne os mesmos dados, agora vistos como M vs. ângulo , em temperaturas selecionadas. Os ajustes foram feitos com a função genérica $A.\text{sen}(b.x + c)$, e têm o propósito de servir apenas como um guia para os olhos. Novamente, é possível notar o aumento da contribuição de uma das sub-redes com o campo magnético de 10 kOe, que se manifesta defasada de 90° com relação à contribuição mais expressiva da outra sub-rede.

Figura 54: Magnetização em função do ângulo para temperaturas selecionadas, nos três campos magnéticos aplicados. Fonte: elaborada pelo autor.

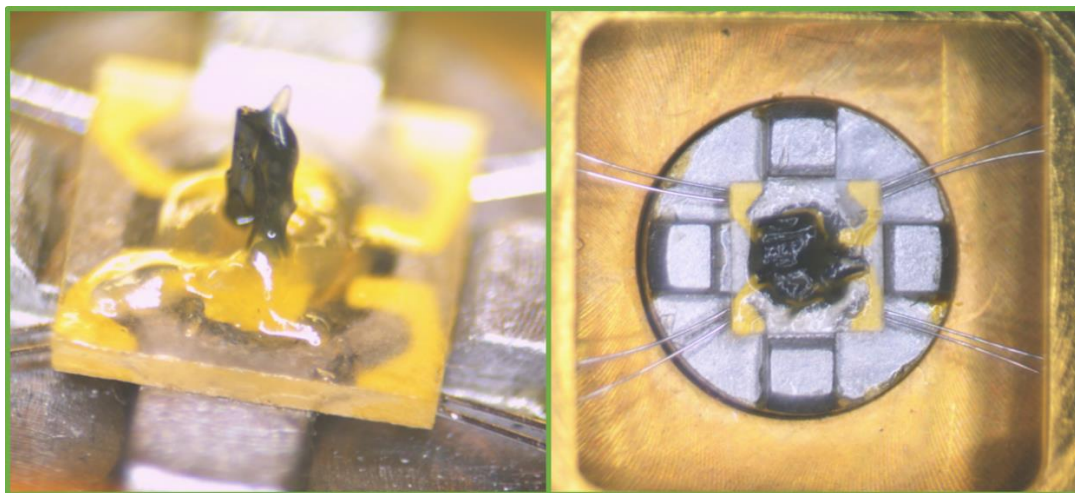


Tendo em mãos todas as medidas apresentadas nesse Capítulo, é possível sugerir que devido à menor magnitude de magnetização, a direção chamada de “*x*” nas medidas com o porta-amostra de quartzo está mais próxima aos vales da curva de M vs. *ângulo*. Um dos vales, representado pela medida em 75° graus na Figura 53 evidencia a transição em 112 K atribuída à tríade Fe4a-Fe2-Fe4b, que se desenvolve sobre a direção *b* do cristal. Em oposição, devido à maior magnitude de magnetização, a direção chamada de “*y*” nas medidas com o porta-amostra de quartzo está mais próxima aos picos da curva de M vs. *ângulo*. Um dos picos, representado pela medida em -25° graus na Figura 53 evidencia a transição em 70 K atribuída à tríade Fe3-Fe1-Fe3, que se desenvolve sobre a direção *a* do cristal. Assim, ainda que em posições intermediárias, é possível afirmar que “*x*” está mais próximo de *b* e “*y*” está mais próximo de *a*.

