

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Propriedades microestruturais e magnéticas de policristais de V_2O_5 , CoV_2O_6 e Co_3O_4 sintetizadas por Método Pechini

Driele von Dreifus

São Carlos

2014

Propriedades microestruturais e magnéticas de policristais de V_2O_5 , CoV_2O_6 e Co_3O_4 sintetizadas por Método Pechini

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Propriedades microestruturais e magnéticas de policristais de V_2O_5 , CoV_2O_6 e Co_3O_4 sintetizadas por Método Pechini

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

Driele von Dreifus

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

Co-orientador: Prof. Dr. Ernesto C. Pereira

São Carlos

2014

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

D771pm

Dreifus, Driele von.

Propriedades microestruturais e magnéticas de policristais de V_2O_5 , CoV_2O_6 e Co_3O_4 sintetizadas por método Pechini / Driele von Dreifus. -- São Carlos : UFSCar, 2015.

124 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Física. 2. Óxidos magnéticos. 3. Sistemas magnéticos frustrados. 4. Método de Pechini. 5. Fotoluminescência. I. Título.

CDD: 530 (20^a)



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 da candidata Driele Von Dreifus, realizada em 27/11/2014:

Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira
UFSCar

Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza
UFSCar

Prof. Dr. Edson Roberto Leite
UFSCar

Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro
IFSC/USP

Prof. Dr. José Varalda
UFPR

Prof. Dr. Marcos de Abreu Avila
UFABC

Com amor,
aos meus pais, irmãs e ao Fabiano.

Agradecimentos

Nos dez anos que vivi nesta cidade fiz muitos amigos. Depois de tanto tempo trabalhando no LIEC e no GSM posso dizer que tenho sorte por poder conviver com físicos e químicos diariamente e que este privilégio é também meu maior motivador.

Não teria desenvolvido este trabalho sem o apoio de todos esses amigos e colaboradores. Agradeço aos funcionários dos dois departamentos que sempre se dispuseram a me ajudar, tanto na parte burocrática quanto na parte técnica. Renata, Dona Alice, moças da limpeza, Claudinho da criogenia, Ademir da vidraria, Madá do DRX, Dona Ana, pessoal do laboratório de Química Analítica e de RMN, e ao Rori e a Dani, obrigada pelo suporte e amizade!

Aos amigos do GSM que sempre me recebiam com MUITO carinho depois de eu ter passado uma boa temporada no LIEC. Fer (querida!), Maycon, Marlon, Hugo, Korllvary (que aprendeu direitinho o português paulista), Danusa (mas bá!), André, Gustavo, Ângelo, Alexandre, Gerê e ao Leo.

Também agradeço aos amigos que fiz no LIEC, um laboratório onde sempre me senti bem-vinda e amparada. Agradeço muito à Wania, à Paola, ao Rodrigo, à Camilinha, ao William, ao Lázaro, à Lorena, ao Roger, ao Adriano (pela paciência), à Adriane (serei sempre grata por ter me ensinado a fazer síntese), à Jana, à Mari, ao Emerson, ao Alex, à Fura-bolos, ao Roberto, à Içamira (amiga arretada) e à Paula. Tenho carinho enorme por todos vocês.

Agradeço aos amigos de Disciplinas que mesmo não sendo do laboratório sempre fizeram parte do meu dia-a-dia na Universidade, Jaldair, Rafa, Flá, Bá, Mariama, Van e Iram. Em especial à Gabi, por estar presente na minha vida mesmo morando longe, por comemorar as minhas vitórias e me incentivar nos momentos difíceis.

Agradeço também alguns professores que abriram as portas de seus laboratórios para que eu pudesse realizar parte dos meus experimentos. Professor Eiras (GCFer), Professora Ducinei (GCFer), Professor Marcio (GOMA) e Professora Yara (GOMA).

Um agradecimento especial a minha família por ter me apoiado no caminho que escolhi desde criança e ao Fabiano por tudo pelo que abriu mão para que eu pudesse obter este título. Aos meus sogros obrigada pelos cuidados e incentivo.

Por fim, agradeço aos meus orientadores Professor Adilson e Professor Ernesto pela parceria nestes seis anos de pós-graduação, e de maneira especial, ao Professor Paulo que chegou ao laboratório nos meados do meu doutorado mas que deu muitas ideias para melhoria do trabalho, além dos bons conselhos.

Obrigada à Capes pela bolsa concedida.

Obrigada à UFSCar e à São Carlos.

Resumo

Neste trabalho realizamos um estudo sistemático das propriedades magnéticas de três materiais, o pentóxido de vanádio (V_2O_5), o tetróxido de cobalto (Co_3O_4) e o vanadato de cobalto II (CoV_2O_6), sintetizados por Método Pechini.

Estes três óxidos têm características bastantes distintas. Na amostra de V_2O_5 , observamos um comportamento paramagnético com transição antiferromagnética em 80K. Apesar de na literatura este óxido ser relatado com um material diamagnético, observamos propriedades magnéticas oriundas de defeitos estruturais presentes na amostra, como por exemplo vacâncias de oxigênio. A presença de defeitos na composição da amostra foi comprovada por medidas de fotoluminescência em função da temperatura que mostraram uma banda característica de *gap* indireto e outra, em menor energia, característica de defeitos estruturais.

O segundo óxido, Co_3O_4 , apresentou a transição antiferromagnética usual em cerca de 32K, além de um pico adicional que foi caracterizado como uma transição metaestável que se desloca com a variação da frequência em medidas de suscetibilidade AC. Este fenômeno está ligado à presença de partículas de tamanhos diferentes na amostra que alteram as condições de superfície dos grãos dando origem a momentos descompensados que contribuem para frustrações do sistema, além de gerar aumento na magnetização em temperaturas menores que a da transição.

As propriedades magnéticas do terceiro óxido, o CoV_2O_6 , são bastante peculiares. Este material apresentou platôs na curva de magnetização induzidos pelo campo magnético aplicado. Com o aumento deste campo, em temperaturas abaixo de 7K, o sistema passa de um estado antiferromagnético anisotrópico para um estado ferrimagnético. Em seguida, a magnetização se mantém constante (platô), mas volta a crescer para campos ainda mais altos tendendo a saturação.

As interações entre as cadeias quase-unidimensionais de cobalto que compõem o CoV_2O_6 levam a frustrações no sistema que permitem o surgimento das mais variadas transições. Assim como a que observamos, em cerca de 2,8K. Nesta temperatura, um pico de baixa intensidade, quando comparado ao da transição antiferromagnética (7K), foi observado na medida de

suscetibilidade AC. Este pico também apresentou dependência de sua intensidade com a frequência de excitação utilizada na medidas de suscetibilidade AC em função da temperatura.

Por fim, verificamos que a magnetização de saturação do CoV_2O_6 , apresentou, em temperaturas abaixo de 7K, valores muito próximo do esperado exclusivamente do momento do íon Co^{2+} . Observou-se uma pequena diminuição deste valor, quando a temperatura foi aumentada de 1,8K para 3K, embora M_S tenha voltado ao valor de $3,23 \mu_B/\text{Co}^{2+}$ em 7K. Acreditamos que esta diminuição do valor de M_S seja devido a uma competição entre o processo de relaxação e o de magnetização.

Abstract

In this work we performed an extensive research about the magnetic properties of three materials, vanadium pentoxide (V_2O_5), cobalt tetraoxide (Co_3O_4) and cobalt vanadate II (CoV_2O_6). All the three oxides were synthesized by a sol-gel technique named Pechini method.

These oxides present remarkable distinct characteristics. The first one, V_2O_5 , although being reported as a diamagnetic material in literature, presented a paramagnetic behavior accompanied by an antiferromagnetic transition at 80K. This behavior has its origin in structural defects in the sample such as oxygen vacancies. The presence of these structural defects in the sample was confirmed by photoluminescence measurements as a function of the temperature which showed a characteristic indirect band gap emission and another emission at lower energy, characteristic of oxygen vacancies.

The second oxide, Co_3O_4 , presented the usual antiferromagnetic transition at about 32K, and an additional peak characterized as a metastable transition at a lower temperature. This behavior was observed in the AC susceptibility measurements that the position of this peak exhibits a variation as the drive frequency is changed. This metastable transition might have its origin in the presence of particles with different sizes in the sample. This can provide changes to grains surface condition giving rise to canted moments which can contribute to frustrations in the system, in addition to generating an increase in the magnetization for temperatures below this transition.

The third oxide studied in this work is CoV_2O_6 . This material has very peculiar magnetic properties like plateaus in its magnetization curve which are induced by the applied magnetic field. At temperatures below 7K, the system changes from an anisotropic antiferromagnetic state to a ferrimagnetic state, with a saturation tendency with the magnetic field increase. The interactions between the quasi one-dimensional chains of cobalt in this, that comprises the material, lead to frustrations in the system structure that allow the emergence of various transitions. We also observed in this system a transition at about 2,8K, with low intensity when compared to that one at 7K. This transition has an intensity dependence with AC drive frequency observed in AC susceptibility measurements as a function of temperature.

Finally, we noted that the saturation magnetization value of CoV_2O_6 , in temperatures below 7K, is very close to that one due exclusively to Co^{2+} ion spin. There is a small decrease of this value, when the temperature is increased from 1,8K to 3K, however M_S backs to $3.23 \mu_B/\text{Co}^{2+}$ in 7K. We believe that this decrease in M_S value could be associated to a competition between relaxation and magnetization processes.

Sumário

Introdução.....	20
Aspectos básicos do magnetismo em óxidos	23
1.1 Fases magnéticas observáveis na matéria.....	23
1.2 Magnetismo devido a defeitos	25
1.3 Sistemas magnéticos frustrados.....	28
1.3.1 Particularidades experimentais de sistemas magnéticos frustrados	31
1.3.2 Efeitos específicos em materiais magnéticos frustrados	32
Materiais e Métodos	34
2.1 Preparação de amostras: método Pechini	34
2.2 Técnicas de caracterização	35
2.2.1 Difração de raios-X	35
2.2.3 Espectroscopia de Refletância Difusa e determinação do band-gap.....	39
2.2.4 Caracterização por Espectroscopia de Fotoluminescência.....	42
2.2.5 Magnetometria	44
Pentóxido de vanádio (V_2O_5)	50
3.1 Introdução.....	50
3.1.1 Condições de síntese	53
3.2 Resultados e discussão.....	56
3.2.1 Caracterização estrutural	56
3.2.2 Propriedades óticas e fotoluminescentes	59
3.2.3 Propriedades Magnéticas.....	63
3.3 Conclusão	69
Tetróxido de cobalto (Co_3O_4).....	70

4.1	Introdução	70
4.1.1	Condições de síntese	73
4.2	Resultados e discussão.....	74
4.2.1	Caracterização estrutural	74
4.2.2	Propriedades magnéticas	76
4.3	Conclusão	84
	CoV ₂ O ₆ (Vanadato de cobalto II).....	85
5.1	Introdução	85
5.1.1	Condições de síntese	89
5.2	Resultados e discussão	91
5.2.1	Caracterização Estrutural	91
5.2.2	Propriedades magnéticas	95
5.3	Conclusão	104
	Considerações finais e perspectivas	105
	Referências	107

Índice de Figuras

- Figura 1: Representação da interação entre dois pólarons magnéticos ligados. Os pólarons estão representados por círculos cinza, as setas pequenas representam as impurezas e as maiores os buracos. Figura adaptada da referência [64].27
- Figura 2: Representação de (a) antiferromagneto não frustrado em rede quadrada, cada spin pode se alinhar antiparalelamente com seus vizinhos. Em (b) a representação de um sistema frustrado, uma rede triangular em que a mesma configuração é impossível. Figura adaptada da referência [72].29
- Figura 3: Exemplos de diferentes redes geometricamente frustradas: (a) arranjo Kagomé bi-dimensional encontrado em $\text{SrCr}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$ [74]; (b) arranjo tri-dimensional do tipo pyrochlore encontrado em $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [75]; e (c) o arranjo tri-dimensional Garnet encontrado em $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ [72, 73]. Figuras adaptadas da referência [72]30
- Figura 4: Comportamento característico de antiferromagneto geometricamente frustrado. Esquema de $\chi^{-1} \propto T$. Figura adaptada da referência [73].31
- Figura 5: Esquema da curva de magnetização de um sistema antiferromagnético clássico não-frustrado.32
- Figura 6: Diagrama do espalhamento em superfícies não absorventes depois da irradiação de partículas com luz (I) : luz especular refletida (a) e luz difusa refletida (b).39
- Figura 7: Esquema de (a) excitação, (b) relaxação intra-banda e (a) processo de recombinação/luminescência em semiconductor. Figuras adaptadas da referência [105].43
- Figura 8: Fotografias do aparato experimental usado nos experimentos de fotoluminescência em (a) a seta vermelha indica o detector utilizado e a seta verde índia a posição do porta amostras acoplado ao sistema de resfriamento; em (b) o porta amostras é mostrado em destaque.43

Figura 9: Esquema do aparato experimental utilizado nos experimentos de fotoluminescência. O laser é direcionado para a amostra com o uso de espelhos e lentes. A luz emitida pela amostra excitada é coletada por um detector, a Intensidade do sinal é mostrada na tela de um computador em função do comprimento de onda de emissão.....	44
Figura 10: Esquematização do magnetômetro utilizados nas medidas, em (a) MPMS SQUID-VSM; em (b) visão interna do magnetômetro. Figuras retiradas da referência [106].....	45
Figura 11: Em (a) apresentamos a configuração e em (b) a localização da bobina supercondutora de detecção de um magnetômetro SQUID.....	46
Figura 12: Amostra em forma de pó posicionada em porta amostras de latão utilizado em magnetômetro SQUID.....	46
Figura 13: Representação da estrutura cristalina de V_2O_5 . Os átomos de V estão representados pelas esferas maiores, azuis, e os átomos de O estão representados pelas esferas menores, vermelhas. Os eixos a, b e c também definem a estrutura ortorrômbica da célula unitária. Figura retirada da referência[111].	50
Figura 14: Espectros de XPS normalizados para amostras de V_2O_3 , VO_2 , e V_2O_5 , em temperatura ambiente. Observa-se que não existem elétrons no orbital 3d para o V_2O_5 . Figura retirada da referência [121].	51
Figura 15: Imagens das etapas de síntese das amostras de V_2O_5 . Nas figuras mostramos a presença de: (a) EG; (b) EG + NH_4VO_3 ; (c) EG + NH_4VO_3 depois da total dissolução; (d) EG + NH_4VO_3 + AC; (e) pó de V_2O_5 após processo de calcinação.	55
Figura 16: Gráfico de Intensidade (I) versus 2θ dos dados da medida de difração de raios-X para amostras de V_2O_5 calcinadas a $700^\circ C$, $600^\circ C$, $550^\circ C$ e $500^\circ C$ por diferentes períodos, como indicado na figura. As barras pretas indicam a posição do picos de difração do padrão de V_2O_5 utilizado para comparação.....	56
Figura 17: Em (a) fotografia da amostra de V_2O_5 calcinada a $700^\circ C$ e em (b) a imagem de MEV com magnificação de 129 vezes e escala de $100\mu m$ para a mesma amostra.....	57

Figura 18: Imagens de MEV para amostra de V_2O_5 calcinada a $550^\circ C$ durante 4 horas em (a) a magnificação é de 5.000 vezes, escala de $20\mu m$ e em (b) a magnificação é de 100.000 vezes, escala de $1\mu m$ 58

Figura 19: Concordância entre o padrão de difração de raios-X e o ajuste do refinamento Rietveld para amostra de V_2O_5 calcinada a $550^\circ C$ (4h). A curva preta representa o dado de difração de raios-X (Y_{obs}), a vermelha indica a curva ajustada (Y_{calc}), a curva verde representa a diferença entre Y_{calc} e Y_{obs} e as barras pretas indicam a posição de 2θ para a amostra padrão de V_2O_5 usada na comparação. 59

Figura 20: Espectro de refletância a 300K para amostra de V_2O_5 calcinada a $550^\circ C$ por 4 horas, em (a) apresentamos a medida de refletância (R%) em função do comprimento de onda (λ) e em (b) o mesmo espectro em função da energia (E). 60

Figura 21: Espectro Kubelka-Munk obtido a partir do espectro de refletância difusa em função da energia, em temperatura ambiente, para amostra de V_2O_5 calcinada a $550^\circ C$ por 4 horas. A linha vermelha que intercepta o eixo as abscissas indica o valor de band gap para esta amostra, $2,2eV$ 61

Figura 22: Em (a) gráfico da intensidade da PL (I) em função da energia (E), em (b) gráfico do logaritmo da intensidade da PL em função da energia, ambos para amostra de V_2O_5 calcinada a $550^\circ C$ durante 4 horas. As setas em preto indicam a evolução da energia dos picos de emissão com o aumento da temperatura. 61

Figura 23: Gráfico da suscetibilidade magnética em função da temperatura com aplicação de campo magnético de 10 Oe. Amostra de V_2O_5 calcinada a $550^\circ C$ (4h). Os quadrados pretos indicam a curva ZFC e os círculos vermelhos, a curva FC. As linhas verde e azul são o ajuste de Curie-Weiss, para as curvas ZFC e FC, respectivamente, utilizadas na subtração do paramagnetismo. 64

Figura 24: Gráfico da suscetibilidade magnética (M/H) em função da temperatura (T), em 100 Oe para amostra de V_2O_5 calcinada a $550^\circ C$ por 4h. Os círculos pretos traçam a curva ZFC e os vermelhos a curva FC. O detalhe mostra a região que compreende o pico da transição

antiferromagnética em 80K. As linhas verde e azul são o ajuste de Curie-Weiss, para as curvas ZFC e FC, respectivamente.65

Figura 25: Gráfico da suscetibilidade magnética (M/H) em função da temperatura (T) com aplicação de campo magnético de 100 Oe. Amostra de V_2O_5 calcinada a 550°C (4h). Os círculos pretos indicam a curva ZFC e os vermelhos a curva FC. As linhas verde e azul são o ajuste de Curie-Weiss, para as curvas ZFC e FC, respectivamente. 66

Figura 26: Gráfico da magnetização (M) em função do campo magnético aplicado (H) no intervalo de 3 a 300K para amostra de V_2O_5 calcinada a 550°C por 4 horas. 68

Figura 27: Estrutura do tipo espinélio de Co_3O_4 . As esferas cinza representam os íons Co^{2+} , as esferas azuis os íons Co^{3+} e as esferas vermelhas representam os íons O^{2-} que compõem a estrutura. Figura adaptada da referência [150]. 70

Figura 28: (a) Dependência da suscetibilidade magnética (χ) com a temperatura (T) para amostra bulk e nanopartículas de Co_3O_4 nas condições ZFC e FC. T_p indica a posição do pico nos gráficos de χ versus T. (b) Ciclo de histerese para amostra bulk e nanopartículas de Co_3O_4 obtidas em 5 K na região de baixos campos, ± 1 kOe. Figuras retiradas da referência [158]. 71

Figura 29: (a) Suscetibilidade magnética (M/H) em função da temperatura (T) em 1 kOe para nanocristais de Co_3O_4 com $d=25$ nm (círculos vazios (FC) e sólidos (ZFC)) e $d=92$ nm (triângulos vazios (FC) e sólidos (ZFC)). O detalhe mostra a magnetização de nanocristais de Co_3O_4 em função do campo magnético aplicado a 5 K. (b) Suscetibilidade magnética (M/H) em função da temperatura em diferentes campos, para amostra com $d=25$ nm, medindo depois de procedimento Zero-Field Cooling. Figuras retiradas da referência [147]. 72

Figura 30: Gráfico de Intensidade (I) versus 2θ mostrando a concordância entre o padrão de difração de raios-X e o ajuste do refinamento Rietveld para amostra de Co_3O_4 . A curva preta representa o dado de difração de raios-X (Yobs), a vermelha indica a curva ajustada (Ycalc), a curva verde representa a diferença entre Ycalc e Yobs e as barras pretas indicam a posição de 2θ para a amostra padrão de Co_3O_4 usada na comparação. 75