5.4 Medidas de capacidade calorífica em Ludwigita $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$

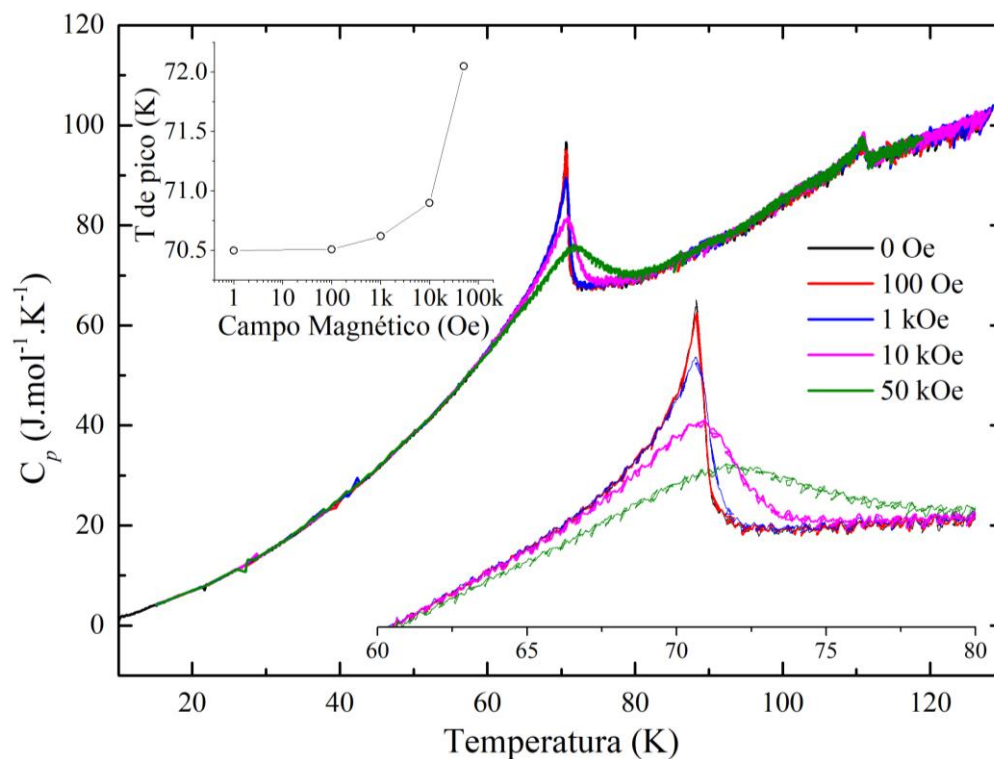
Com a finalidade de complementar a caracterização magnética do $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$, medidas de capacidade calorífica à pressão constante (C_p) foram realizadas no intervalo de 10 K – 130 K em um PPMS® na Quantum Design USA, com a aplicação de diferentes campos magnéticos. O arranjo experimental foi feito de maneira em que 9 cristais foram posicionados na horizontal: plano *ab* paralelo ao campo magnético, eixo *c* perpendicular. A configuração com a amostra na posição vertical foi testada, mas resultou em acoplamento térmico muito pobre com a base do porta-amostras, e portanto, foi abandonada. Ambas as configurações são mostradas na Figura 55. A massa do conjunto de cristais é de 1,4 g \pm 0,1 g.

Figura 55: (esquerda) Configuração de 2 cristais de $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ na posição vertical sobre a base de safira (4 x 4 mm) do porta-amostras de medidas de C_p . (direita) Configuração de 9 cristais na posição horizontal. Em ambos os casos, foi usada graxa criogênica Apiezon N. Fonte: elaborada pelo autor.



Além da medida em campo zero, foram realizadas medidas em 100, 1k, 10k e 50k Oe. Os resultados são mostrados na Figura 56.

Figura 56: Medidas de C_p em função de T para vários campos magnéticos. No detalhe à esquerda, temperatura do primeiro pico em função da magnitude do campo magnético. Fonte: elaborada pelo autor.



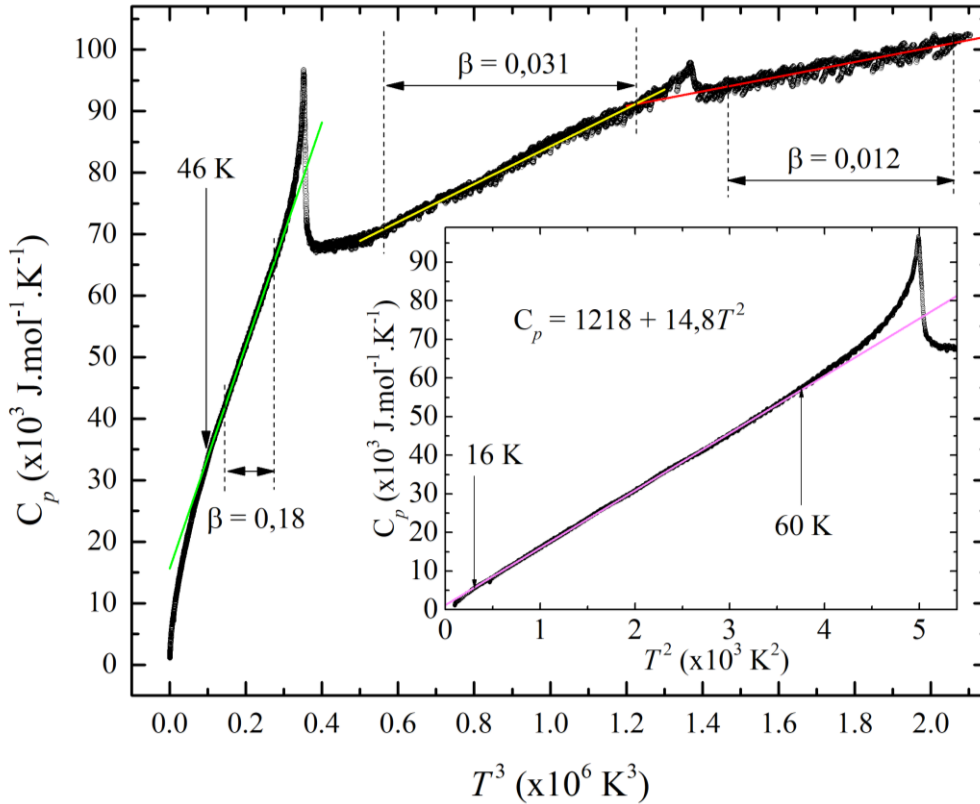
O novo recurso “*slope analysis*” no software do opcional de medidas de C_p permitiu processar os dados de cada ponto de medida considerando não apenas os parâmetros de ajuste das curvas de aquecimento e resfriamento da plataforma de amostra, mas toda a derivada de cada uma das curvas medidas. Dessa maneira, ainda que cada medida tenha sido adquirida em intervalos de 0,5 K, os dados das curvas de relaxação se sobrepõem. Esse recurso fornece uma grande riqueza de detalhes em transições, que o torna muito interessante para esse estudo.

O resultado em campo nulo está de acordo com [32]. O pico que ocorre precisamente em 70,6 K em campo nulo é arredondado e levemente deslocado para mais altas temperaturas na medida em que a magnitude do campo aplicado aumenta, e segue a mesma tendência das medidas com $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ por [32]. Em contrapartida, o segundo pico que se manifesta em 111 K não sofre alteração notável com a aplicação do campo magnético. Esse resultado sugere que o ordenamento de mais alta temperatura esteja ligado com o fim do processo de dimerização, no qual o elétron compartilhado na tríade Fe4-Fe2-Fe4 finalmente se estabiliza. Esse processo não sofre influência do campo magnético, e portanto, não dissipa energia magnética na rede cristalina. Por outro lado, o ordenamento em mais baixa temperatura está relacionado a um acoplamento *spin*-rede mais forte, já que é capaz de modular a curva de C_p vs. T , que por sua vez está relacionada com a velocidade dos fônons e a entropia nesse cristal.

Considerando as contribuições dos elétrons (γ) e dos fônons (β) para o calor específico, é interessante ajustar relação $C_p = \gamma T + \beta T^3$ aos dados. No entanto, é visível na Figura 56 que realmente não existe contribuição linear em T , pois a amostra é isolante nesse faixa de temperaturas [23]. Considerando então apenas a contribuição dos fônons em T^3 , é possível identificar três regiões, separadas pelas transições de 112 K e 70 K, como mostrado na Figura 57.

Figura 57: Medidas de C_p em função de T^3 para campo magnético nulo. No detalhe, Medidas de C_p em função de T^2 .

Fonte: elaborada pelo autor.



Abaixo de $T \approx 46 \text{ K}$ o ajuste começa a se desviar dos dados experimentais. De fato, no detalhe da Figura 57 é mostrado o ajuste da curva em baixa temperatura de C_p vs. T^2 , que é capaz de abranger um intervalo bem maior em T . A dependência de C_p por T^2 reforça o aspecto da baixa dimensionalidade. Além do mais, nenhuma dependência com campo magnético é observada nessa faixa de temperatura até 60 K , dando suporte à hipótese de que essa contribuição esteja atribuída a fônons bidimensionais (insensíveis à ação de H) e não magnons [58]. A presença de momentos magnéticos em duas sub-redes perpendiculares ao plano ab pode ser vista como um caso específico de uma configuração mais geral: o ordenamento helicoidal [59]. Neste último, os momentos estariam distribuídos sobre o plano ab , e desenvolvendo-se ao longo de c . Na situação onde $H \parallel c$, a inclinação tipo DM poderia ser responsável pelo aparecimento de magnetização não-nula ao longo de c , o que não é esperado pelas medidas de difração de nêutrons [20]. A competição

entre interações magnéticas pode ainda ocasionar a existência de estados fundamentais degenerados, consistente com um cenário de frustração magnética, dando origem à alta sensibilidade à história térmica e magnética, reforçada pelas medidas ZFC e FC, além das aparentes contradições observadas em medidas de espectroscopia Mössbauer [21, 22].