Figura 31: Imagens de MEV para amostra de Co_3O_4 . Em (a) a magnificação utilizada foi de 50.000 vezes e escala de $2\mu\text{m}$, em (b) a magnificação foi de 80.000 vezes e escala de $1\mu\text{m}$ 75

Figura 32: Histograma da distribuição de tamanho de partículas para amostra de Co_3O_4 . Observa-se que a maior parte das partículas tem diâmetro (D) entre 100 e 900nm e que o desvio padrão calculado foi de $370\pm 200\text{nm}$ 76

Figura 33: Gráficos das medidas de suscetibilidade magnética DC (M/H) em função da temperatura (T) em (a) 10 Oe, (b) 50Oe, (c) 100 Oe e (d) 1k Oe. Os círculos pretos indicam a medida ZFC, e os círculos vermelhos as medidas FC. As setas indicam a posição de T_N e T_f , em torno de 32 e 14K, respectivamente. 77

Figura 34: Gráficos das medidas de suscetibilidade magnética DC (M/H) em função da temperatura (T) com campo aplicado de (a) 10kOe e (b) 35kOe. Os círculos vermelhos indicam os pontos da medida ZFC e os círculos pretos indicam os pontos da medida FC. As posições de T_f e T_N também estão indicadas nos gráficos. 78

Figura 35: Gráfico da medida de suscetibilidade magnética DC (M/H) em função da temperatura (T) com campo aplicado de 50kOe. Os círculos vermelhos indicam os pontos da medida ZFC e os círculos pretos indicam os pontos da medida FC. O gráfico mostra que até mesmo com aplicação de campos magnéticos de 50kOe a transição antiferromagnética não desaparece. 79

Figura 36: Gráfico da dependência da suscetibilidade AC, χ' , com a temperatura para amostra de Co_3O_4 . $H_{AC}=10$ Oe, $H_{DC}=0$ Oe, $f = 10\text{Hz}$, 100Hz e 500Hz . O círculo tracejado demarca a região de T_f e a linha pontilhada marca a posição de 14K útil como ponto referência. 80

Figura 37: Medida de relaxação realizada com aplicação de campo de 5kOe em 1,8K em amostra de Co_3O_4 . A temperatura do sistema foi abaixada a 1,8K, sem que fosse aplicado campo magnético. Após um minuto, o campo começou a ser carregado de forma linear ($t=0\text{s}$). A magnetização se mantém constante até que o campo magnético seja descarregado, novamente de forma linear. No detalhe é apresentada a região que compreende o intervalo de 1400 a 2750 segundos. O ponto 1400s foi considerado 0 (zero) para facilitar a compreensão e o uso da escala logarítmica. Neste intervalo a magnetização tende a zero de forma exponencial. 81

Figura 38: Gráfico da medida de magnetização (M) em função do campo magnético aplicado (H) para amostra de Co_3O_4 no intervalo de 1,8 a 300K. O sistema não apresenta campo coercivo nem magnetização remanente.	82
Figura 39: Gráficos de M/H em função do campo magnético aplicado (H), entre 0 e 70kOe, para amostra de Co_3O_4 . As curvas foram obtidas após resfriamento das amostras até a temperatura desejada sem aplicação de campo e depois de estabilizada a temperatura, o campo magnético foi aumentado. São apresentadas apenas as curvas virgens. Em (a) são apresentados os dados para temperaturas de 1,8K e entre 10K e 15K e em (b) entre 15K e 50K.	83
Figura 40: Diagrama de fase $\text{CoO-V}_2\text{O}_5$, o eixo das abscissas mostra em porcentagem molar a relação de concentração entre V_2O_5 e CoO e o eixo das ordenadas a temperatura de calcinação em °C. Figura adaptada da referência [177].....	86
Figura 41: Estrutura cristalina de (a) $\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_6$ e (b) $\gamma\text{-CoV}_2\text{O}_6$. Em roxo, estrutura octaédrica de CoO_6 ; em marrom, estrutura octaédrica de VO_6 ; e em amarelo escuro, estrutura tetraédrica de VO_4 . Figura retirado da referência [53].	86
Figura 42: (a) Monocristais de $\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_6$ crescidos por método de fluxo. (b) Medida de magnetização em função do campo aplicado ao longo do eixo c, o detalhe mostra a mesma medida para campo aplicado ao longo dos eixos a e b, todas realizadas a 5 K. Gráficos adaptados da referência [184].	88
Figura 43: Curva de magnetização a 1.8K de $\gamma\text{-CoV}_2\text{O}_6$ medida ao longo das direções b (preto) e c (azul). O detalhe mostra a variação da magnetização com a temperatura em 0.1T. Figura retirada da referência [180].	89
Figura 44: Gráfico de Intensidade (I) versus 2θ de medidas de difração de raios-X de amostras calcinadas a (a) 500°C e (b) 550°C por períodos indicados nas figuras. As barras em preto se referem à posição de difração do padrão de $\gamma\text{-CoV}_2\text{O}_6$ que está presente em todas as amostras e o asterisco marca posição dos picos relacionados à fase espúria CoV_3O_8 . Vê-se em (b) que apenas a amostra calcinada a 550°C por 10 horas não apresenta a fases espúrias.....	91

Figura 45: Concordância entre padrão de difração de raios-X e o ajuste feito pelo refinamento Rietveld para amostra de γ -CoV₂O₆ calcinada a 550°C por 10 horas. A curva preta representa o dado de difração da amostra (Yobs), a curva vermelha indica o ajuste realizado após o refinamento (Ycalc), a curva verde representa a diferença entre Ycalc e Yobs. As barras pretas indicam a posição 2 θ para os picos de difração do padrão de γ -CoV₂O₆ utilizado na comparação. 92

Figura 46: Imagens de MEV das amostras calcinadas a 550°C por (a) 2 horas, (b) 4 horas, (c) 6 horas, (d) e (e) por 10 horas. Em (a), (b) e (c) o aumento utilizado foi de 50.000 vezes, escala de 2 μ m; em (d) o aumento foi de 5.000 vezes, escala de 20 μ m; e em (e) o aumento foi de 100.000 vezes e escala de 1 μ m. 93

Figura 47: Medida de EDX para amostra de γ -CoV₂O₆ calcinada a 550°C por 10 horas. Os dados confirmam a proporção molar entre os átomos de Co e V, 1:2 esperada para a fase desejada. 94

Figura 48: Mapeamento de átomos de vanádio e cobalto obtido por EDX para amostra de γ -CoV₂O₆ calcinada a 550°C por 10 horas. Em (a) a região analisada, em (b) a distribuição de átomos de vanádio e em (c) a distribuição de átomos de Co. O mapeamento mostra distribuição homogênea dos átomos de V e Co na região amostral. 95

Figura 49: Curvas de suscetibilidade magnética (M/H) em função da temperatura, ZFC (círculos pretos) e FC (círculos vermelhos) em campos constantes de (a) 100 Oe, (b) 1 kOe, (c) 5 kOe e (d) 10 kOe. O detalhe em (d) mostra região de baixas temperaturas na medida a 10 kOe. A temperatura de Néel foi determinada como sendo ~7 K para o material. 96

Figura 50: Dependência da suscetibilidade AC, χ' , com a temperatura para amostra de γ -CoV₂O₆. H_{AC}=10 Oe, H_{DC}=0 Oe, f = 10 Hz, 100 Hz e 500 Hz. 97

Figura 51: Curvas de magnetização (M) em função do campo aplicado (H) para amostra de γ -CoV₂O₆ calcinada a 550°C por 10 horas. Os dados foram coletados enquanto o campo era baixado de 70kOe para zero e depois aumentando de zero para 70 kOe novamente, tanto em 1.8 K quanto em 7 K. No gráfico é possível observar que nas duas temperaturas o sistema atinge a mesma magnetização de saturação, 70 emug, equivalente a 3,23 μ_B /íon Co²⁺. No detalhe à esquerda também são apresentadas os valores de M_R e H_C. 98

Figura 52: Curvas de magnetização em função do campo aplicado para amostra de $\gamma\text{-CoV}_2\text{O}_6$ calcinada a 550°C por 10 horas. Os dados foram coletados enquanto o campo era baixado de 70kOe para zero e depois aumentando de zero para 70 kOe novamente, tanto em 1.8 K quanto em 3 K. No gráfico é possível observar que há redução da magnetização de saturação em 3 K, 60 emu/g, equivalente a $2,85 \mu_B/\text{íon Co}^{2+}$. No detalhe à esquerda também são apresentadas os valores de M_R e H_C 100

Figura 53: Curvas de magnetização em função do campo aplicado para amostra de $\gamma\text{-CoV}_2\text{O}_6$ calcinada a 550°C por 10 horas. Os dados foram coletados enquanto o campo era baixado de 70 kOe para zero e depois aumentando de zero para 70kOe novamente, tanto em 3K quanto em 7K. 101

Figura 54: Curvas de magnetização em função do campo aplicado, 1,8K, 3K e 7K, para amostra de $\gamma\text{-CoV}_2\text{O}_6$ calcinada a 550°C por 10 horas. Os dados foram coletados enquanto o campo era baixado de 70kOe para zero e depois aumentando de zero para 70kOe novamente. No gráfico é possível observar o deslocamentos para a direita dos platôs com o aumento da temperatura. ... 102

Figura 55: Curvas de magnetização em função do campo aplicado para amostra de $\gamma\text{-CoV}_2\text{O}_6$ calcinada a 550°C por 10 horas. Os dados foram coletados enquanto o campo era baixado de 70kOe para zero e depois aumentando de zero para 70kOe novamente. No gráfico é possível observar o comportamento típico de paramagneto. O sistema não apresenta H_C em todo o intervalo de temperatura apresentado..... 103

Introdução

O desafio de compreender a origem dos momentos magnéticos e suas interações surgiu nas primeiras décadas do século 20 quando se estabeleceu a natureza quântica do magnetismo. Desde então, as mais variadas fases magnéticas foram descobertas e investigadas.

Mais recentemente, com o desenvolvimento de novas tecnologias que permitiram a fabricação de materiais com escala nanométrica, sistemas magnéticos ainda mais complexos e interessantes têm sido criados e explorados.

A investigação das propriedades destes materiais pelos cientistas permitiu a criação de dispositivos multifuncionais e suas aplicações vão desde ímãs permanentes que são utilizados em fechaduras magnéticas, motores elétricos, sensores de posição até componentes sofisticados utilizados em memórias de computadores e *smartphones*, GPS e satélites [1].

As propriedades magnéticas presentes em um material podem ter origem nos mais diversos aspectos: a inserção de átomos magnéticos em rede cristalina não magnética [2]; a criação de defeitos estruturais na rede cristalina que alteram a distância de interação dos momentos magnéticos dos átomos [3]; a presença de interações frustradas entre os momentos magnéticos dos átomos presentes na rede cristalina [4]; além da complexa interação entre os momentos magnéticos de átomos de redes intercaladas presentes no material [5].

Nos primeiros anos do século 21, uma nova classe de material despertou muito interesse, os Óxidos Diluídos Magnéticos [2–8] (DMO, sigla em inglês). Nestes sistemas, a inserção de impurezas magnéticas na rede cristalina ocasiona o aparecimento de propriedades ferromagnéticas no material, em temperatura ambiente. A literatura inclui como os DMOs mais citados o TiO_2 dopado com V, Cr, Fe, Co ou Ni [12–15], o SnO_2 dopado com V, Cr, Mn, Fe ou Co [13–15] e ZnO dopado com Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni ou Cu [16–18]. Outros estudos revelaram que o ferromagnetismo observado nestes tipos de óxidos está também relacionado com a presença de defeitos estruturais no material [3].

Nos últimos anos, até mesmo óxidos dopados com cátions não magnéticos foram caracterizados como sendo ferromagnéticos. Este tipo de sistema é hoje conhecido como ‘*d⁰ ferromagnetic materials*’ [6], materiais ferromagnéticos em que o orbital d está vazio. Alguns exemplos deste tipo de material são o HfO_2 [18,19], TiO_2 [19,20], ZnO dopado com Sc [18] e CeO_2 [11].

Outro tipo de óxido magnético que tem sido amplamente estudado são os óxidos magnéticos frustrados. Devido a sua configuração, estes sistemas inibem a formação de estados ordenados de longo alcance como *spin liquids*, *spin glasses* e *spin ices* [22]. Alguns exemplos são os titanatos de terras-raras [26, 27], $R_2Ti_2O_7$ e seus estanhatos correspondentes [25, 28], $R_2Sn_2O_7$ e materiais do tipo *spin-glass* tais como óxidos com estrutura espinélio [29, 30], Co_3O_4 [28], $Co_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$ [29], ACr_2O_4 (A=Ni, Fe, Co, V) [30], Sr_2NbFeO_6 [31] e Ba_2NbVO_6 [31].

Um material magnético frustrado não usual, o tetróxido de cobalto, Co_3O_4 é um semiconductor [32] com grande importância tecnológica devido as suas aplicações em baterias iônicas de lítio [43,44], catálise heterogênea [45,46], sensores de gases [37], pigmentos cerâmicos e dispositivos eletroquímicos. Muitos trabalhos investigaram as propriedades magnéticas desse óxido com diferentes morfologias [28,38–42]. Medidas de suscetibilidade magnética para esta fase na forma *bulk* usualmente relatam uma transição antiferromagnética com temperatura de Néel, T_N , de $\sim 32K$ [47,50–53]. Entretanto, poucos estudos observaram a possibilidade de outra transição em baixa temperatura devido a frustrações nas interações entre as redes que compõem este material, como foi observado em nosso estudo.

Outro sistema magnético, ainda pouco estudado, é o que inclui os óxidos formados por cadeias colineares, magnéticas ou não, que interagem entre si. Este tipo de material tem propriedades físicas extraordinárias que são induzidas por fatores externos como a temperatura e o campo magnético aplicado. Dentre eles destacamos o γ -vanadato de cobalto II ($\gamma-CoV_2O_6$) que possui uma cadeia linear magnética de átomos de Co (parte de octaedros de CoO_6 que compartilham seus vértices e O ao longo da direção b) separados por planos não magnéticos de tetraedros de VO_4 e octaedros de VO_6 [45]. Como resultado destas interações, se observa uma das mais interessantes características deste sistema, a presença de platôs nas curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado em baixíssimas temperaturas [28–36].

Embora na literatura exista uma quantidade considerável de trabalhos sobre as propriedades destes óxidos colineares ternários, a maior parte estuda apenas sistemas monocristalinos [51] e pouco se sabe sobre a influência de mudanças nas características estruturais e morfológicas, tais como tamanho de partícula, tensões da rede, densidade e tipos de defeitos na rede cristalina [26], sobre as propriedades magnéticas.

Nesta tese, apresentaremos o estudo de três sistemas de óxidos que apresentam comportamentos magnéticos peculiares. No capítulo 1 apresentamos aspectos básicos sobre

magnetismo em óxidos. No capítulo 2 descrevemos as técnicas experimentais aplicadas para caracterização estrutural, ótica e magnética das amostras, assim como, a técnica de síntese.

No capítulo 3 apresentamos o primeiro óxido estudado neste trabalho, V_2O_5 policristalino. Este óxido exhibe propriedades elétricas altamente anisotrópicas e propriedades óticas relacionadas a sua estrutura ortorrômbica [55] sendo um composto promissor para aplicações em dispositivos óticos e eletrônicos. Investigamos a possibilidade da emergência de propriedades magnéticas neste material devido à presença de defeitos estruturais e sugerimos que as interações magnéticas observadas são mediadas por vacâncias de oxigênio presentes na amostra.

O segundo sistema explorado foi o tetróxido de cobalto (Co_3O_4), alguns avanços sobre a origem da transição não usual observada abaixo de T_N são dados. Os resultados obtidos são apresentados no capítulo 4.

O último estudo apresentado se refere ao óxido ternário CoV_2O_6 . Dedicamos nossos esforços em estudar a fase triclínica deste óxido, $\gamma-CoV_2O_6$, por ter sido a menos explorada em trabalhos anteriores. Os resultados sobre este material são apresentados no capítulo 5.

No capítulo 6 apresentamos algumas considerações finais, assim como perspectivas de trabalhos futuros.

O trabalho apresentado nesta tese surgiu da proposta inicial de estudar as alterações das propriedades magnéticas de V_2O_3 , após sua dopagem com átomos magnéticos, dentre eles o cobalto. Entretanto, a técnica empregada nas tentativas de síntese deste material, mesma usada para obtenção dos óxidos aqui apresentados (método Pechini [56], seção Materiais e Métodos, capítulo 2) não foi eficaz para obtenção do óxido devido a sua alta capacidade de oxidação do estado +3 para o +5, levando o sistema de V_2O_3 para V_2O_5 . As inúmeras tentativas para obtenção do óxido desejado deram origem aos sistemas V_2O_5 e CoV_2O_6 e os resultados apresentados sobre o Co_3O_4 fazem parte da continuação de meu trabalho de mestrado em que observamos o surgimento de transições metaestáveis de amostras de IrO_2 dopadas com Co devido a segregação da fase Co_3O_4 .

Capítulo 1

Aspectos básicos do magnetismo em óxidos

Óxidos são uma vasta e importante classe de compostos químicos em que o oxigênio é combinado a outro elemento químico. Com a exceção dos gases nobres, o oxigênio (O) forma pelo menos um óxido binário com cada elemento presente na tabela periódica.

Embora os óxidos possam ser isolantes, semicondutores, metálicos e supercondutores, esta classe de materiais emergiu nas últimas décadas, principalmente, devido as suas propriedades magnéticas em temperatura ambiente [57].

A seguir, apresentamos uma breve introdução dos conceitos físicos envolvidos nos sistemas investigados neste trabalho: um óxido que possui propriedades magnéticas mediadas por defeitos estruturais, V_2O_5 ; um sistema magnético frustrado, Co_3O_4 ; e um outro óxido frustrado que tem transições induzidas pela aplicação de campo magnético, CoV_2O_6 .

1.1 Fases magnéticas observáveis na matéria

As propriedades magnéticas da matéria são essencialmente originadas dos momentos magnéticos dos elétrons em orbitais atômicos incompletos e elétrons desemparelhados na banda de condução. Um material pode ser basicamente diamagnético, paramagnético, ferromagnético, antiferromagnético ou ferrimagnético.

Em um material diamagnético, a magnetização é induzida em oposição ao campo magnético aplicado. Este comportamento é resultado do movimento dos elétrons nos orbitais atômicos que reagem em oposição a campo para que haja conservação de energia [58].

Em um material paramagnético, um campo magnético aplicado produz alinhamento dos momentos magnéticos intrínsecos do material. Neste tipo de material, sem a aplicação de campo magnético, nenhuma magnetização é observada, já que a energia térmica causa uma orientação randômica dos momentos magnéticos, e assim, a magnetização total tende a zero [58].

Em um material ferromagnético existe um alinhamento espontâneo e paralelo dos momentos magnéticos com ordenamento de longo alcance. Neste tipo de magnetismo uma magnetização remanente ainda se mantém presente mesmo na ausência de um campos magnéticos externos. Este tipo de ordenamento desaparece em determinada temperatura conhecida como Temperatura de Curie (T_C) do material [58].

Em um material antiferromagnético os momentos magnéticos estão alinhados antiparalelamente. Acima de certa temperatura, Temperatura de Néel (T_N), este alinhamento desaparece [58].

Já no ferrimagnetismo os momentos magnéticos são colineares, entretanto, têm intensidades diferentes e são acoplados antiparalelamente. Logo existe também neste caso uma magnetização remanente [59].

O ordenamento magnético nos materiais surge de interações entre momentos magnéticos. Em sua teoria de campo molecular Weiss propôs que existiria um campo, não um campo real, mas uma espécie de força ou torque que faria com que momentos atômicos paralelos se alinhassem uns aos outros, embora Weiss não tenha sugerido a origem deste campo.