5.5 Conclusões

São resumidos, nessa seção, os resultados inéditos obtidos com as medidas em amostras monocristalinas de $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ apresentadas ao longo desse Capítulo:

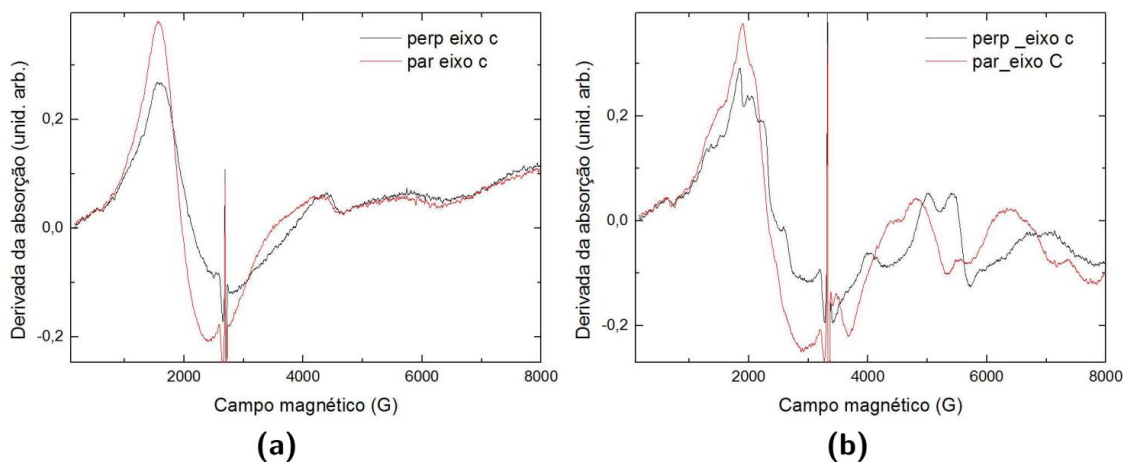
- Foi observado com campo magnético de 50 Oe o comportamento do inverso da susceptibilidade semelhante ao previsto por Anderson e Hasegawa para a interação de dupla troca na tríade dos Fe3-Fe1-Fe3. Esse comportamento não tinha sido observado antes nas manganitas. Ademais, a diferença de comportamento entre os campos 50 Oe e 1 kOe permite inferir o ordenamento da tríade I em 112 K.
- Medidas de M vs. T onde $M < 0$ foram observadas, graças à possibilidade de medir um único cristal, tanto em posições fixas, quanto com o uso de um rotor. Esses resultados permitem levantar uma série de hipóteses com relação ao ordenamento magnético que se manifesta em determinadas regiões de temperatura;
- Medidas de M vs. H onde a histerese apresenta um aspecto quadrado sugerem que a dimensão dos domínios magnéticos é da mesma ordem de magnitude das dimensões da amostra [54];
- Medidas de M vs. H deslocadas no eixo de H sugerem a existência de interações magnéticas entre as tríades. Uma das possibilidades é a existência de EB;
- Medidas de M vs. T em função do ângulo de rotação de um único cristal permitiram identificar separadamente as contribuições de cada sub-rede na magnetização;
- Medidas de C_p com aplicação de H permitiram correlacionar os picos observados às transições em cada sub-rede, além de reforçar que a baixa dimensionalidade exerce um papel importante no ordenamento magnético em baixas temperaturas, e ajuda a refinar os possíveis modelos de ordenamento magnético que a amostra pode adotar.

6. Considerações Finais e Perspectivas Futuras

Nesta Tese de Doutorado foi apresentado um estudo das propriedades magnéticas dos óxidos de valência mista BiMn_2O_5 e $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$. A utilização de um magnetômetro de alta sensibilidade permitiu a observação direta do acoplamento magnetoelétrico no BiMn_2O_5 , por meio de medidas magnéticas. O desvio da linearidade apresentado pelas curvas de M vs. H abaixo de ≈ 30 K sugere uma tendência ao ordenamento magnético incomensurável à rede cristalina que foi observado em todos os RMn_2O_5 , exceto para $R = \text{Bi}$ [9], de acordo com a mudança na derivada do parâmetro de rede do eixo c observada por [33] próximo de 25 K. As medidas magnéticas também serviram ao propósito de atestar a qualidade dos cristais obtidos pela rota de síntese de fluxo, que permite o crescimento de amostras monocristalinas com dimensões macroscópicas de maneira simples e viabiliza o estudo deste material por meio de medidas elétricas, que requerem intensa manipulação para instalação de contatos. Seria de grande utilidade experimental aprimorar a técnica para realização de medidas magnetoelétricas, conferindo maior robustez e reprodutibilidade. Esta é uma poderosa e promissora ferramenta para a observação direta desse efeito em diversos materiais, de grande apelo tecnológico.