Weiss também propôs que a intensidade deste campo seria proporcional à magnetização existente, isto implica que de certa forma temos nestas circunstâncias um fenômeno cooperativo, ou seja, quanto maior o grau de alinhamento dos spins em uma dada região de um cristal maior seria a tendência de alinhamento de mais spins nesta região [59]. Contudo, o campo molecular de Weiss deveria ser muito intenso para poder explicar materiais com ordenamento magnético em temperaturas mais altas que o ambiente.

Até 1928 a origem física do campo molecular de Weiss não era entendida. Heisenberg mostrou com o uso da Mecânica Quântica que este campo era devido a interação de troca. Os elétrons, além de interagirem eletrostaticamente também interagem devido ao fatos de terem spins e seguirem o Princípio de Exclusão de Pauli. Essa interação leva a um termo adicional no hamiltoniano de um sistema de dois elétrons, que dependa da integral de troca e o produto escalar entre os spins, na forma:

$$E_T = -2J_T \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j = -2J_T S_i S_j \cos(\varphi) \quad (1)$$

em que J_T é a Integral de Troca e φ é o ângulo entre os spins. Se J_T é positivo E_T é um mínimo quando os spins estão paralelos ($\cos(\varphi)=1$) e um máximo quando eles estão antiparalelos ($\cos(\varphi)=-1$). Se J_T for negativo o estado de menor energia resulta em spins antiparalelos.

Dessa forma, podemos compreender porque tanto ferromagnetismo quanto antiferromagnetismo tem sua origem no alinhamento paralelo e antiparalelo dos momentos de spins em átomos adjacentes. Apesar disso, sabermos que esta explicação que considera um sistema de dois átomos adjacentes está ainda muito aquém da que se faz necessária para a compreensão de fenômenos magnéticos observados em sistemas compostos por moléculas.

1.2 Magnetismo devido a defeitos

Existem materiais que se tornam ferro ou antiferromagnéticos com a introdução de átomos magnéticos (ou não), ou a criação de defeitos estruturais na rede cristalina.

A origem do ferromagnetismo em materiais deste tipo pressupõe que os defeitos estruturais presentes no material, comumente vacâncias de oxigênio e metais intersticiais [6], poderiam criar estados no *gap* do material que seriam suficientemente numerosos para formar uma banda de impurezas [60]. Outra ideia é a de que os próprios estados de defeitos poderiam dar origem a momentos magnéticos associados com os orbitais moleculares localizados na vizinhança dos defeitos [61], estes estados então poderiam criar a banda de impurezas necessária para mediar a interação ferromagnética de longo alcance entre os momentos [61].

Os primeiros materiais explorados nesta área foram materiais semicondutores como $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ e $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ em que frações de Ga, In ou Ge eram substituídas por átomos de Mn [62]. Todos estes materiais são de interesse tecnológico e fundamental considerável já que em um semicondutor que também é um ferromagneto há um grande potencial para aplicação em Spintrônica [63].

A origem do ferromagnetismo devido à dopagem ou presença de defeitos em semicondutores e óxidos foi um desafio na última década. Embora não se tenha chegado ainda a um consenso sobre o mecanismo preciso que dá origem ao ferromagnetismo nestes materiais já se estabeleceu que a interação entre átomos magnéticos, que levam a fase ferromagnética em temperaturas baixas o suficiente, é induzida por portadores de cargas (buracos no caso do GaMnAs) na matriz semicondutora [64].

No início, algumas previsões teóricas [67, 68] trataram portadores de carga como cargas livres na banda de valência do semicondutor e incorporaram à teoria de campo médio de Weiss interações como o acoplamento spin - órbita, por exemplo, mas não levaram em consideração efeitos de desordem. Estes resultados tinham boa precisão para determinação quantitativa de T_C , mas falhavam na determinação de propriedades de transporte para GaMnAs [67].

Em um trabalho de Kaminsk e Das Sarma [64], publicado em 2002, foi apresentado um cálculo que leva em consideração tanto elementos de desordem quanto fortes interações magnéticas que são mediadas por pólarons. Estes autores mostraram que a Interação de Troca entre buracos localizados e impurezas magnéticas leva a formação de pólarons magnéticos ligados [72,73], desde que a concentração de impurezas seja muito maior que a de buracos. O estudo se referiu principalmente a buracos como portadores, por ter sido realizado inicialmente em GaMnAs, mas a teoria também é válida para elétrons.

Neste trabalho Kaminsk e Das Sarma [64] definem um pólon ligado como sendo um buraco localizado rodeado por um grande número de impurezas magnéticas. De maneira geral e simplificada, um pólon pode ser entendido como um defeito eletrônico rodeado por um defeitos estruturais causadas pela presença de impurezas magnéticas ou por vacâncias. Kaminsk e Das Sarma afirmam que apesar de a Interação de Troca Direta entre buracos localizados ser antiferromagnética, a interação entre pólarons pode ser ferromagnética [66] quando há grande concentração de impurezas.

Para compreender melhor o fenômeno, podemos imaginar duas vizinhanças de pólarons, ambas agindo nas redondezas de impurezas magnéticas (Figura 1) e produzindo um campo magnético efetivo.

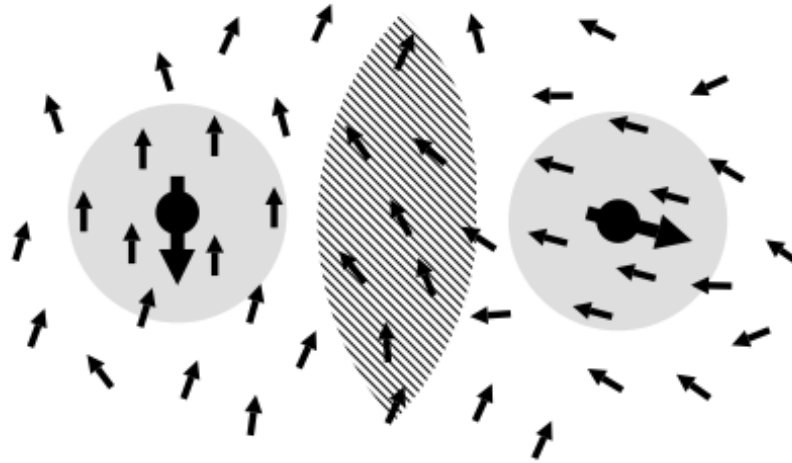


Figura 1: Representação da interação entre dois pólarons magnéticos ligados. Os pólarons estão representados por círculos cinza, as setas pequenas representam as impurezas e as maiores os buracos. Figura adaptada da referência [64].

A energia mínima para este sistema é obtida quando os spins das impurezas estão paralelos ao campo efetivo e a magnitude do campo é máxima. O campo efetivo máximo é atingido quando os spins dos buracos localizados são paralelos. Em baixas temperaturas a orientação dos spins dos buracos e impurezas dependerá do sinal da Interação de Troca buraco-impureza.

Em determinada temperatura (T), impurezas magnéticas que estão à distância $r < R_p(T)$ dos centros de ação dos buracos têm seus spins fortemente correlacionados com os spins de seus buracos correspondentes e os spins que não têm um buraco localizado dentro de um raio $R_p(T)$ ao seu redor estão essencialmente livres. $R_p(T)$ é o raio efetivo do pólon magnético e seu valor aumenta com a diminuição da temperatura [64].

Em temperaturas suficientemente baixas os pólarons magnéticos vizinhos podem se sobrepor e interagir entre si via interações com as impurezas [66]. Estas interações produzem alinhamento dos spins dos pólarons, quando surge um grupo de pólarons correlacionados, que seja de tamanho suficiente para formar domínios, a transição ferromagnética ocorre.

1.3 *Sistemas magnéticos frustrados*

Como sabemos, o magnetismo tem sua origem nos momentos magnéticos associados aos elétrons presentes em um material. O efeito chamado de frustração ocorre quando existe competição entre as interações desses momentos. Em um material magnético, a frustração pode levar a uma variedade de estados cooperativos de spins tais como em sistemas do tipo *spin-glass*, *spin-liquid* ou *spin-ice*, todos fruto de um delicado balanço entre essas interações spin-spin.

Em materiais do tipo *spin-glass* as interações entre os momentos magnéticos estão frustradas devido ao congelamento do sistema em um estado desordenado. Neste caso, não existe interação ferro ou antiferromagnética de longo alcance que possa ser bem estabelecida, mas sim uma competição entre essas duas interações [70].

De maneira geral, verifica-se que a frustração mais forte é aquele que permite que os spins do sistema se arranjam em muitas configurações de mínima energia [71]. Este tipo de frustração é mais comumente estudado em sistemas magnéticos geometricamente frustrados, em que o arranjo espacial dos átomos resulta em competição entre as interações dos spins atômicos.

Um exemplo simples de frustração magnética local é o arranjo de três spins idênticos em um triângulo equilátero, que interagem antiferromagneticamente (Figura 2b). O tipo de interação prevê que os spins se orientem para cima ou para baixo, de forma a minimizar a energia de interação entre eles. Entretanto, em um sistema clássico frustrado as interações entre os spins acrescentam contribuições à Hamiltoniana de forma que estas não podem ser simultaneamente minimizadas.

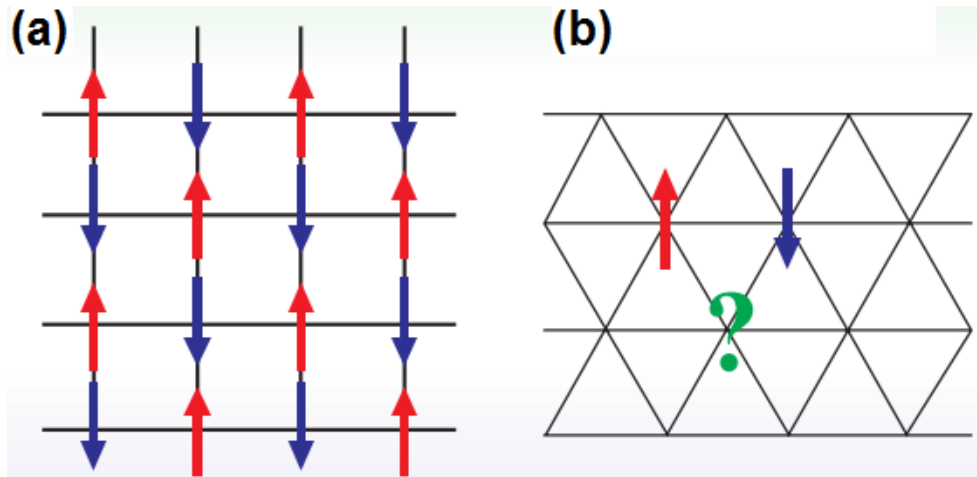


Figura 2: Representação de (a) antiferromagneto não frustrado em rede quadrada, cada spin pode se alinhar antiparalelamente com seus vizinhos. Em (b) a representação de um sistema frustrado, uma rede triangular em que a mesma configuração é impossível. Figura adaptada da referência [72].

O ponto que chama mais atenção nestes sistemas é o de que neles a estrutura, por si só, é capaz de destabilizar o ordenamento de Néel, através apenas de interações de primeiros vizinhos [73] e podem levar a uma grande variedade de comportamentos únicos em cada material.

Para compreender as principais características de sistemas magnéticos frustrados consideremos um conjunto simples de Hamiltonianas que contribuem apenas para interações antiferromagnéticas entre primeiros vizinhos:

$$H = J \sum_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (2)$$

Nesta equação o valor negativo de J (energia de troca) favorece o alinhamento antiparalelo dos spins \mathbf{S} , e a soma é tomada para os vizinhos mais próximos. Neste caso, consideraremos os spins clássicos, como no modelo de Ising, e que o vetor \mathbf{S} tem as componentes S_x , S_y , S_z e módulo fixo $|\mathbf{S}|$.

A assinatura dos sistemas frustrados, nesse tipo de modelo, é que são altamente degenerados no estado fundamental. O grau de degenerescência pode ser estimado a partir do valor do número de graus de liberdade no estado fundamental (F) que pode ser calculado pela subtração do número

total de graus de liberdade do spin (D) menos o número de vínculos que são necessários para manter o sistema no estado fundamental (K) [72].

Em uma sequência de trabalhos, John Chalker [73] e Roderich [72] mostraram que sistemas magnéticos frustrados podem ser ilustrados como aglomerados de spins mutuamente interconectados, em que a Hamiltoniana descrita na equação 1 pode ser reescrita como:

$$H = \frac{J}{2} \left(\sum_{i=1}^q \mathbf{S}_i \right)^2 \quad (3)$$

Cada spin tem, portanto, dois graus de liberdade, com módulo fixo e, obviamente, todos os estados cuja soma do spin total dá zero correspondem a estados fundamentais. O arranjo de três spins mutuamente conectados ($q=3$), por exemplo, tem a forma de um triângulo, como apresentado na Figura 2b.

Por este método, a rede tri-dimensional mais degenerada, ou “mais frustrada” seria a rede de tetraedros que compartilham vértices como o caso da rede *pyrochloride* apresentada na Figura 3b, que também mostra os tipos de geometria mais comuns em que se observa frustração.

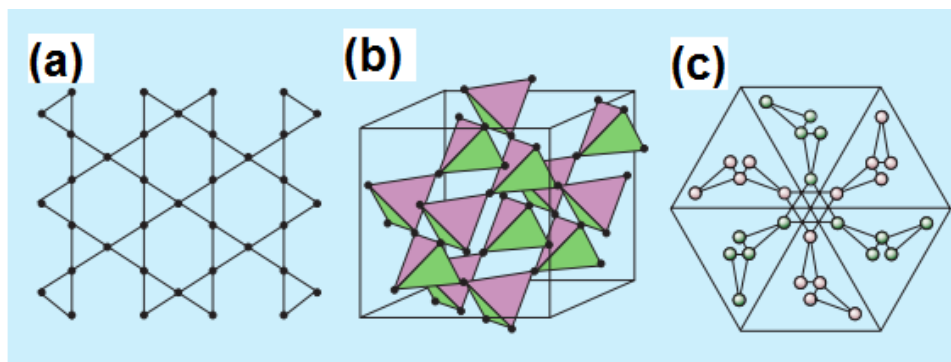


Figura 3: Exemplos de diferentes redes geometricamente frustradas: (a) arranjo Kagomé bi-dimensional encontrado em $\text{SrCr}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$ [74]; (b) arranjo tri-dimensional do tipo pyrochlore encontrado em $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [75]; e (c) e o arranjo tri-dimensional Garnet encontrado em $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ [72, 73]. Figuras adaptadas da referência [72].

1.3.1 Particularidades experimentais de sistemas magnéticos frustrados

A mais reveladora propriedade de um sistema magnético geometricamente frustrado é a dependência de sua suscetibilidade magnética (χ) com a temperatura. É conveniente considerar o gráfico de χ^{-1} versus T no estudo desses sistemas. A curva em temperaturas acima da temperatura de congelamento tem forma linear $\chi^{-1} \propto T - \theta_C$, sendo θ_C a temperatura de Curie que caracteriza o sinal e a intensidade da interação, que em um antiferromagneto é negativa.

Se não há frustração no sistema, a ordem magnética é sinalizada por um pico em $T_N \sim |\theta_C|$, em contrapartida, em sistemas geometricamente frustrados esse pico não é observado na escala da temperatura de interação, em vez disso, observa-se apenas a fase paramagnética. O ordenamento ou congelamento surge em temperaturas muito baixas (T_f). Este comportamento é ilustrado na Figura 4.

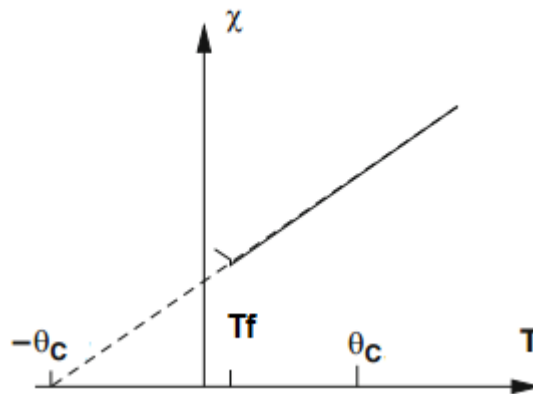


Figura 4: Comportamento característico de antiferromagneto geometricamente frustrado. Esquema de $\chi^{-1} \propto T$. Figura adaptada da referência [73].

O alto valor para a razão $f \equiv |\theta_C|/T_f$ [31] também é assinatura de um sistema frustrado.

1.3.2 Efeitos específicos em materiais magnéticos frustrados

A magnetização de um sistema antiferromagnético clássico, em $T=0$, é um processo simples. Para minimização da energia, primeiramente os spins se orientam no plano perpendicular ao campo, mas a polarização causa uma rotação, resultando em uma magnetização que cresce linearmente com o campo até a saturação (Figura 5). Em um antiferromagneto real, a curva de magnetização é modificada principalmente por anisotropias presentes no sistema, que criam uma dependência com a orientação do campo aplicado e podem ser observados saltos quando ocorrem transições do tipo *spin-flip*.

Ainda que sem anisotropias, a curva de magnetização de um antiferromagneto real será diferente da curva de um antiferromagneto clássico, devido à natureza quântica do spin [73].

Em geometrias não-frustradas, com interações entre primeiros vizinhos, flutuações quânticas têm impacto modesto na magnetização. Elas reduzem a magnetização a valores abaixo da magnetização clássica e tipicamente induzem uma curvatura em $M(H)$ [78], como indicado na Figura 5.

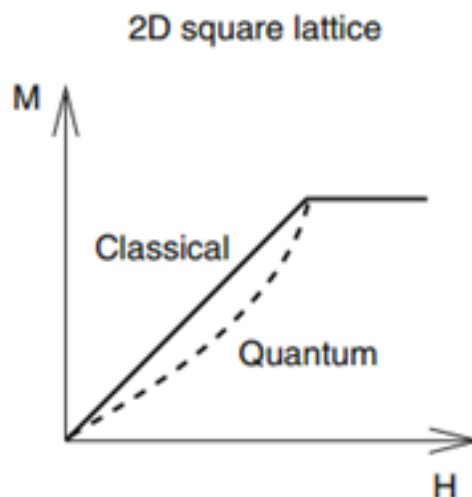


Figura 5: Esquema da curva de magnetização de um sistema antiferromagnético clássico não-frustrado.

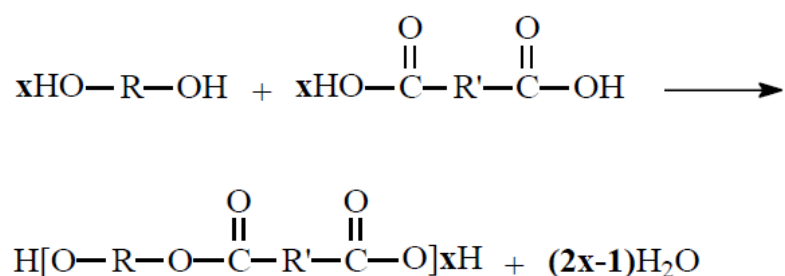
Já em sistemas geometricamente frustrados as flutuações aumentam significativamente e as consequências para a curva de magnetização podem ser bastante dramáticas. Em certas circunstâncias bastante particulares as flutuações podem induzir platôs nas curvas de magnetização com valores que são razões da magnetização de saturação (M_S), como previsto nos trabalhos pioneiros sobre este assunto [53,83]. Com o surgimento de equipamentos mais sensíveis e com capacidade de aplicação de campos cada vez mais intensos esse tipo de comportamento tem sido observado nos mais diversos tipos de materiais.

Capítulo 2

Materiais e Métodos

2.1 Preparação de amostras: método Pechini

O método Pechini é costumeiramente empregado na preparação de materiais cerâmicos com os mais variados propósitos, dentre eles a fabricação de filmes piezelétricos [48], materiais para eletrodos de baterias e em eletrocatalise [2,3]. Este método se baseia na reação de esterificação de um ácido α -hidroxicarboxílico, como o ácido cítrico (AC), que complexa com um metal. Um poliálcool como o etileno glicol (EG) é usado para a polimerização dos complexos que ocorre por volta de 110°C, formando uma resina. O par AC-EG é o mais usado em todas as variações do método de precursores poliméricos. Neste caso, os cátions metálicos formam complexos com o AC e podem ser estabilizados pela adição de EG já que este possui dois grupos $-OH$ com forte afinidade complexante. Sucessivas esterificações entre AC e EG resultam na resina polimérica [82] como mostrado na reação a seguir:



Pelo método há uma distribuição aleatória dos cátions na solução que favorece a não segregação de fase. No estágio final, a matriz polimérica é termicamente decomposta para eliminação do material orgânico que também promove a oxidação dos cátions para formação da fase desejada.

O método Pechini é um método eficiente para produção de óxidos monofásicos porque minimiza problemas de heterogeneidade e produz amostras sem segregação de fase quando comparada com métodos convencionais [83].

2.2 Técnicas de caracterização

2.2.1 Difração de raios-X

A técnica de difração de raios-X foi utilizada com o objetivo de determinar a estrutura atômica do material. A difração de raios-X de monocristais é uma excelente técnica para determinação da estrutura cristalina, mas infelizmente a maioria das técnicas de crescimento de materiais não consegue crescer cristais grandes o suficiente, então se recorre à técnica de difração de raios-X de pó usando materiais policristalinos.

Em nosso trabalho policristais de V_2O_5 , Co_3O_4 e CoV_2O_6 foram caracterizados usando um difratômetro Rigaku 12500PC, com radiação $CuK\alpha$ e comprimento de onda de 1.54 \AA . A varredura em 2θ foi feita de 10° até 110° com incrementos de 0.02° . Os dados foram analisados usando a técnica de refinamento Rietveld [5,6] através do software GASAS/EXPGUI [85].

2.2.1.1 Método de refinamento Rietveld

O método de refinamento Rietveld foi criado pelo cristalógrafo, Hugo M. Rietveld e representa um avanço para área, já que permite a determinação correta da estrutura cristalina e quantificação das fases em materiais cujos picos de difração se sobrepõem. O método desenvolvido por Rietveld [86] Usa uma aproximação de mínimos quadrados para refinar a curva do perfil medido a partir de uma estrutura cristalina postulada. O refinamento acontece até que alguns parâmetros de convergência sejam atingidos, ou seja, os parâmetros são variados até que a soma do

quadrado da diferença entre a intensidade calculada (S_y) e a observada atinjam um valor mínimo [87]:

$$S_y = \sum_i w_i (y_{c,i} - y_{o,i})^2 \quad (4)$$

Na equação (4) para cada $2\theta_i$, $y_{c,i}$ é a intensidade simulada obtida através do modelo e $y_{o,i}$ é a intensidade observada em um ponto. w_i é o peso e é dado por $w_i = \frac{1}{\sigma^2[y_{o,i}]}$, em que

$$\sigma^2[y_{o,i}] = \langle (y_{o,i} - \langle y_{o,i} \rangle)^2 \rangle$$

é a variância.

Alguns fatores indicam a qualidade do refinamento. Eles são R_{wp} , R_{exp} e χ^2 . R_{wp} (*weight profile R-factor*) é dado por:

$$R_{wp}^2 = \frac{\sum_i w_i (y_{c,i} - y_{o,i})^2}{\sum_i w_i (y_{o,i})^2} \quad (5)$$

Outro parâmetro é R_{exp} (*expected R-factor*) e é o valor para R_{wp} quando o refinamento atinge o comportamento ideal para difratograma refinado. R_{exp} é dado por:

$$R_{exp}^2 = \frac{N}{\sum_i w_i (y_{o,i})^2} \quad (6)$$

Em que N é o número de pontos no difratograma.

Para um refinamento ideal, o valor minimizado para S_y deve ser 1. De forma que o valor médio para estes dois parâmetros, R_{wp} e R_{exp} é definido como χ^2 :

$$\chi^2 = \frac{1}{N} \sum_i \frac{(y_{c,i} - y_{0,i})^2}{\sigma^2[y_{0,i}]} \quad (7) \quad \text{ou} \quad \chi^2 = \frac{R_{wp}^2}{R_{exp}^2} \quad (8)$$

O método de Rietveld é amplamente aplicado para análise quantitativa de fases e é extremamente útil porque pode determinar as fases e estequiometria. A partir dos dados obtidos depois do refinamento podemos ter informações importantes sobre as características estruturais do sistema, dentre elas, parâmetros de rede, grupo espacial, posição atômica, tensões na rede e tamanho de cristalito.

2.2.1.2 Determinação do tamanho de cristalito

Em 1918, o físico Paul Scherrer, publicou um método para calcular tamanho de cristalitos a partir dos dados obtidos na difração de raios-X [88]. Da bem conhecida equação de Scherrer o tamanho de cristalito é dado:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (9)$$

e calculado para o pico de difração (hkl), e pode ser entendido como o tamanho de cristalito medido ao longo da normal do plano (hkl). Nesta equação, D é o tamanho de cristalito, λ é o comprimento de onda de raios-X utilizado na medida, β (em radianos) é a largura a meia altura do pico (*Full Width at Half Maximum*- FWHM), θ é o ângulo de difração de Bragg, e K é a constante de Scherrer.

De acordo com Langford e Wilson [89] K depende do método de definição da amplitude dos picos, da forma do cristalito, e do índice do pico de difração. Os valores de K variam de 0.68 a 2.08. Embora na ausência de alguma informação sobre a forma dos cristalitos, K seja comumente usado como sendo entre 0.89 e 1. Para cristais esféricos com célula unitária cúbica pode ser considerado entre 0.89-0.9 e 1 quando a integral da amplitude do pico é usada para o cálculo do tamanho de cristalito, ou seja, quando K independe da forma do cristalito [90].

Muitos trabalhos têm mostrado que este método é aplicável para cristalitos de até 100nm [12–14]. Embora alguns autores tenham utilizado o método para cristalitos maiores que 200nm [94]. Em um trabalho recente, Uvarov e Popov [95] compararam valores de tamanho de cristalito calculados por duas diferentes configurações de aquisição (Brag-Brentano e geometria de feixe paralelo) e não encontraram diferenças nos resultados para cristalitos de até 50nm. De acordo com estes autores, quando o tamanho de cristalito obtido após análise de dados de difração de raios-X for maior que 60-100nm deve ser interpretado apenas como uma indicação adicional de que a microscopia eletrônica é necessária.

Em nossos estudos utilizamos os dados obtidos no refinamento Rietveld, e não diretamente a equação de Scherrer para o cálculo do tamanho de cristalito. Este método usa como base a mesma equação proposta por Scherrer, mas não faz uma comparação grosseira do alargamento dos picos da amostra com relação ao padrão como se faz comumente utilizando a equação de Scherrer. A equação utilizada em nossos cálculos é apresentada a seguir:

$$D = \frac{18000K\lambda}{\pi(LX_p - LX_a)} \quad (10)$$

K e λ têm os mesmo significados que em Scherrer e a expressão $LX_p - LX_a$ calcula o alargamento do pico da amostra em relação ao padrão utilizando o valor médio obtido após o refinamento (LX_a).

Este método que em toda a tese é chamado simplesmente como “tamanho de cristalito calculado por Rietveld” é mais exato que o de Scherrer, porque em Scherrer para obter uma média considerável muitos picos precisam ser comparados com o padrão e nem sempre podemos encontrar picos em ângulos de difração próximos o suficiente para devida comparação.

2.2.3 Espectroscopia de Refletância Difusa e determinação do band-gap

DRS (*Diffuse Reflectance Spectroscopy*, sigla em inglês) é baseada na reflexão da luz por uma amostra em pó. Uma vez que a normal de um ponto de uma superfície incidente é desenhada, o ângulo de incidência pode ser determinado. O raio de luz então reflete de tal maneira que o ângulo incidente é igual ao ângulo de reflexão. Este conceito é aplicável à reflexão da luz na horizontal, vertical, angular e até mesmo em superfícies curvas. Para um meio liso e absorvente o fenômeno é chamado de **reflexão especular**.

Em contrapartida, a **reflexão difusa da luz** de um meio não absorvente envolve fótons, que são espalhados em todas as direções. A maioria dos objetos que refletem a luz não são lisos mesmo em níveis microscópicos. Se a superfície é microscopicamente rugosa ou lisa tem um tremendo impacto sobre a reflexão subsequente de um feixe de luz. O diagrama abaixo retrata dois feixes de luz incidente sobre uma superfície lisa e uma rugosa, respectivamente.

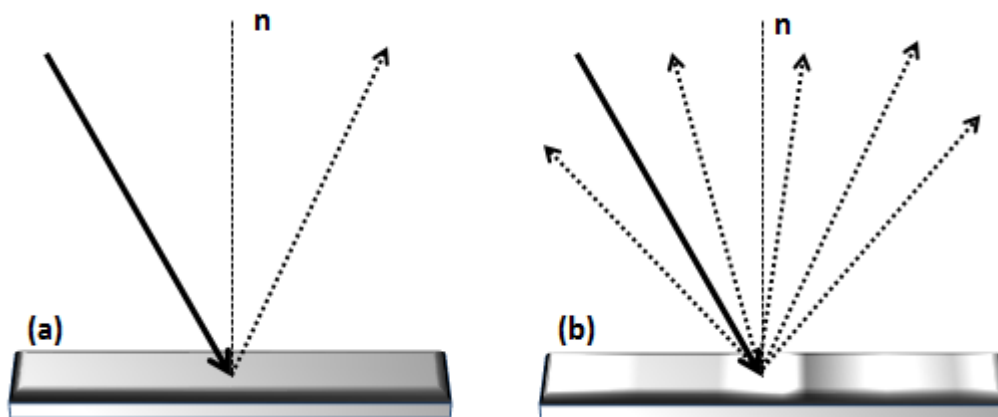


Figura 6: Diagrama do espalhamento em superfícies não absorventes depois da irradiação de partículas com luz (I) : luz especular refletida (a) e luz difusa refletida (b).

Se o feixe de raios de luz incide em uma superfície lisa, os raios refletem e se mantêm concentrados em um feixe que deixa a superfície (Figura 6a) mas se a superfície é

microscopicamente rugosa, os raios de luz serão refletidos difusamente em muitas direções diferentes (Figura 6b).

Na *DRS*, a razão de luz espalhada pelo material fina e a luz espalhada de uma amostra de referência, não absorvente, é medida em função do comprimento de onda [96]. A medida é realizada através da colocação da amostra em frente da janela de luz incidente, e a luz refletida pela amostra é concentrada em um detector. As fontes de luz utilizadas em *DRS* são lâmpadas de H₂ e D₂ para irradiação UV (160-375 nm) e filamento de tungstênio para região Vis-NIR (350-2500 nm), enquanto que a luz refletida é usualmente detectada por um tubo fotomultiplicador na região de UV-Vis (200-800 nm), e um detector PbS na região NIR (750-3000 nm).

O valor da refletância (R%) é obtido com relação à refletância da placa branca padrão, que é considerada como 100%. Quando a luz é direcionada para a amostra com ângulo de 0°, a luz especular refletida sai da esfera integradora e não é detectada. Como resultado, apenas a luz espalhada difusamente é medida.

A Espectroscopia de Absorção UV-Vis é frequentemente usada para caracterizar filmes finos semicondutores, colóides e amostras em pó. A energia do *band gap* (E_g) é uma importante característica de semicondutores que determina suas aplicações, por exemplo, em optoeletrônica [97]. O termo “*band gap*” se refere à diferença de energia entre o topo da banda de valência (BV) e a parte mais baixa da banda de condução (BC). Para que um elétron salte da BV para a BC, é necessária uma quantidade mínima de energia e esta é denominada energia do *band gap*. Se neste salto o máximo da BV e o mínimo da BC se encontram na mesma direção na primeira zona de Brillouin temos um *band gap* do tipo direto. Caso contrário, temos um *band gap* do tipo indireto em que é necessária a energia adicional de um fônon para para que a transição ocorra.

Em geral, a energia do *band gap* de isolantes é grande, maior que 4eV, mas é menor que 3eV para semicondutores.

Uma das teorias que torna possível o uso de espectros de *DR* para determinar E_g foi proposta por Kubelka e Munk (K-M) [98]. Este modelo é aplicável no caso em que se as dimensões das partículas são similares ou menores que o comprimento de onda, de forma que as contribuições de reflexões, refração e difração serão comparáveis e impossíveis de serem separadas. Este fenômeno é chamado de espalhamento. Conforme o tamanhos das partículas diminui os o número de espalhamentos que ocorrem no interior do material se multiplicam, efeito predominante em amostras na forma de pó, por exemplo.

Não existe uma solução quantitativa que seja geral para o problema de múltiplos espalhamentos as teorias são puramente fenomenológicas e foram desenvolvidas com a intenção de descrever as propriedades dos materiais.

Em seu trabalho Kubelka-Munk obtiveram uma relação entre os coeficientes de absorção e espalhamento para qualquer comprimento de onda:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \equiv F(R_{\infty}) \quad (11)$$

S e **K** são os chamados coeficientes de espalhamento e absorção de K-M, respectivamente.

$F(R_{\infty})$ remete a $R_{\infty} = R_{sample} / R_{standard}$ [99].

Considerando a estrutura de banda parabólica, o *band gap* E_g , e o coeficiente de absorção linear α de um semiconductor estão relacionados através da já bem conhecida equação [100]:

$$\alpha h\nu = C_1 (h\nu - E_g)^n \quad (12)$$

em que $h\nu$ é a energia do fóton, C_1 é a constante de proporcionalidade, n pode ser 2, 3, 1/2, e 3/2 para transições indiretas permitidas, indiretas proibidas, diretas permitidas, e direta proibida, respectivamente [101]. O valor de n para uma transição específica pode ser determinada pelo melhor ajuste linear na menor região de absorção [103,104].

Quando o material espalha de maneira perfeitamente difusa, K se torna igual a 2α , neste caso, considerando S como uma constante com respeito ao comprimento de onda, e usando a função da equação (12) obtemos a expressão:

$$[F(R_{\infty})h\nu]^{1/n} = C_2 (h\nu - E_g) \quad (13)$$

Portanto, obtemos $F(R_{\infty})$ da equação (11) e plotamos $[F(R_{\infty})h\nu]^{1/n}$ contra $h\nu$, e o valor de E_g de uma amostra em pó pode ser facilmente extraído.

2.2.4 Caracterização por Espectroscopia de Fotoluminescência

A Espectroscopia de Fotoluminescência é uma técnica útil para análise de propriedades optoeletrônicas de semicondutores. A técnica é muito eficiente, e amplamente utilizada por não ser destrutível e amplamente utilizada por requerer mínima manipulação das amostras. Além disso, pode ser usada para fornecer informações detalhadas sobre o estado eletrônico do material, envolvidos em processos óticos intrínsecos, e em grande variedade de defeitos que tipicamente estão presentes em semicondutores.

A fotoluminescência pode ser definida como a emissão espontânea de luz de um material sob excitação ótica [104]. Isto é feito por meio de absorção de luz infravermelha, visível ou ultravioleta [105] que é dirigida para a amostra. Parte dessa luz é absorvida e outra parte é transmitida para o material na forma de excesso de energia em um processo chamado fotoexcitação. Uma das maneiras pela qual o excesso de energia pode ser dissipado pela amostra é através da emissão de luz, ou fotoluminescência.

Um típico experimento de fotoluminescência em semicondutores está esquematizado na Figura 7. A amostra é excitada do estado fundamental, descrito pela BV completamente cheia e BC totalmente vazia. Este processo cria pares elétron-buraco devido a uma transferência de elétrons da BV para a BC (Figura 7a). Em seguida, a distribuição de elétrons e buracos, fora do equilíbrio, tende a relaxar de volta ao estado fundamental. A relaxação intra-banda inicial, mostrada na (Figura 7b), é causada pela energia transferida para rede cristalina, i.e., uma excitação das vibrações da rede na forma de fônons [105]. Finalmente, os pares elétron-buraco recombinam e emitem luz (Figura 7c). Neste processo a energia da luz emitida (fotoluminescência – PL, sigla em inglês) está relacionada com a diferença entre os dois estados de energia do elétron, a transição entre o estado excitado e o fundamental. A intensidade deste sinal é coletada em função da frequência de emissão (ν) e o espectro de *PL* é obtido.



Figura 7: Esquema de (a) excitação, (b) relaxação intra-banda e (c) processo de recombinação/luminescência em semicondutor. Figuras adaptadas da referência [105].

O espectro de emissão não apenas contém informações sobre transições entre BC e BV (*gap*) mas também emissões provenientes de estados excitônicos devido a defeitos ou impurezas [105] podem ser detectadas.

A seguir apresentamos fotografias (Figura 8a) e um esquema do aparato experimental (Figura 9) utilizado nos experimentos de fotoluminescência realizados neste estudo. A Figura 8b, mostra o porta amostra usado no experimento e as amostras em forma de pastilhas.

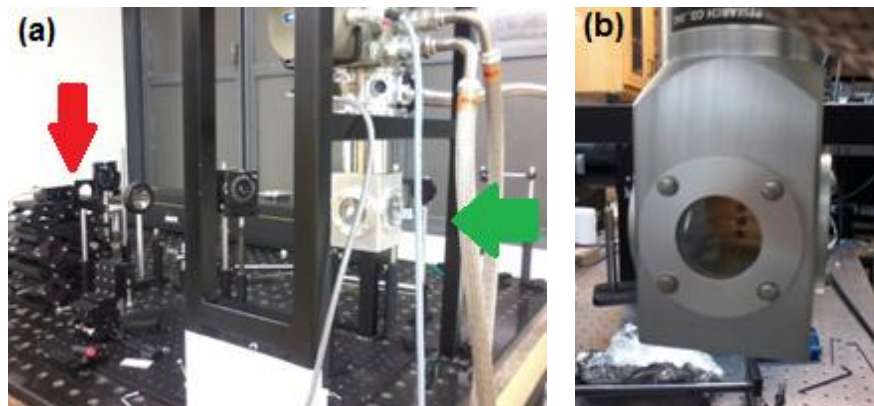


Figura 8: Fotografias do aparato experimental usado nos experimentos de fotoluminescência em (a) a seta vermelha indica o detector utilizado e a seta verde indica a posição do porta amostras acoplado ao sistema de resfriamento; em (b) o porta amostras é mostrado em destaque.

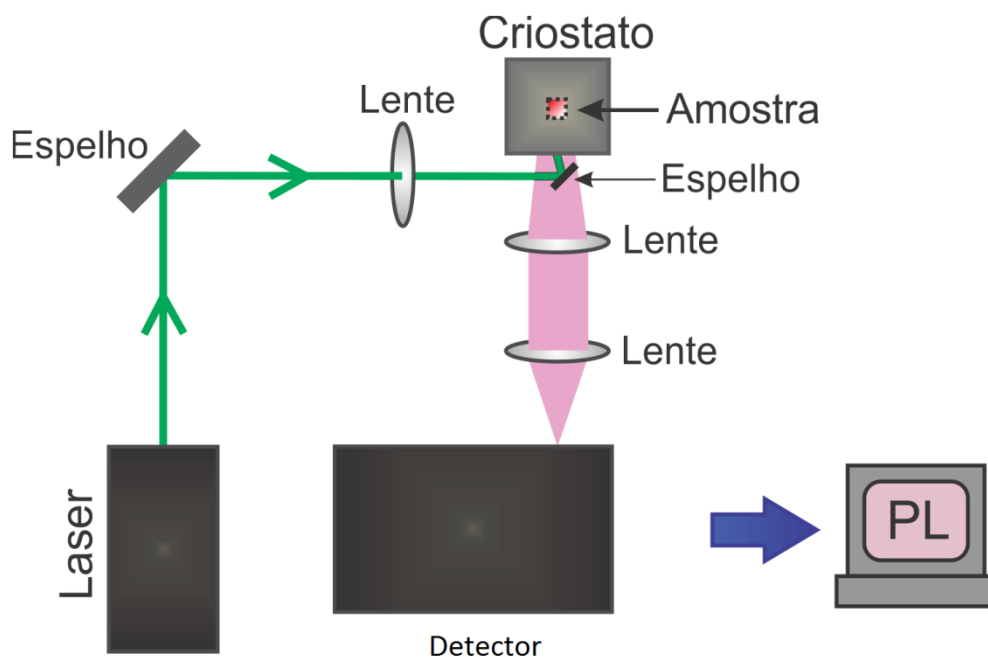


Figura 9: Esquema do aparato experimental utilizado nos experimentos de fotoluminescência. O laser é direcionado para a amostra com o uso de espelhos e lentes. A luz emitida pela amostra excitada é coletada por um detector, a Intensidade do sinal é mostrada na tela de um computador em função do comprimento de onda de emissão.