A possibilidade de fazer medidas em um único cristal de $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ e manter a alta sensibilidade mesmo com campos de prova muito baixos foi fundamental para a observação do comportamento do inverso da susceptibilidade semelhante ao previsto por Anderson e Hasegawa para a interação de dupla troca na tríade $\text{Fe}4\text{-Fe}2\text{-Fe}4$, uma observação inédita. Essa alta sensibilidade também permitiu constatar o aparecimento da magnetização líquida negativa em um único cristal, no plano ab . A possibilidade de girar o cristal dentro do magnetômetro permitiu demonstrar que esse efeito é dependente do ângulo entre a amostra e o campo magnético, e também é sintonizável pela temperatura e intensidade do campo magnético. Esse importante resultado, aliado à dependência térmica de C_p sugere que o ordenamento magnético em baixa temperatura pode ser helicoidal. Medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) realizadas por Santana [60], também permitiram observar diferentes estruturas, altamente dependentes do protocolo de resfriamento utilizado, como mostrado na Figura 58. Ressonâncias adicionais também são esperadas quando há um ordenamento coletivo periódico de alguma natureza, como uma onda de densidade de *spin* ou um ordenamento helicoidal [35].

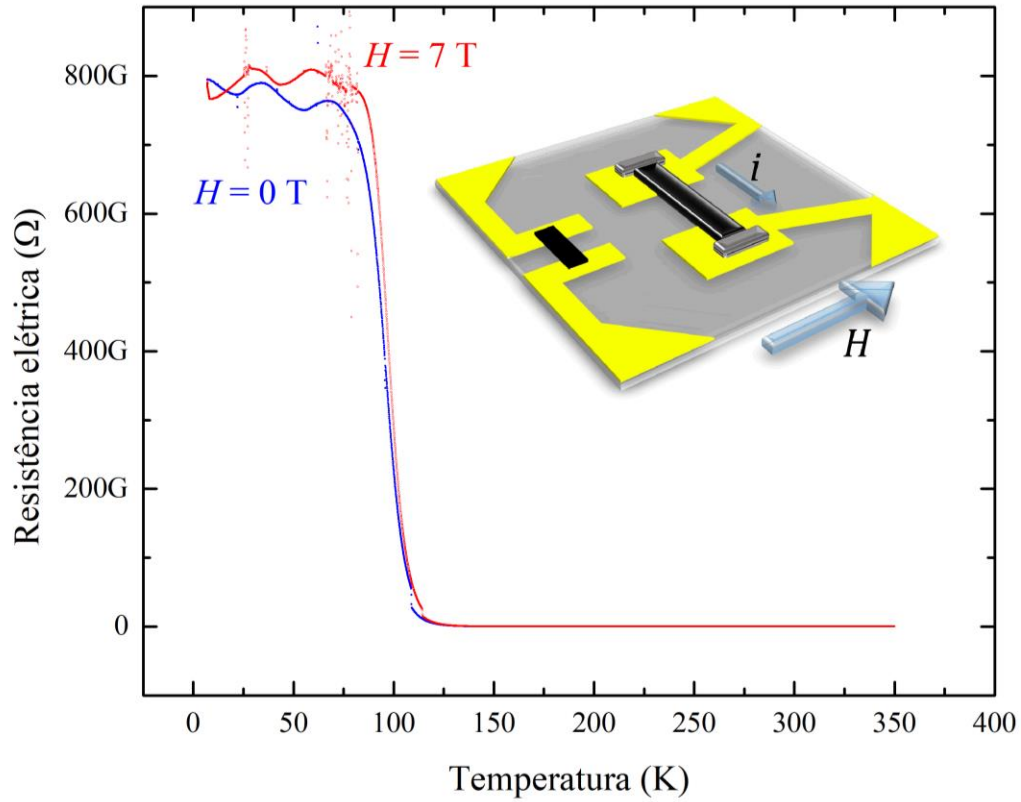
Figura 58: Medidas de RPE em amostra da $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ em função da orientação do cristal em relação ao campo magnético a 4 K com (a) ZFC e (b) FC. A linha fina em torno de 3,2 kG é uma impureza do tubo que foi usado nesta medida. Fonte: Santana [60].