2.2.5 Magnetometria

Para estudar as propriedades magnéticas das amostras de V_2O_5 , Co_3O_4 e CoV_2O_6 usamos um magnetômetro SQUID-VSM (MPMS®3 - Quantum Design), Figura 10a. Foram realizadas medidas de magnetização em função do campo aplicado (H), entre -70kOe e 70kOe, e temperatura (T), no intervalo de 1,8K-300K. Também foram realizadas medidas de suscetibilidade AC no mesmo intervalo de temperatura e com frequências de excitação variadas para estudar possíveis processos de relaxação.

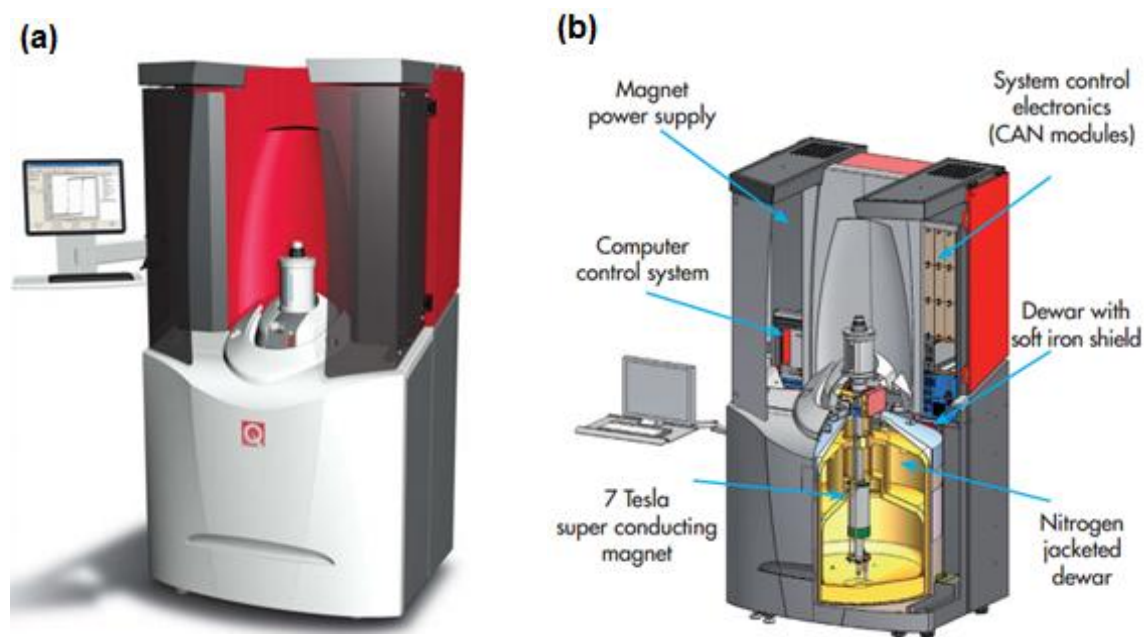


Figura 10: Esquemática do magnetômetro utilizados nas medidas, em (a) MPMS SQUID-VSM; em (b) visão interna do magnetômetro. Figuras retiradas da referência [106].

Os magnetômetros SQUID são os mais sensíveis dispositivos de medida de magnetização, sob ou não ação de campos magnéticos, que temos disponíveis atualmente. A medida é feita pelo movimento da amostra através de bobinas supercondutoras de detecção (Figura 11b) que estão fora da câmara que aloja a amostra, mas no centro do magneto. Conforme a amostra é movimentada dentro das bobinas seu momento magnético induz uma corrente elétrica nas bobinas de detecção, qualquer mudança no fluxo magnético nestas bobinas produz uma mudança na corrente persistente no circuito de detecção, que é proporcional à mudança no fluxo magnético. A variação da corrente nas bobinas de detecção produz variações na voltagem de saída do magnetômetro que é proporcional ao momento magnético da amostra (μ) [106].

A bobina de detecção é uma única peça de fio supercondutor enrolada em um conjunto de três bobinas configuradas como um gradiômetro de segunda ordem (segunda derivada), como mostra a Figura 11a.

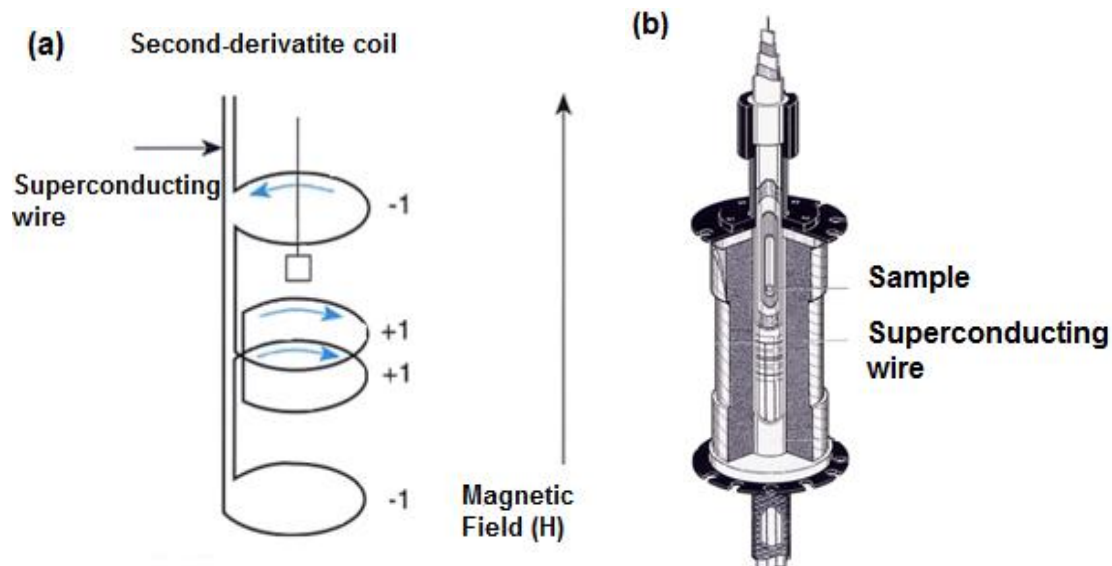


Figura 11: Em (a) apresentamos a configuração e em (b) a localização da bobina supercondutora de detecção de um magnetômetro SQUID.

Em nossos experimentos, estudamos amostras na forma de pó. O porta amostras utilizado em nossas medidas é apresentado na Figura 12.



Figura 12: Amostra em forma de pó posicionada em porta amostras de latão utilizado em magnetômetro SQUID.

2.2.5.1 Breve introdução a magnetometria AC e DC

Em medidas magnéticas DC a amostra é magnetizada por campo magnético constante e seu momento magnético é medido, produzindo uma curva de magnetização DC, $M(H)$.

No equipamento SQUID-VSM o momento é medido por indução, a amostra é movida em relação ao conjunto de bobinas por vibração ou extração. Na medida por vibração faz-se a amostra vibrar à frequência (ω) o que induz uma voltagem alternada na bobina de detecção que é convertida em momento magnético. No magnetômetro SQUID, o campo magnético é aplicado na direção longitudinal à de vibração da amostra. Na medida feita por extração a amostra é excursionada através das bobinas de detecção e o fluxo induzido é integrado e convertido em momento magnético. A medida é feita com deslocamento da amostra permite eliminar contribuições oriundas que não da amostra e proporciona grande aumento da sensibilidade [107].

Enquanto nas medidas DC o momento da amostra é constante durante o tempo de medida, em medidas AC, um campo magnético AC é aplicado, gerando um momento magnético AC resultante na amostra que é dependente do tempo, fornecendo informação sobre a dinâmica de magnetização.

Para entender o que é medido na magnetometria AC, consideremos frequências muito baixas, nas quais a medida é mais similar à magnetometria DC. Neste caso, o momento magnético da amostra segue a curva $M(H)$ que seria medida em um experimento DC. Enquanto o campo de excitação AC é pequeno, o momento AC induzido é:

$$M_{AC} = \frac{dM}{dH} H_{AC} \sin(\omega t) \quad (14)$$

em que H_{AC} é a amplitude do campo de excitação AC, ω é sua frequência, e $\chi = \frac{dM}{dH}$ é a inclinação da curva $M(H)$, chamada suscetibilidade. A suscetibilidade é a quantidade de interesse em magnetometria AC.

Conforme o campo DC aplicado muda, diferentes partes da curva $M(H)$ são acessadas, dando um valor diferente de suscetibilidade. Uma vantagem das medidas AC é que estas são muito sensíveis a pequenas mudanças na derivada dM/dH , o que faz com que pequenos desvios possam ser detectados mesmo quando o momento absoluto é grande.

Em frequências mais altas que as consideradas acima, o momento AC da amostra não acompanha a curva de magnetização DC devido a efeitos dinâmicos na amostra. Por esta razão, a suscetibilidade AC é conhecida como suscetibilidade dinâmica. No caso de frequências maiores, a magnetização da amostra pode estar atrasada com relação ao campo de excitação. Isso ocorre quando a frequência da fonte de excitação, neste caso o campo magnético, é maior do que a frequência natural de oscilação do sistema que está sendo excitado. Este atraso, ou diferença de fase, é detectado pelo magnetômetro e é útil no estudo dos processos dinâmicos.

A suscetibilidade magnética AC tem duas componentes: sua magnitude, χ , e a diferença de fase, ϕ (relativa ao campo de excitação). Pode-se pensar também que a suscetibilidade AC apresenta uma componente em fase, ou real, χ' , e uma fora de fase, ou imaginária χ'' . As duas representações são apresentadas a seguir:

$$\chi' = \chi \cos(\phi) \quad \chi'' = \chi \sin(\phi) \quad (15)$$

$$\chi = \sqrt{\chi'^2 + \chi''^2} \quad \phi = \arctan\left(\frac{\chi''}{\chi'}\right) \quad (16)$$

No limite de baixas frequências em que a medida AC é mais similar à DC, a componente real χ' é apenas a inclinação da curva $M(H)$. Já a componente imaginária, χ'' , indica processos dissipativos na amostra. Em amostras condutivas, a dissipação é devido a correntes de Foucault. Processos de relaxação e irreversibilidade em *spin-glasses* dão origem a valores de χ'' diferentes de zero. Em ferromagnetos, χ'' diferente de zero podem indicar movimento de paredes de domínio devido a momentos permanentes.

χ' e χ'' também são muito sensíveis a mudanças de fase termodinâmicas e são geralmente usadas para medir temperaturas de transição.

A magnetometria AC permite a investigação de todos estes fenômenos através das medidas mais típicas que são: χ' versus T, χ' versus frequência de excitação, χ' versus campo DC, χ versus amplitude do campo de excitação AC, e medidas harmônicas. Algumas dessas medidas foram aplicadas ao estudo dos sistemas apresentados nesta tese.

Capítulo 3

Pentóxido de vanádio (V_2O_5)

3.1 Introdução

Os óxidos de metais de transição têm amplo leque de aplicações. Dentre todos estes óxidos, o pentóxido de vanádio (V_2O_5 -Figura 13) se destaca por apresentar alta anisotropia elétrica e ótica devido a sua estrutura ortorrômbica [55]. Dentre as importantes aplicações deste óxido destacam-se as em dispositivos óticos e eletrônicos como baterias de lítio, sensores químicos e material para janela de células solares [108–110].

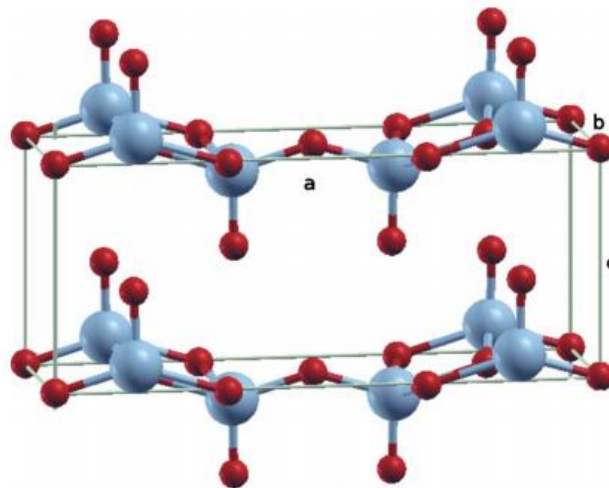


Figura 13: Representação da estrutura cristalina de V_2O_5 . Os átomos de V estão representados pelas esferas maiores, azuis, e os átomos de O estão representados pelas esferas menores, vermelhas. Os eixos a, b e c também definem a estrutura ortorrômbica da célula unitária. Figura retirada da referência[111].

As propriedades estruturais, eletrônicas e óticas do V_2O_5 foram investigadas para uma grande variedade de morfologias, dentre elas, policristais [112], nanofios[113], nanobastões [114],

nanotubos [115] e filmes finos [116–118]. Apesar da quantidade de trabalhos sobre este óxido, poucos abordaram suas propriedades magnéticas.

Na literatura encontram-se previsões teóricas que descrevem o V_2O_5 como um material diamagnético, embora não tenhamos encontrado nenhum trabalho que apresente as medidas magnéticas que comprovem este comportamento [119]. Estas previsões são baseadas em trabalhos como o publicado por Zimmermann et al. [120] em que se observou, em monocristais de V_2O_5 , usando a técnica de XPS (*X-ray Photoemission Spectroscopy*), que os átomos de vanádio não apresentam elétrons desemparelhados em sua última camada ($3d^0$) como mostra a Figura 14. Em outras palavras, V_2O_5 não exibe momentos magnéticos intrínsecos e se apresenta como um material diamagnético.

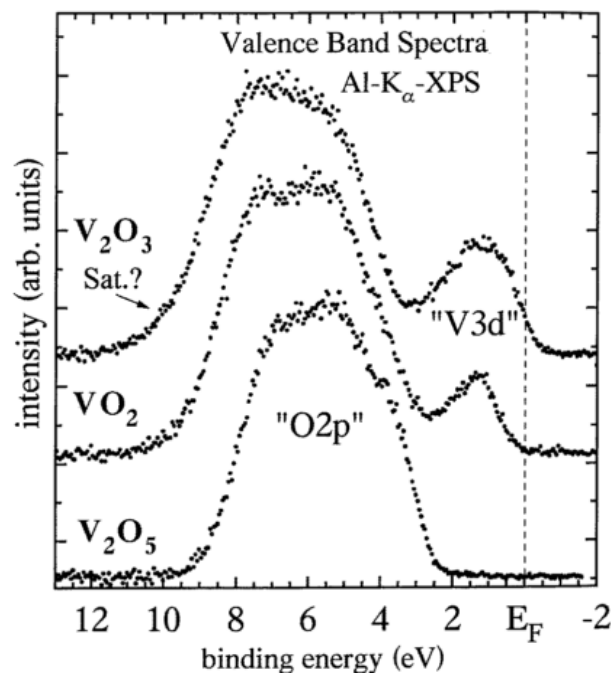


Figura 14: Espectros de XPS normalizados para amostras de V_2O_3 , VO_2 , e V_2O_5 , em temperatura ambiente. Observa-se que não existem elétrons no orbital 3d para o V_2O_5 . Figura retirada da referência [121].

Analisando a estrutura eletrônica de V_2O_5 Zimmermann et al. [120] também calcularam um forte acoplamento entre os orbitais ligantes de V-3d e O-2p, isto poderia levar a uma hibridização, permitindo uma nova distribuição dos spins e conseqüentemente uma fase magnética ordenada.

Xiao et al. [122], usando *Spin Density Functional Theory*, calcularam que mudanças na estrutura atômica e eletrônica, assim como nas propriedades magnéticas de V_2O_5 podem ser induzidas pela deficiência de oxigênio na estrutura, representada por V_2O_{5-x} . Os autores observaram que quanto mais alta a densidade de vacâncias, maior é a distorção local ao redor dos átomos de vanádio próximos às vacâncias de oxigênio. Para $x < 0,25$ a estrutura calculada foi muito similar para a observada em V_2O_5 (ortorrômbico), entretanto, para $x \sim 0,5$, segundo os autores, a estrutura cristalina mudaria de ortorrômbica para monoclinica. Os autores também prevêem que para $x < \sim 0,13$ e $0,19 < x < \sim 0,45$ o sistema apresentaria um estado ferromagnético resultante do mecanismo de Stoner [123] e um estado antiferromagnético para $0,45 \leq x \leq 0,5$ mediado por vacâncias de oxigênio [124].

Em um artigo recente Cezar et al. [125] apresentaram evidências experimentais da formação de momentos magnéticos para este óxido ao mostrar que filmes finos de V_2O_5 apresentam fase ferromagnética em temperatura ambiente devido à vacâncias de oxigênio na estrutura. A formação de fase magnética mediada por vacâncias de oxigênio também foi prevista para NaV_2O_5 [126]. Neste sistema, os átomos de vanádio apresentam o mesmo estado de oxidação observado no sistema V_2O_5 .

As propriedades óticas do V_2O_5 são frequentemente relatadas na literatura. Entretanto, poucos estudos experimentais sobre o comportamento de seu *band gap* em função da temperatura foram publicados [127]. Em temperatura ambiente, o *band gap* de V_2O_5 foi medido como estando entre 2.2-2.4 eV [27–29].

Abazari et al. [131] observaram duas bandas de emissão em nanopartículas esféricas de V_2O_5 a 300K. A primeira está relacionada a uma banda de absorção em 460 nm (~ 2.69 eV), com um deslocamento para o azul em comparação com a emissão observada em V_2O_5 *bulk* (2.2 eV). Essa emissão é atribuída a transições dos elétrons entre a banda de valência (O-2p) e a banda de condução (V-3d). A segunda banda de emissão foi observada em aproximadamente 593nm (~ 2.09 eV) e é causada por defeitos na superfície, assim como vacâncias de oxigênio [132].

Kang et al. [127] detectaram, por medidas de transmitância, que filmes de V_2O_5 apresentam transições diretas e indiretas. Os valores da energia do *band gap* encontrados pelos autores foram de 2.26 eV e 2.16 eV, para transição indireta e 2.67 eV e 2.64 eV, para transição direta, em 20K e 300K, respectivamente. Além disso, os autores também enfatizam que deslocamentos nos picos com a diminuição da temperatura (de 300 K para 10 K), podem ser devido a uma redução nas emissões causada por defeitos cristalinos como vacâncias e desordens.

Com base em trabalhos em que as propriedades óticas de V_2O_5 foram estudadas teórica e experimentalmente, mostrando que a ausência de átomos de oxigênio na rede poderia influenciar fortemente as propriedades magnéticas desse óxido, sintetizamos este material pelo método Pechini e avaliamos suas propriedades magnéticas e óticas por medidas de magnetização e fotoemissão no intervalo de 5K-300K.

3.1.1 Condições de síntese

O primeiro passo para produção das amostras de V_2O_5 pelo método Pechini foi avaliar as condições de solubilidade de alguns sais de vanádio (M). Dois sais comerciais foram escolhidos: V_2O_5 (pureza $\geq 99\%$ Sigma-Aldrich) e NH_4VO_3 (P. A. Merck). A solubilidade dos sais foi testada em solução de HNO_3 0,1M. A solução foi adicionada ao sal e mantida em banho-maria a $40^\circ C$. Embora o pH da solução tenha sido variado de 5 a 1 nossos testes mostraram que nem V_2O_5 nem NH_4VO_3 são solúveis nessas condições.

Em seguida, testamos a solubilidade dos sais em etileno glicol (EG - P.A. Mallinckrodt) que é comumente empregado como solvente em técnicas sol-gel. A solubilidade foi analisada em quatro diferentes proporções entre os reagentes (M:EG) : 1:4, 1:8, 1:12, 1:48 e 1:64 sendo confirmada para duas delas, 1:48 e 1:64.

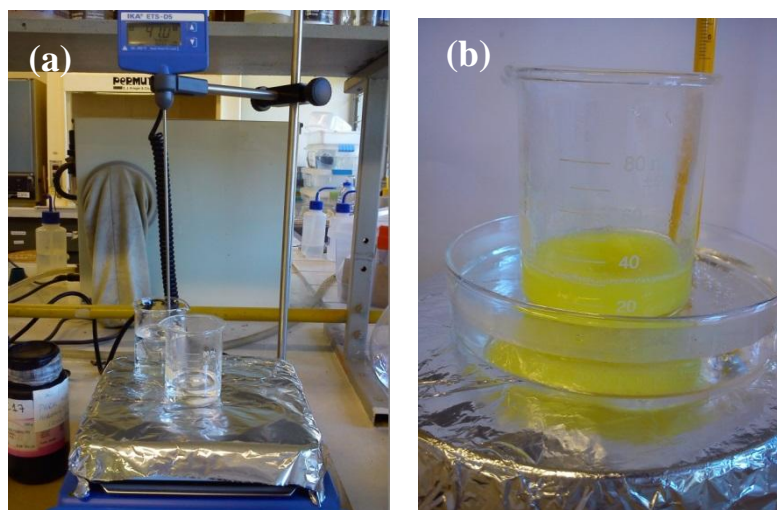
De acordo com Rosario et al. [133], a melhor razão entre ácido cítrico (AC - P.A. Synth) e etileno glicol é 1:4 para obtenção de TiO_2 na fase rutilo. Baseando-nos neste trabalho optamos pela seguinte proporção entre os reagentes em nosso experimento (M:AC:EG) : 1:16:64, como primeira tentativa.

O procedimento de síntese constituiu em adicionar o sal de vanádio ao EG e manter o sistema em constante agitação e aquecimento a $70^\circ C$ até a completa solubilização do sal de vanádio em EG (Figura 15b). Em seguida, ácido cítrico foi adicionado à solução mantida em temperatura e agitação constante (Figura 15c), até que todos os componentes estivessem completamente diluídos. A resina obtida (Figura 15d) foi então polimerizada a $110^\circ C$ por 1 hora. O pó foi calcinado por 2 horas a $300^\circ C$ e mais uma etapa de queima foi realizada: a $700^\circ C$ (1 hora), ou $600^\circ C$ (1 hora), ou $500^\circ C$ (1 hora) ou $550^\circ C$ (2 horas ou 4 horas). A Tabela 1, resume as condições de calcinação de todas as amostras produzidas.

Tabela1: Condições de síntese das amostras de V_2O_5 : temperatura de polimerização, de calcinação intermediária e final e tempo de calcinação.

Amostras	Temperatura de polimerização (T1)	Temperatura intermediária de calcinação (T2) (2h)	Temperatura de calcinação (T3)	Tempo de calcinação
1	110°C	300°C	700°C	1 hora
2	110°C	300°C	600°C	1 hora
3	110°C	300°C	500°C	1 hora
4	110°C	300°C	550°C	2 horas
5	110°C	300°C	550°C	4 horas

As imagens a seguir (Figura 15) mostram os diferentes estágios do processo de síntese e na próxima sessão, apresentamos a caracterização das propriedades físicas das amostras.



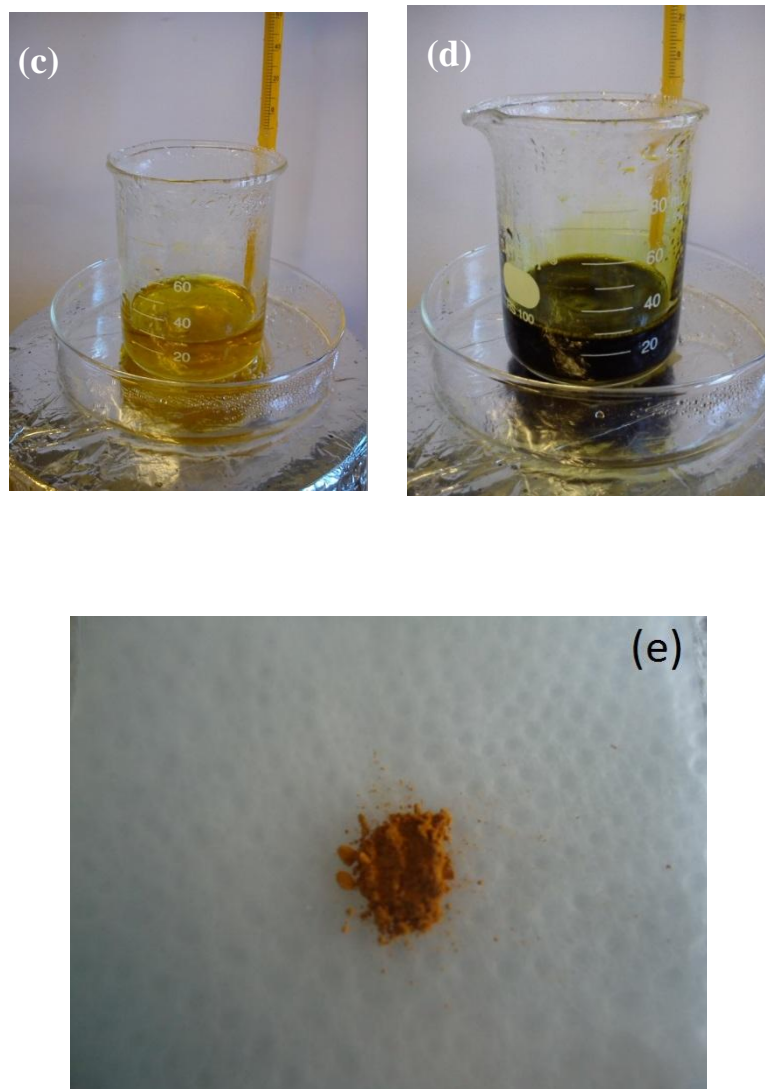


Figura 15: Imagens das etapas de síntese das amostras de V_2O_5 . Nas figuras mostramos a presença de: (a) EG; (b) EG + NH_4VO_3 ; (c) EG + NH_4VO_3 depois da total dissolução; (d) EG + NH_4VO_3 + AC; (e) pó de V_2O_5 após processo de calcinação.

3.2 Resultados e discussão

Nesta seção, apresentamos os resultados da caracterização estrutural, ótica e magnética das amostras de V_2O_5 obtidas depois de diferentes temperaturas de calcinação: 700°C (1 hora), ou 600°C (1 hora), ou 500°C (1 hora) ou 550°C (2 horas ou 4 horas).

3.2.1 Caracterização estrutural

Quando investigamos as propriedades físicas de nanomateriais é fundamental ter bom conhecimento das condições de síntese e a consequente estrutura, morfologia e distribuição de tamanhos de partículas obtidas nesse processo.

Neste trabalho, desejávamos uma amostra policristalina de V_2O_5 . Com este intuito analisamos as amostras produzidas por duas técnicas iniciais, Difração de raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

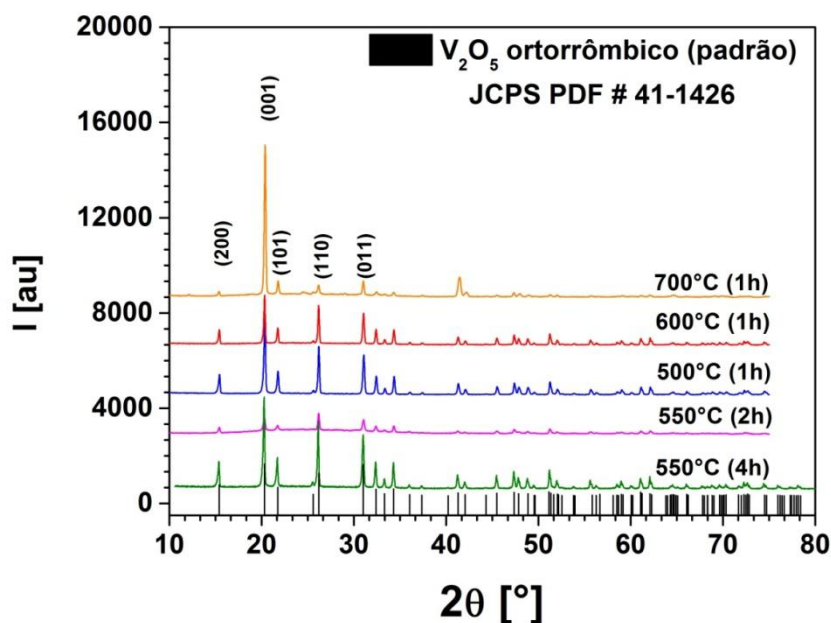


Figura 16: Gráfico de Intensidade (I) versus 2θ dos dados da medida de difração de raios-X para amostras de V_2O_5 calcinadas a 700°C, 600°C, 550°C e 500°C por diferentes períodos, como indicado na figura. As barras pretas indicam a posição do picos de difração do padrão de V_2O_5 utilizado para comparação.

A Figura 16 apresenta os dados de DRX para todas as amostras produzidas. As amostras calcinadas a 500°C e 600°C apresentaram picos de menor intensidade se comparadas às amostras calcinadas a 550°C por 2 e 4 horas. Além disso, a amostra calcinada a 550°C (2h) apresenta uma “banda amorfa” entre 18° e 35°, também presente na amostra calcinada a 700°C que possui orientação preferencial (001) caracterizada por uma diferença considerável entre as intensidades deste pico e os outros. Este tipo de orientação preferencial e presença de fases amorfas não são interessantes para nosso estudo. Além disso, nas imagens de MEV apresentadas na Figura 17, vemos claramente a formação de um aglomerado na amostra calcinada a 700°C.

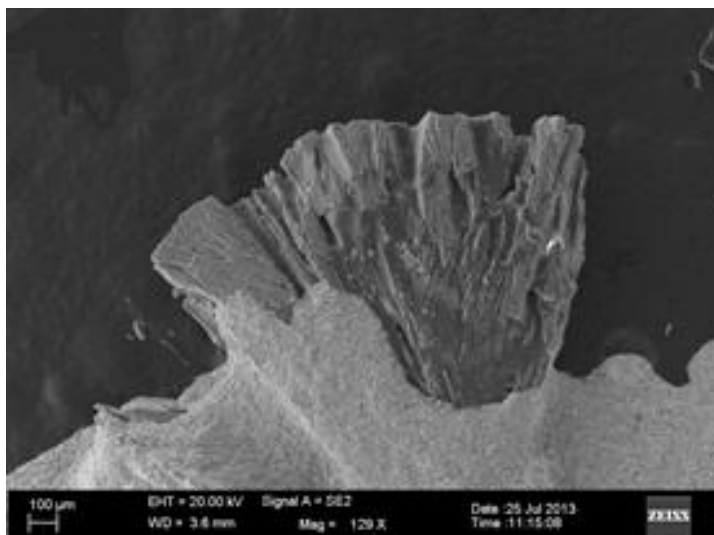


Figura 17: Em (a) fotografia da amostra de V₂O₅ calcinada a 700°C e em (b) a imagem de MEV com magnificação de 129 vezes e escala de 100µm para a mesma amostra.

Na Figura 18 apresentamos as imagens de MEV da amostra calcinada a 550°C por 4 horas. Podemos observar que a amostra apresenta a estrutura lamelar esperada para o V₂O₅ [35–37] e que agregados não foram formados.

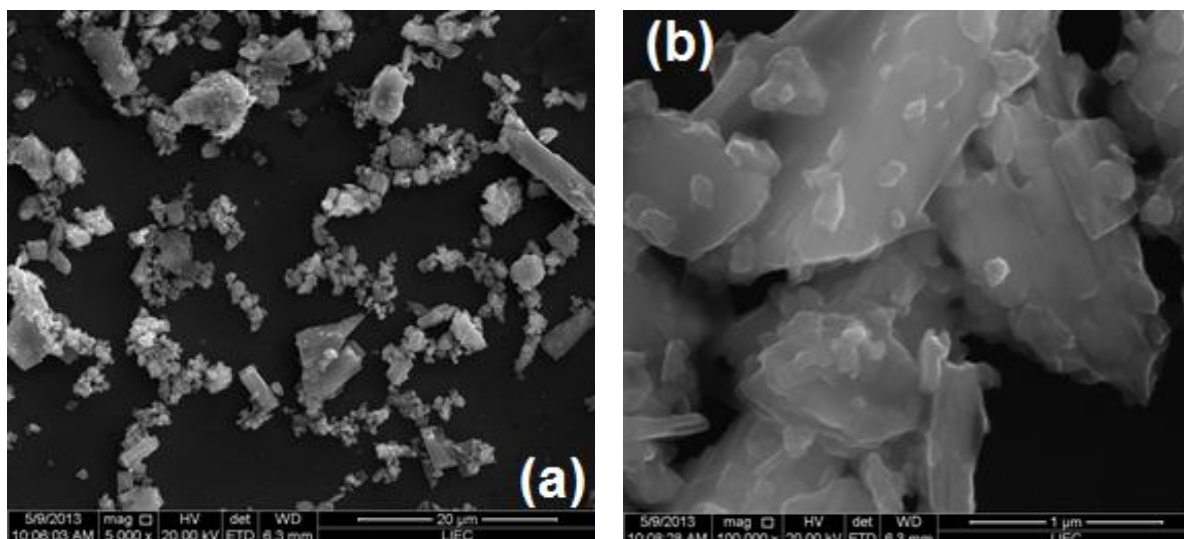


Figura 18: Imagens de MEV para amostra de V_2O_5 calcinada a $550^\circ C$ durante 4 horas em (a) a magnificação é de 5.000 vezes, escala de $20\mu m$ e em (b) a magnificação é de 100.000 vezes, escala de $1\mu m$.

Com base nos dados de DRX e nas imagens de MEV concluímos que a amostra calcinada a $550^\circ C$ durante 4 horas apresenta maior cristalinidade se comparada com as outras e decidimos, portanto, investir nossos esforços no estudo desta amostra.

Aplicamos o refinamento Rietveld no dado de DRX desta amostra com a intenção de obter informações mais detalhadas sobre a fase obtida. Além disso, a técnica foi útil para confirmar a presença ou ausência de fases espúrias em nosso sistema.

Nesta análise, os dados de difração do pó foram comparados com a fase ortorrômbica de V_2O_5 (ICSD Code: 60767 / JCPDS PDF # 41-1426). Os resultados confirmam a presença exclusiva da fase **ortorrômbica de V_2O_5** pertencente ao grupo espacial **Pmmn** com os seguintes parâmetros de rede: $a=11.514(0)$ Å, $b=3.565(2)$ Å, $c=4.374(7)$ Å, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ que estão em concordância com os apresentados pelo padrão utilizado para comparação ($a=11.512(3)$, $b=3.564(1)$, $c=4.368(1)$ e $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$).

Os fatores de qualidade do método Rietveld mostraram conformidade entre os dados experimentais e as curvas ajustadas: $R_{wp}=0.106$ e $\chi^2=1.39$. Isto pode ser confirmado pela pequena diferença entre Y_{Obs} (perfil observado) e Y_{Cal} (perfil calculado) mostrado na Figura 19.

O tamanho médio de cristalito foi estimado pelo método de Rietveld como sendo 38nm.

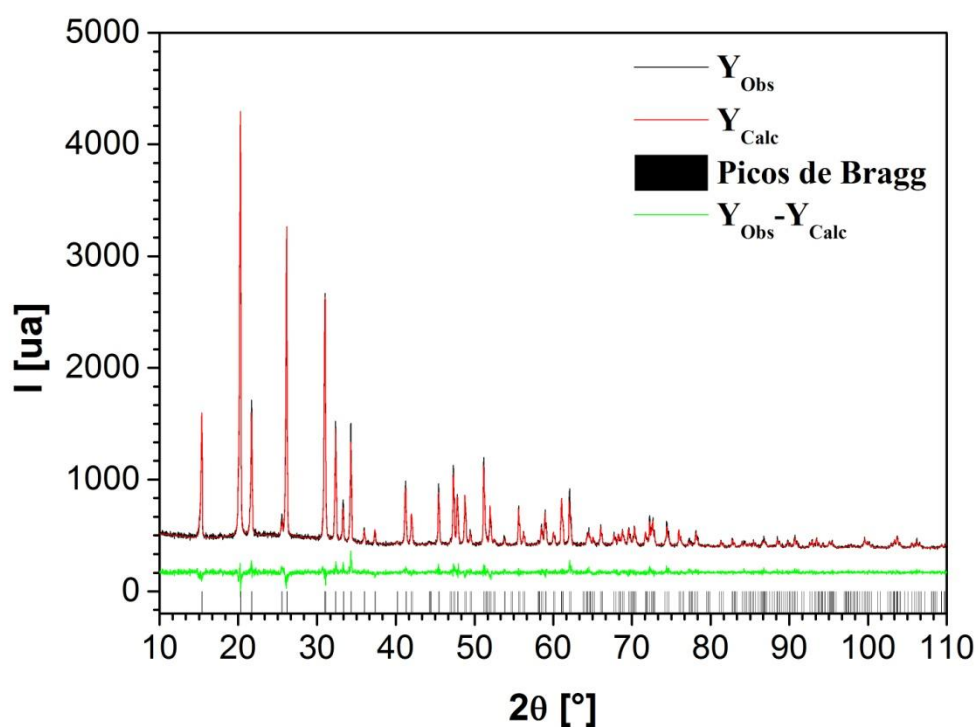


Figura 19: Concordância entre o padrão de difração de raios-X e o ajuste do refinamento Rietveld para amostra de V_2O_5 calcinada a $550^\circ C$ (4h). A curva preta representa o dado de difração de raios-X (Y_{Obs}), a vermelha indica a curva ajustada (Y_{Calc}), a curva verde representa a diferença entre Y_{Calc} e Y_{Obs} e as barras pretas indicam a posição de 2θ para a amostra padrão de V_2O_5 usada na comparação.

3.2.2 Propriedades óticas e fotoluminescentes

Para determinar o valor da energia do *band gap*, em temperatura ambiente, para a amostra escolhida ($550^\circ C$ - 4h), coletamos o espectro de Refletância Difusa no intervalo de comprimento de onda de 200 a 800nm. A Figura 20a mostra a medida de refletância como função do comprimento de onda de excitação. Observa-se que a reflexão aumenta com a diminuição do comprimento de onda. Na Figura 20b o mesmo espectro é mostrado, mas em função da energia. Uma queda abrupta na valor curva de refletância, em um dado comprimento de onda/energia, indica a presença de um *band gap* ótico para a amostra.