Deslocamentos nas curvas de histerese reforçam a importância da interação magnética entre as tríades. Seria de grande utilidade realizar medidas magnéticas AC em função do ângulo de rotação nesse material em baixa temperatura, para investigar a relação entre a frustração e o ordenamento magnético que se desenvolve nas diversas condições. Também seria interessante investigar outras Ludwigitas similares (Co, Fe-Co) para estabelecer características comuns e poder compreender quais são as diferenças ocasionadas nas interações magnéticas por pequenas alterações nas distâncias interatômicas.

Também é desejável explorar melhor o efeito do campo magnético sobre as propriedades de transporte elétrico no $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$. Na Figura 59 vemos que medidas preliminares de resistência elétrica dentro da câmara do MPMS[®]3 utilizando um eletrômetro Keithley 617 mostraram não só a influência do campo magnético a partir de 112 K como indicaram oscilações na curva com campo, que precisam ser melhor esclarecidas, eliminando a possibilidade de artefatos, para melhor entender sua procedência.

Figura 59: Medidas de resistência elétrica em função de T para $H = 0$ T e $H = 7$ T. Fonte: elaborada pelo autor.



Espero que os resultados aqui apresentados permitam dar um passo à frente com o entendimento desses assuntos, e que sirvam como ponto de partida para o futuro pesquisador que pretenda dar continuidade à investigação nessa área.

7. Referências Bibliográficas

1. J. M. D. Coey. *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge University Press (2009).
2. K. H. J. Buschow and F. R. de Boer. *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (2003).
3. H. Schmid. *Multi-ferroic magnetoelectrics*. *Ferroelectrics*, **162**, 317 (1994).
4. L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Electrodynamics of continuous media*. Fizmatgiz, Moscow (1959).
5. I. E. Dzyaloshinskii. *On the Magneto-Electrical Effect in Antiferromagnets*. *Soviet Physics JETP* **10**, 628 (1959).
6. D. N. Astrov. *The Magnetolectric Effect in Antiferromagnetics*. *Soviet Physics JETP* **11**, 708 (1960).
7. N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guha and S-W. Cheong. *Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields*. *Nature* **429**, 392-395 (2004).
8. A. Muñoz, J. A. Alonso, M. T. Casais, M. J. Martínez-Lope, J. L. Martínez and M. T. Fernández-Díaz. *Magnetic structure and properties of BiMn₂O₅ oxide: A neutron diffraction study*. *Physical Review B* **65**, 144423 (2002).
9. C. Vecchini, L. C. Chapon, P. J. Brown, T. Chatterji, S. Park, S-W. Cheong, and P. G. Radaelli. *Commensurate magnetic structures of RMn₂O₅ (R=Y, Ho, Bi) determined by single-crystal neutron diffraction*. *Physical Review B* **77**, 134434 (2008).
10. J. W. Kim, S. Y. Haam, Y. S. Oh, S. Park, S.-W. Cheong, P. A. Sharma, M. Jaime, N. Harrison, J. H. Han, G.-S. Jeona, P. Coleman, and K. H. Kim. *Observation of a multiferroic critical end point*. *Proceedings of the National Academy of Science* **37**, 8106 (2009).
11. I. Fier. *Estudo de propriedades elétricas em sistemas orgânicos e inorgânicos correlacionados*. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista. Orientadora: Profa. Dra. Lygia C. M. Walmsley (2012).
12. L. H. Yin, B. Yuan, J. Chen, D. M. Zhang, Q. L. Zhang, J. Yang, J. M. Dai, W. H. Song, and Y. P. Sun. *Dielectric relaxations and magnetodielectric response in BiMn₂O₅ single crystal*. *Applied Physics Letters* **103**, 152908 (2013).
13. D. C. S. de Freitas. *Estudos estruturais e magnéticos de oxiboratos anidros de cobalto dos tipos ludwigita e hulsita*. Tese de Doutorado, Universidade Federal Fluminense. Orientador: Prof. Dr. João Carlos Fernandes (2011).
14. N. A. Yamnova, M. A. Simonov and N. V. Belov. *Doklady Akademii Nauk SSSR* **238**, 1094 (1978).