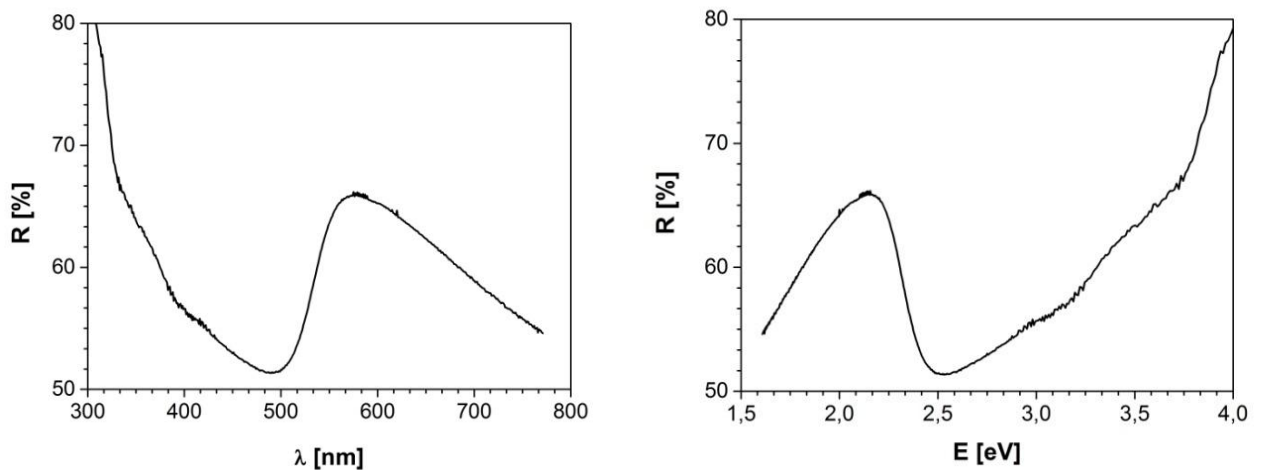


Figura 20: Espectro de refletância a 300K para amostra de V_2O_5 calcinada a 550°C por 4 horas, em (a) apresentamos a medida de refletância ($R\%$) em função do comprimento de onda (λ) e em (b) o mesmo espectro em função da energia (E).

Muitos métodos foram desenvolvidos e aplicados para o cálculo do valor de E_g para semicondutores e sólidos amorfos usando espectros de absorção ótica e de refletância difusa. No nosso caso, aplicamos a teoria Kubelka-Munk [98] para determinar o valor de E_g na amostra de V_2O_5 .

Como discutido na seção **Materiais e Métodos – Espectroscopia de Refletância Difusa**, equação (12), n pode assumir muitos valores, na transformação Kubelka-Munk, dependendo do tipo de transição que ocorre no material [137].

Na Figura 21 o espectro de refletância é apresentado após a transformação de Kubelka-Munk para a amostra de V_2O_5 . n (equação 12) foi escolhido como sendo 2, um valor típico para *band gap* indireto. De fato, dentre as varias possibilidades para o valor de n escolhemos $n=2$, característico de *band gap* indireto [138] por estar em concordância com o valor calculado teoricamente para monocristal de V_2O_5 [139].

O valor obtido para o *band gap* da amostra de V_2O_5 (Figura 21) foi de 2,2 eV, em temperatura ambiente, e está em concordância com os valores (2,3-2,4 eV) encontrados por outros autores [27–29]. Em geral, variações no valor da energia do *band gap* estão relacionadas com deficiências na estequiometria da amostra [116], como parece ser o caso de nossa amostra.

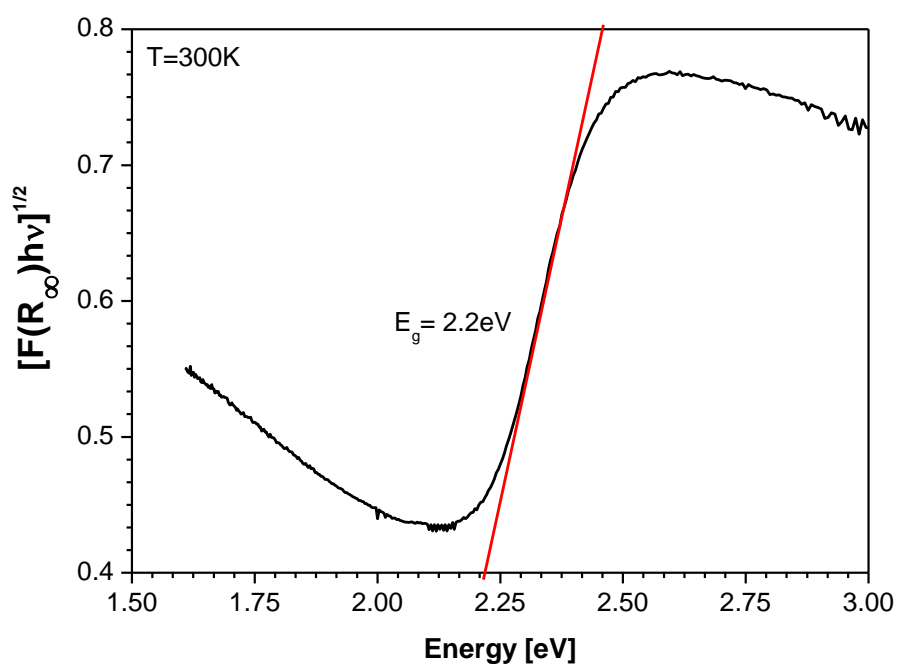


Figura 21: Espectro Kubelka-Munk obtido a partir do espectro de refletância difusa em função da energia, em temperatura ambiente, para amostra de V_2O_5 calcinada a 550°C por 4 horas. A linha vermelha que intercepta o eixo as abscissas indica o valor de band gap para esta amostra, 2,2eV.

Para explorar as propriedades fotoluminescentes da amostra de V_2O_5 , o pó obtido foi comprimido em uma pastilha de 5mm de diâmetro com a aplicação de 1GPa. Os espectros de emissão da amostra foram coletados no intervalo de 15K a 300K e são mostrados na Figura 22a.

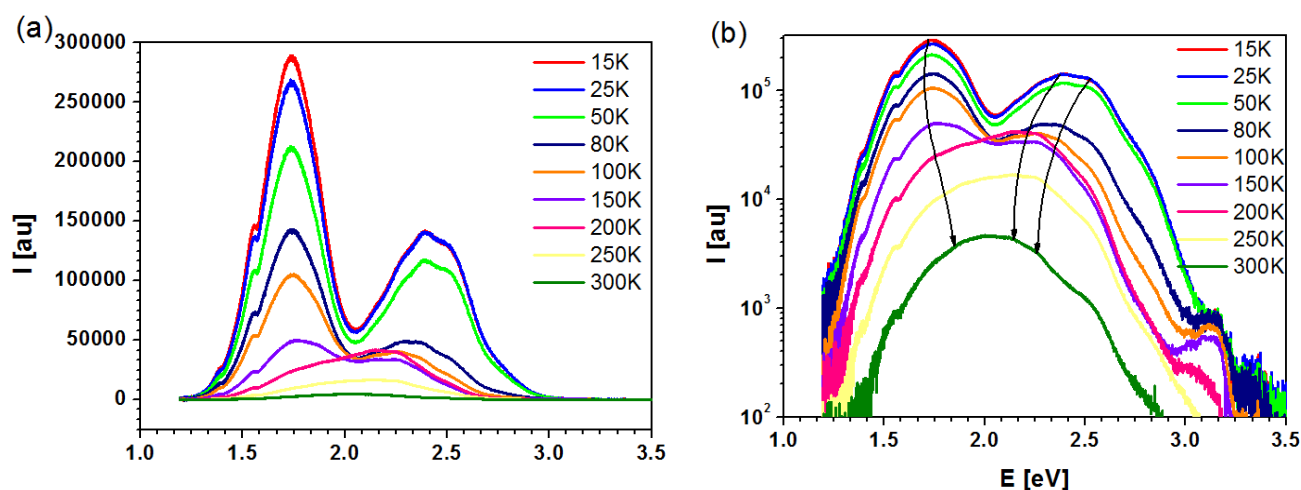


Figura 22: Em (a) gráfico da intensidade da PL (I) em função da energia (E), em (b) gráfico do logaritmo da intensidade da PL em função da energia, ambos para amostra de V_2O_5 calcinada a 550°C durante 4 horas. As setas em preto indicam a evolução da energia dos picos de emissão com o aumento da temperatura.

Duas bandas largas de emissão foram observadas em 15K: uma em menor energia, centrada em 1,76eV (~700nm) e outra mais larga em 2,4eV (~515nm). A intensidade relativa de ambas as bandas é muito sensível à temperatura, como ilustrado na Figura 22a.

A energia do *band gap* da amostra de V₂O₅ foi previamente relatada como sendo entre 2,15-2,65eV devido a *gaps* diretos e indiretos [127]. Os resultados em 300K mostram que há uma sobreposição de contribuições na primeira banda de emissão. Uma delas centrada em 2,2 eV (◆), está associada ao *band gap* indireto, como observado no experimento de refletância difusa, e a segunda, em energia mais alta (■) pode ser atribuída a *band gap* direto [127]. Quando a temperatura é aumentada de 15K para 300K, esta banda sofre um deslocamento para o vermelho como esperado para transições no *band gap* devido mudanças nas constantes de rede de semicondutores [140]. Além disso, atribuímos a largura desta banda a transições na banda de emissão do material.

Em contrapartida, a banda em menor energia pode ser atribuída a defeitos presentes na amostra, tais como vacâncias de oxigênio [20–22] que surgem durante o processo de calcinação. As vacâncias de oxigênio desempenham um importante papel nas propriedades óticas e magnéticas de óxidos semicondutores introduzindo níveis de energia localizados no interior do *band gap*. Como consequência, quando a energia de separação entre estes níveis localizados e a banda de condução (ou valência) está na ordem de grandeza da energia térmica, portadores de carga podem ser promovidos para a banda de condução (ou aprisionados na banda de valência) contribuindo para o aumento na condutividade elétrica. Nas emissões óticas, estes níveis podem também trabalhar como um novo canal de recombinações dando origem a emissões relacionadas às vacâncias ou recombinações doador-aceitador. Este é o caso observado em muitos sistemas de óxidos não estequiométricos como ZnO, SnO₂ e In₂O₃[23–25]. Com o aumento da temperatura a banda relacionada às vacâncias também tem um leve deslocamento para o azul comparado ao *gap* (Figura 22b).

É importante notar que a razão entre as intensidades das emissões das duas bandas muda a partir de 80K (Figura 22). Neste momento a emissão devido às vacâncias se torna mais intensa que a devido a recombinações no *gap*. Este comportamento se mantém até aproximadamente 200K. Isso significa que para elétrons na banda de condução é mais favorável relaxar para níveis relacionados às vacâncias que recombinar radiativamente por processo banda-banda. Acima de 200K, a intensidade da banda relacionada às vacâncias começa a decrescer drasticamente se comparada com a emissão no *gap*. Em temperatura ambiente, o espectro mostra a convolução das duas bandas.

Em resumo, após a caracterização ótica, concluímos que a amostra apresenta duas bandas de emissão, uma relacionada a defeitos, possivelmente vacâncias de oxigênio, e outra em energias mais altas relacionada a recombinações que acontecem no *gap*. Também observamos que entre 80K e 150K a banda de emissão devido a defeitos é mais intensa se comparada à emissão do *band gap*. A energia do *band gap*, em 300K, também foi determinada como sendo 2,15eV e do tipo indireto, para a amostra calcinada a 550°C por 4 horas.

3.2.3 Propriedades Magnéticas

Quando rotas químicas são usadas para síntese de óxidos, a probabilidade de presença de defeitos estruturais na amostra produzida é grande [80,81,83,144]. Levando isso em consideração, e sabendo que o V_2O_5 é relatado como sendo um material diamagnético na literatura, [121] nos motivamos a explorar as mudanças nas propriedades magnéticas deste material ocasionadas pelas vacâncias de oxigênio presentes na amostra como observado no espectro de PL (Figura 22).

A Figura 23 apresenta o gráfico da medida de suscetibilidade magnética em função da temperatura, para amostra de V_2O_5 , com campo aplicado de 10 Oe. Observam-se curvas do tipo Curie-Weiss, características de paramagnetismo e diferenças entre as curvas ZFC e FC na região entre 2K e 80K. Este resultado indica a existência de momentos localizados na amostra, que abaixo de 80K apresentam uma interação.

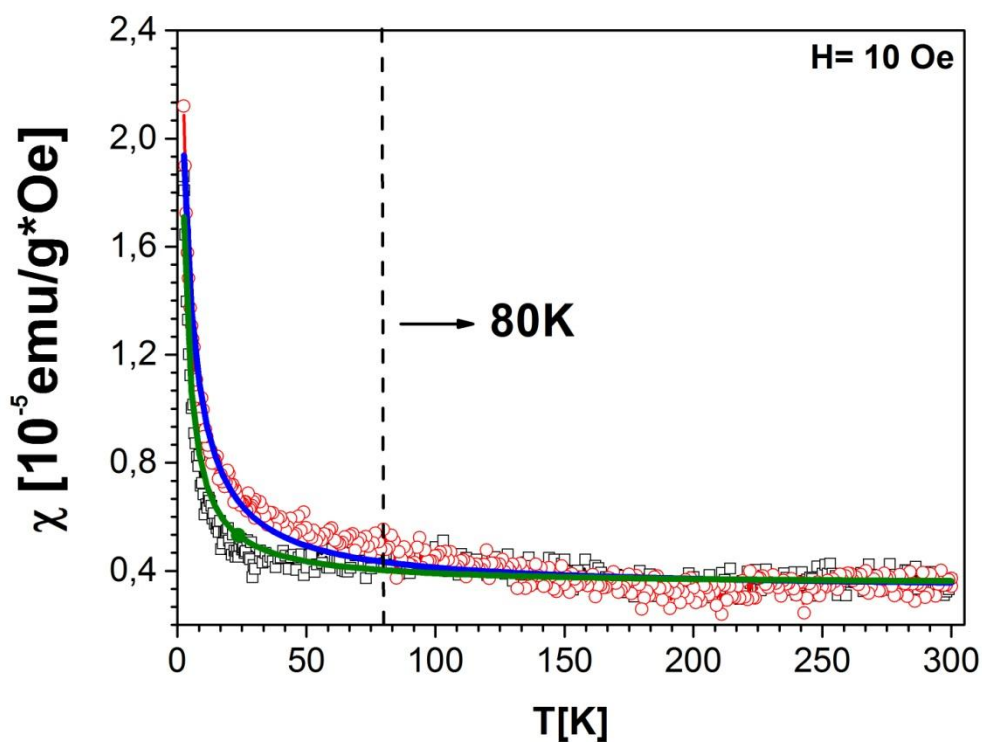


Figura 23: Gráfico da suscetibilidade magnética em função da temperatura com aplicação de campo magnético de 10 Oe. Amostra de V_2O_5 calcinada a 550°C (4h). Os quadrados pretos indicam a curva ZFC e os círculos vermelhos, a curva FC. As linhas verde e azul são o ajuste de Curie-Weiss, para as curvas ZFC e FC, respectivamente, utilizadas na subtração do paramagnetismo.

Na Figura 24, é apresentado o gráfico da suscetibilidade magnética em função da temperatura para a amostra de V_2O_5 , o campo magnético aplicado foi de 100 Oe, em que se observa comportamento paramagnético seguido de um pico largo em torno de 80K.

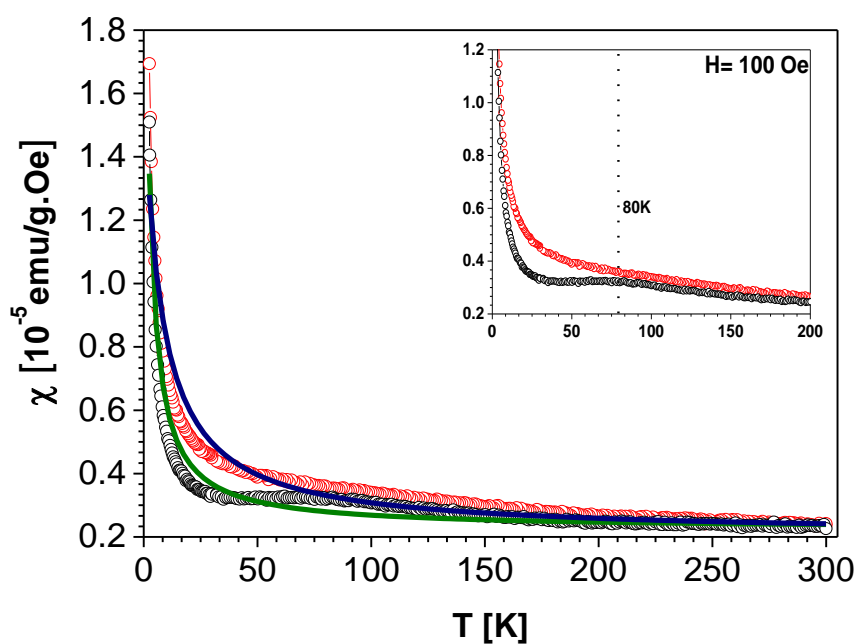


Figura 24: Gráfico da suscetibilidade magnética (M/H) em função da temperatura (T), em 100 Oe para amostra de V_2O_5 calcinada a 550°C por 4h. Os círculos pretos traçam a curva ZFC e os vermelhos a curva FC. O detalhe mostra a região que compreende o pico da transição antiferromagnética em 80K. As linhas verde e azul são o ajuste de Curie-Weiss, para as curvas ZFC e FC, respectivamente.

Para campos mais altos, acima de 1kOe, este pico não é mais observado como mostrado na Figura 25 sugerindo que o mesmo está associado a uma interação antiferromagnética fraca que suprimida quando um campo mais alto é aplicado.

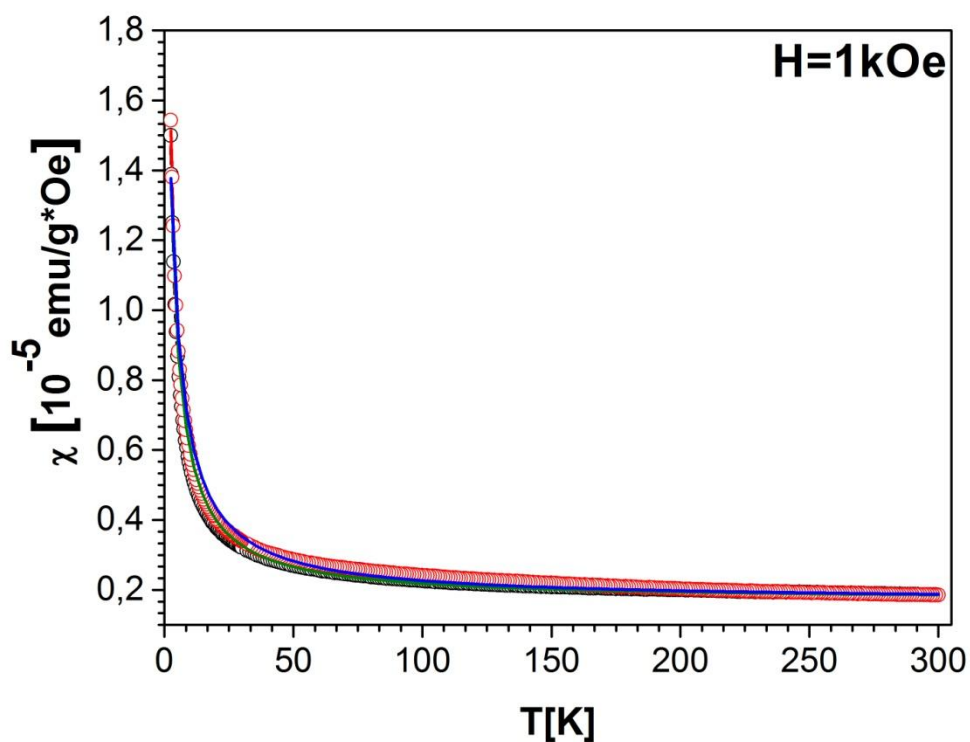


Figura 25: Gráfico da suscetibilidade magnética (M/H) em função da temperatura (T) com aplicação de campo magnético de 100 Oe. Amostra de V_2O_5 calcinada a 550°C (4h). Os círculos pretos indicam a curva ZFC e os vermelhos a curva FC. As linhas verde e azul são o ajuste de Curie-Weiss, para as curvas ZFC e FC, respectivamente.