15. K. Bluhm, Hk. Müller-Buschbaum, L. Walz. *Eine synthetische variante des hulsit-typs: $Ni_{5,33}Sb_{0,67}B_2O_{10}$* . Journal of the Less Common Metals **158**, 339–345 (1990).
16. J.J. Capponi, J. Chenavas, J.C. Joubert. *Sur de nouveaux borates mixtes des métaux de transition isotopes de la warwickite*. Journal of Solid State Chemistry **7**, 49-54 (1973).
17. J. C. Fernandes, R. B. Guimarães, M. A. Continentino, H. A. Borges, J. V. Valarelli, and Alex Lacerda. *Titanium-III warwickites: A family of one-dimensional disordered magnetic systems*. Physical Review B **50**, 16754 (1994).
18. H. Fukuyama. *Theory of spin-Peierls transition*. Synthetic Metals **19**, 63-68 (1987).
19. M. Mir, R. B. Guimarães, J. C. Fernandes, M. A. Continentino, A. C. Doriguetto, Y. P. Mascarenhas, J. Ellena, E. E. Castellano, R. S. Freitas, and L. Ghivelder. *Structural Transition and Pair Formation in $Fe_3O_2BO_3$* . Physical Review Letters **87**, 147201 (2001).
20. P. Bordet and E. Suard. *Magnetic structure and charge ordering in Fe_3BO_5 : A single-crystal x-ray and neutron powder diffraction study*. Physical Review B **79**, 144408 (2009).
21. A. P. Douvalis, V. Papaefthymiou, A. Moukarika, T. Bakas and G. Kallias. *Mössbauer and magnetization studies of Fe_2BO_4* . Journal of Physics: Condensed Matter **12**, 2 (2002).
22. J. Larrea J., D. R. Sánchez, F. J. Litterst, E. M. Baggio-Saitovitch, J. C. Fernandes, R. B. Guimarães, and M. A. Continentino. *Magnetism and charge ordering in $Fe_3O_2BO_3$ studied by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy*. Physical Review B **70**, 174452 (2004).
23. E. C. dos Santos. *Transporte e características de onda de densidade de carga na ludwigita homometálica $Fe_3O_2BO_3$* . Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista. Orientadora: Profa. Dra. Lygia C. M. Walmsley (2014).
24. E. C. dos Santos, D. C. Freitas, I. Fier, J. C. Fernandes, M. A. Continentino, A. J. A. de Oliveira and L. Walmsley. *Current controlled negative differential resistance behavior in $Co_2FeO_2BO_3$ and $Fe_3O_2BO_3$ single crystals*. Journal of Physics and Chemistry of Solids **90**, 65-68 (2016).
25. D. C. Freitas, M. A. Continentino, R. B. Guimaraes, J. C. Fernandes, E. P. Oliveira, R. E. Santelli, J. Ellena, G. G. Eslava and L. Ghivelder. *Partial magnetic ordering and crystal structure of the ludwigites $Co_2FeO_2BO_3$ and $Ni_2FeO_2BO_3$* . Physical Review B **79**, 134437 (2009).
26. I. Fier, L. Walmsley, and J. A. Souza. *Relaxor behavior in multiferroic $BiMn_2O_5$ ceramics*. Journal of Applied Physics **110**, 084101 (2011).
27. I. Fier, D. L. Chinaglia, L. Walmsley, E. C. Pereira, A. C. Rabelo and R. G. Freitas. *Contribution of an extrinsic mechanism for the electrical polarization in $BiMn_2O_5$ ceramics*. AIP Advances **2**, 042165 (2012).
28. E. C. F. da Silva. *Espectroscopia de Impedância em $Fe_3O_2BO_3$ e $\alpha-MnO_2$ dopado com cobre*. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista. Orientadora: Profa. Dra. Lygia C. M. Walmsley (2016).
29. D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, P. Bonville, J. F. Marucco and S. Fusil. *Room-temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in $BiFeO_3$ single crystals*. Physical Review B **76**, 024116 (2007).

30. L. C. Chapon, G. R. Blake, M. J. Gutmann, S. Park, N. Hur, P. G. Radaelli and S.-W. Cheong. *Structural Anomalies and Multiferroic Behavior in Magnetically Frustrated TbMn₂O₅*. Physical Review Letters **93**, 177402 (2004).
31. D. I. Khomskii. *Transition Metal Compounds*. Cambridge: Cambridge University Press (2014).
32. J. C. Fernandes, R. B. Guimarães, M. A. Continentino, L. Ghivelder and R. S. Freitas. *Specific heat of Fe₃O₂BO₃: Evidence for a Wigner glass phase*. Physical Review B **61**, R850 (2000).
33. E. Granado, M. S. Eleotério, A. F. García-Flores, J. A. Souza, E. I. Golovenchits and V. A. Sanina. *Magnetoelastic and thermal effects in the BiMn₂O₅ lattice: A high-resolution x-ray diffraction study*. Physical Review B **77**, 134101 (2008).
34. B. D. Cullity and C. D. Graham. *Introduction to Magnetic Materials*. 2nd ed. IEEE Press, USA (2008).
35. C. Kittel and P. McEuen. *Introduction to Solid State Physics*. v 119. Wiley New York, (1996).
36. J. H. van Vleck, *Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*. Oxford University Press, Oxford (1932).
37. K. Binder and A. P. Young. *Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and open questions*. Reviews of Modern Physics **58**, 801 (1986).
38. Quantum Design, Inc. *IR Image Furnace User's Manual* (2015).
39. W. G. Pfann. *Zone Melting*. 2nd ed. John Wiley & Sons (1966).
40. <http://www.fst.umac.mo/en/staff/documents/haifengli/single-crystal-growth.jpg>, consultado em 25/01/2017.
41. B. R. Pamplin. *Crystal Growth*. Pergamon Press (1980).
42. M. McElfresh. *Fundamentals of Magnetism and Magnetic Materials*. Quantum Design Inc., USA. (1993).
43. Quantum Design, Inc. *MPMS3 User's Manual* (2016).
44. Quantum Design, Inc. *Heat Capacity Option User's Manual* (2014).
45. D. I. Khomskii. *Classifying multiferroics: Mechanisms and effects*. Physics **2**, 20 (2009).
46. T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima and Y. Tokura. *Magnetic control of ferroelectric polarization*. Nature **426**, 55–58 (2003).
47. A. F. García-Flores, E. Granado, H. Martinho, R. R. Urbano, C. Rettori, E. I. Golovenchits, V. A. Sanina, S. B. Oseroff, S. Park and S.-W. Cheong. *Anomalous phonon shifts in the paramagnetic phase of multiferroic RMn₂O₅ (R=Bi, Eu, Dy): Possible manifestations of unconventional magnetic correlations*. Physical Review B **73**, 104411 (2006).
48. Chenjie Wang, Guang-Can Guo and Lixin He. *Ferroelectricity Driven by the Noncentrosymmetric Magnetic Ordering in Multiferroic TbMn₂O₅: A First-Principles Study*. Physical Review Letters **99**, 177202 (2007).

49. Quantum Design, Inc. *MPMS3 ETO User's Manual* (2016).
50. R. B. Guimarães, M. Mir, J. C. Fernandes, M. A. Continentino, H. A. Borges, G. Cernicchiaro, M. B. Fontes, D. R. S. Candela and E. Baggio-Saitovitch. *Cation-mediated interaction and weak ferromagnetism in $Fe_3O_2BO_3$* . *Physical Review B* **60**, 6617 (1999).
51. P. W. Anderson and H. Hasegawa. *Considerations on Double Exchange*. *Physical Review* **100**, 675 (1955).
52. C. Zener. *Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure*. *Physical Review* **82**, 413 (1951).
53. E. C. dos Santos, dados não publicados.
54. P. D. Mitchler. *Characterization of Hysteresis in Magnetic Systems: A Preisach Approach*. Tese de Doutorado, University of Manitoba. Orientador: Dr. R. M. Roshko (2000).
55. W. H. Meiklejohn and C. P. Bean. *New Magnetic Anisotropy*. *Physical Review* **102**, 1413 (1956).
56. I. Fita, A. Wisniewski, R. Puzniak, V. Markovich, and G. Gorodetsky. *Exchange-bias reversal in magnetically compensated $ErFeO_3$ single crystal*. *Physical Review B* **93**, 184432 (2016).
57. D. J. Webb, A. F. Marshall, A. M. Toxen, T. H. Geballe and R. M. White. *Observation of giant exchange anisotropy*. *IEEE Transactions on Magnetics* **24**, 3 2013-2015 (1988).
58. C. P. C. Medrano, D. C. Freitas, E. C. Passamani, C. B. Pinheiro, E. Baggio-Saitovitch, M. A. Continentino and D. R. Sanchez. *Field-induced metamagnetic transitions and two-dimensional excitations in ludwigite $Co_{4.76}Al_{1.24}(O_2BO_3)_2$* . *Physical Review B* **95**, 214419 (2017).
59. D. Belitz, T. R. Kirkpatrick, and A. Rosch. *Theory of helimagnons in itinerant quantum systems*. *Physical Review B* **73**, 054431 (2006).
60. V. T. Santana. *Ressonância paramagnética eletrônica em sistemas antiferromagnéticos*. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo. Orientador: Prof. Dr. Otaciro Rangel Nascimento (2016).