Na Tabela 2, apresentamos os dados obtidos depois do ajuste de Curie-Weiss nas medidas de suscetibilidade em função da temperatura realizadas a 10 Oe, 100 Oe e 1kOe. A função usada foi $\chi = C/(T-\theta) + \chi_0$, em que C é a constante de Curie, T é a temperatura, θ determina o tipo de interação entre os momentos e χ_0 é uma constante adicional relacionada à magnetização que independe da temperatura.

Tabela 2: Valores obtidos depois do ajuste de Curie-Weiss aos dados de suscetibilidade magnética como função da temperatura, a 10 Oe, 100 Oe e 1kOe.

H [Oe]	Curva ZFC			Curva FC		
	C [emu.K/g.Oe]	Θ [K]	χ_0 [emu/g.Oe]	C [emu.K/g.Oe]	Θ [K]	χ_0 [emu/g.Oe]
10	4.5E-5	-0.8	3.5E-6	8.7E-5	-2.9	3.3E-6
100	4. E-5	-1.5	2.2E-6	4.9E-5	-0.8	2.3E-6
1k	5.0E-5	-1.6	1.7E-6	6.0E-5	-2.5	1.7E-6

Os dados obtidos com os ajustes indicam que existe uma interação antiferromagnética no sistema representada pelos valores negativos de θ obtidos. C está relacionada com o número de momentos magnéticos e percebe-se que tem a mesma ordem de grandeza (10^{-5} emuK/g.Oe) em todas as curvas para todo o intervalo de temperatura estudado. A constante χ_0 também não variou e se manteve em torno de 10^{-6} emuK/g.Oe e está relacionado à magnetização intrínseca do sistema, ou seja, não está relacionada diretamente aos momentos magnéticos devido aos defeitos.

Na Figura 26, apresentamos o gráfico da medida de magnetização em função do campo magnético aplicado no intervalo de 3 a 300K. O comportamento paramagnético aparece de forma predominante, uma vez que a contribuição antiferromagnética devido aos defeitos fica sobreposta ao restante da amostra, no qual os momentos magnéticos são fracamente interagentes. Não foi observado campo coercivo significativo a 3K.

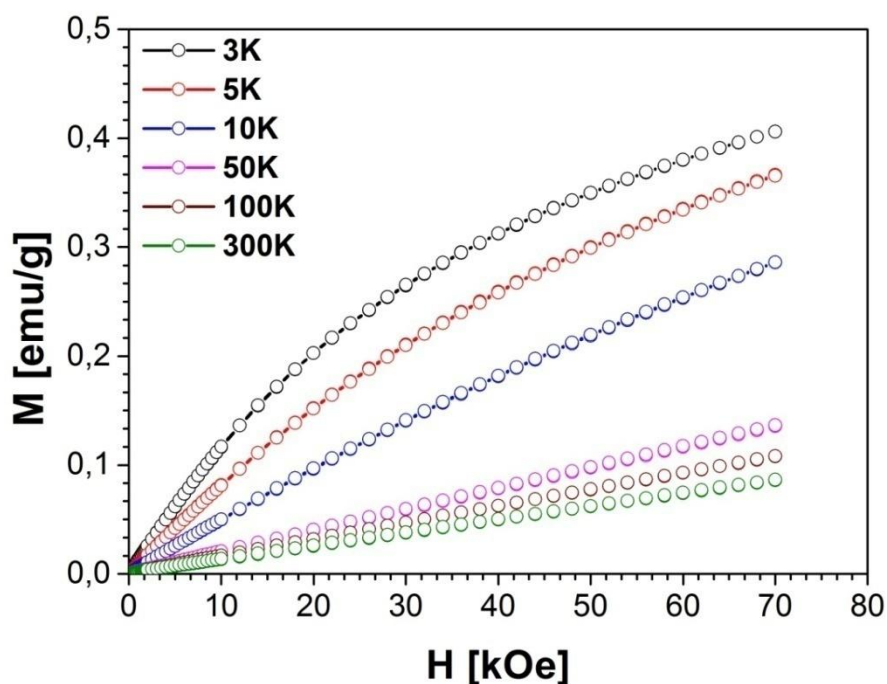


Figura 26: Gráfico da magnetização (M) em função do campo magnético aplicado (H) no intervalo de 3 a 300K para amostra de V_2O_5 calcinada a $550^\circ C$ por 4 horas.

Xiao e Guo [122], usando um estudo baseado em DFT (*Density Functional Theory*) previram que a presença de vacâncias de oxigênio induziriam mudanças na estrutura atômica e eletrônica, assim como, nas propriedades magnéticas de V_2O_{5-x} . Os autores calcularam que para $x < 0,13$ e $0,19 < x < 0,45$ o sistema apresentaria ordenamento ferromagnético, embora para $0,45 \leq x \leq 0,5$ o ordenamento seria do tipo antiferromagnético para o sistema V_2O_{5-x} .

Nossos resultados mostram sobreposição de paramagnetismo e antiferromagnetismo na amostra de V_2O_5 . Além disso, a fase antiferromagnética existiria até 80K, adicionalmente a fase paramagnética estaria presente em todo o range de temperatura estudado como mostra a Figura 24.

Kaminski e Das Sarma [64] descreveram a possibilidade de que defeitos presentes em amostras induziriam a formação de pólarons magnéticos ligados devido à interação entre buracos localizados e impurezas causando uma magnetização espontânea em semicondutores magnéticos diluídos.

Adicionalmente, comparando a intensidade da banda de emissão devido a defeitos com a intensidade de emissão da banda devido ao *gap*, entre 150K e 80K (Figura 22a) observamos que a diminuição da temperatura é acompanhada por uma emissão maior devido às vacâncias do que

devido a recombinações no *gap*. Este efeito tem sua origem no crescimento do raio efeito dos polárons que acontece com a diminuição da temperatura, como relatado por Kaminski e Das Sarma [64].

Xiao e Guo [122] também afirmam que deficiências de oxigênio em grande quantidade, especificamente para o caso de $x \sim 0.5$ para V_2O_{5-x} implicam em mudanças na estrutura cristalina do material de ortorrômbica para monoclinica. Em nossa amostra, nós verificamos por DRX (Figura 19) a 300K, a presença exclusiva de V_2O_5 ortorrômbico, o que nos leva a concluir que a densidade de vacâncias de oxigênio presentes em nossa amostra não é grande o suficiente para gerar mudanças estruturais na rede cristalina do material como sugerido por Xiao e Guo mas é suficiente para mudar a interação entre os momentos magnéticos presentes na amostra.

3.3 Conclusão

Após a caracterização magnética da amostra de V_2O_5 observamos que esta apresenta comportamento paramagnético sobreposto à transição antiferromagnética em 80K. Esta é a mesma temperatura em que a banda de emissão devido a defeitos é mais intensa para o sistema. Sugerimos que neste intervalo de temperatura a interação dos pólarons, criados devido à presença de vacâncias de oxigênio no sistema, é mais ativa e responsável pelo acoplamento antiferromagnético observado nas medidas de suscetibilidade magnética em função da temperatura e confirmado pelos dados obtidos através do ajuste de Curie-Weiss.

Capítulo 4

Tetróxido de cobalto (Co_3O_4)

4.1 Introdução

O Co_3O_4 é um semicondutor [32] com importância tecnológica devido as suas aplicações em baterias iônicas de lítio [43,44], catálise heterogênea [35], sensores de gás [37], pigmentos cerâmicos e em dispositivos eletroquímicos. Seu *band gap* varia entre 1.5eV e 2.5eV [146].

Em sua forma *bulk*, Co_3O_4 tem estrutura do tipo espinélio [147] (Figura 27) na qual íons Co^{3+} ocupam sítios octaédricos, formando um estado de baixo spin ($S=0$) e não contribuem para as propriedades magnéticas. Os íons Co^{2+} , que também estão presentes nesta fase, ocupam os sítios tetraédricos e têm spin 3/2 que formam um arranjo antiferromagnético colinear, em temperaturas abaixo de $T_N \sim 30\text{K}$ [147,148].

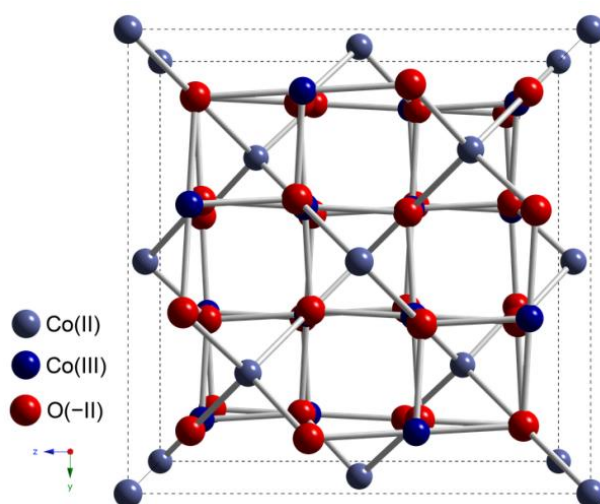


Figura 27: Estrutura do tipo espinélio de Co_3O_4 . As esferas cinza representam os íons Co^{2+} , as esferas azuis os íons Co^{3+} e as esferas vermelhas representam os íons O^{2-} que compõem a estrutura. Figura adaptada da referência [150].

Um grande número de trabalhos relataram as propriedades magnéticas de nanopartículas de Co_3O_4 [36,40,43,150–156]. De forma geral, observou-se, neste material, que com a diminuição do tamanho das partículas para ordem nanométrica, as modificações na superfície e alterações morfológicas geradas afetam fortemente o estado do núcleo dos cristais, incluindo a valência e o estado magnético [158].

Takada et al. [159] observaram em nanopartículas de Co_3O_4 (3nm) dispersas em SiO_2 comportamento superparamagnético com temperatura de bloqueio $T_B = 3,4\text{K}$. Para partículas com 15-20nm, Dutta et al. [158] observaram transições de fase em 35K em medidas de suscetibilidade *versus* temperatura (Figura 28a) enquanto que para amostras *bulk* a transição foi observada em 38K. Os autores afirmam que a bifurcação em 29K nas curvas FC e ZFC, observada apenas no caso de nanopartículas, é assinatura típica de bloqueio superparamagnético. Além disso, observaram comportamento típico de antiferromagneto nas medidas de magnetização *versus* campo aplicado para amostra *bulk* de Co_3O_4 , entretanto, para nanopartículas de Co_3O_4 , os dados em 5 K (Figura 28b) mostram um ciclo de histerese simétrico com $H_C = 200$ Oe para a medida ZFC e um ciclo de histerese deslocado com $H_C = 250$ Oe e $H_{EX} = -350$ Oe para a medida FC ($H_{\text{aplicado}} = 20$ kOe, de 300 para 5 K). De forma geral, os autores verificaram que o esfriamento da amostra sob a ação de campos magnéticos produz efeito de *exchange-bias* assim como leva ao aumento de H_C .

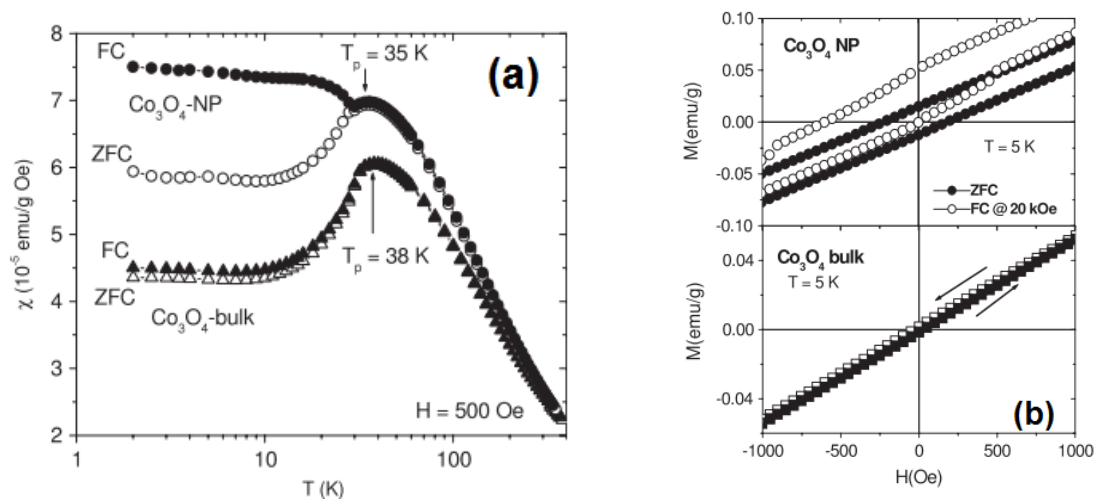


Figura 28: (a) Dependência da suscetibilidade magnética (χ) com a temperatura (T) para amostra *bulk* e nanopartículas de Co_3O_4 nas condições ZFC e FC. T_p indica a posição do pico nos gráficos de χ versus T . (b) Ciclo de histerese para amostra *bulk* e nanopartículas de Co_3O_4 obtidas em 5 K na região de baixos campos, ± 1 kOe. Figuras retiradas da referência [158].

Outro trabalho relevante sobre o magnetismo de nanocristais cúbicos de Co_3O_4 , neste caso com diâmetro médio de ~ 25 e ~ 92 nm [147], relata o crescimento da magnetização abaixo de $T_N = 32$ K, temperatura de transição antiferromagnética para amostra bulk de Co_3O_4 , nos cristais menores (Figura 29a). Além disso, também se observa um pico na curva M/H versus T para amostra com $d = 92$ nm em $T_t = 10$ K que os autores atribuem a um comportamento do tipo *spin-glass* que só é observado com a aplicação de campos magnéticos baixos, desaparecendo para campos entre 20 kOe e 30 kOe (Figura 29b).

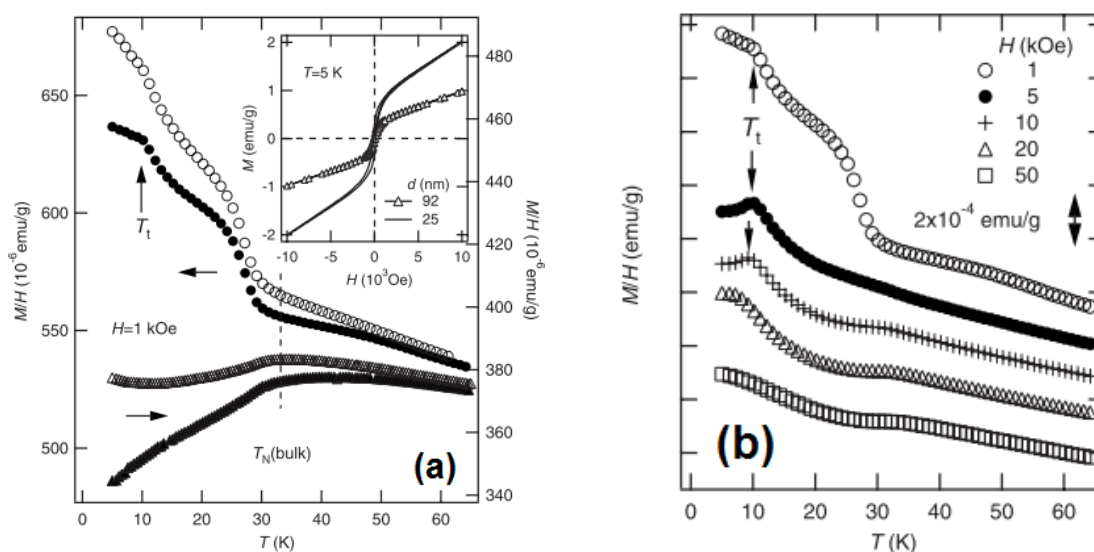


Figura 29: (a) Suscetibilidade magnética (M/H) em função da temperatura (T) em 1 kOe para nanocristais de Co_3O_4 com $d = 25$ nm (círculos vazios (FC) e sólidos (ZFC)) e $d = 92$ nm (triângulos vazios (FC) e sólidos (ZFC)). O detalhe mostra a magnetização de nanocristais de Co_3O_4 em função do campo magnético aplicado a 5 K. (b) Suscetibilidade magnética (M/H) em função da temperatura em diferentes campos, para amostra com $d = 25$ nm, medindo depois de procedimento Zero-Field Cooling. Figuras retiradas da referência [147].

Em meu trabalho de mestrado, estudamos as propriedades magnéticas de amostras de IrO_2 dopadas com Co [160] e verificamos um comportamento metamagnético devido a formação da fase Co_3O_4 . A continuidade deste trabalho, apresentada aqui, e os trabalhos anteriores publicados na literatura, mostraram que além da transição antiferromagnética característica de Co_3O_4 existe uma transição adicional, observada em baixas temperaturas. Apresentaremos um estudo detalhado sobre esta transição, observada na amostra policristalina de Co_3O_4 , obtida pelo método Pechini. Nosso estudo revelou que esta transição está possivelmente ligada a frustrações que surgem entre as redes

intercaladas que compõem este óxido, além de efeitos de superfície que surgem devido à presença de partículas nanométricas no sistema.

A próxima seção mostra as condições de síntese e os resultados obtidos assim como uma discussão sobre as propriedades físicas observadas neste material, e suas possíveis causas.

4.1.1 *Condições de síntese*

Muitos autores relataram a síntese de Co_3O_4 por diferentes técnicas e com diferentes tamanhos e formas de partículas. Dentre elas destacamos “nanoflores” de Co_3O_4 [41], nanopartículas [43], estruturas mesoporosas [38], nanocristais [147], e muitas outras obtidas por rotas químicas [153, 160, 161].

Em nosso trabalho preparamos policristais de Co_3O_4 utilizando o método Pechini [56], já descrito na seção Materiais e Métodos. Nesta síntese, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (M – P. A. Synth) foi adicionado a etileno glicol (EG - P.A. Mallinckrodt) e o sistema foi mantido sob constante agitação a 70 °C até a completa dissolução do sal de cobalto em EG. Em seguida, ácido cítrico (AC - P. A. Synth) foi adicionado à solução, tanto temperatura quanto agitação foram mantidas constantes durante todo o processo. A proporção entre os reagentes usados foi 2:3:12 (M:AC:EG). A resina obtida foi então polimerizada a 110 °C por uma hora, e calcinada em três etapas, a primeira a 300°C por duas horas, a segunda a 500°C por 2 horas e finalmente a 800°C por 3 horas.

Todo o processo de calcinação foi feito em cadinho selado para que a atmosfera se mantivesse rica em cobalto. Os dois primeiros passos da calcinação são úteis para queima de material orgânico, e a última etapa é necessária para formação da fase desejada. Após o processo de calcinação o pó obtido foi macerado dando origem a uma única amostra que foi caracterizada como mostrado a seguir.

4.2 *Resultados e discussão*

4.2.1 *Caracterização estrutural*

Primeiramente realizamos medidas de DRX para determinar as fases presentes na amostra. Na Figura 30 apresentamos os dados de DRX após análise por refinamento Rietveld que revelou a presença exclusiva da fase **cúbica de Co_3O_4** , pertencente ao grupo espacial **Fd-3m** (ICSD Code: 24210).

Os parâmetros de rede obtidos, **$a=b=c=8.0869(1)$ Å**, **$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$** , apresentam diferença de 4,2% em comparação com o padrão utilizado para comparação (**$a=b=c=8.0835(6)$ Å**). Esta diferença está relacionada com stresses que surgem na rede e possivelmente é fruto do próprio método de síntese que envolve processo de calcinação.

A qualidade dos fatores do refinamento Rietveld mostra conformidade entre os dados experimentais e as curvas ajustadas, **$R_{\text{WP}}=0.070$** e **$\chi^2=1.22$** . Isto pode ser confirmado pelo bom ajuste dos dados e a pequena diferença entre Y_{Obs} (perfil observado) e Y_{Cal} (perfil calculado) mostrados na Figura 30.

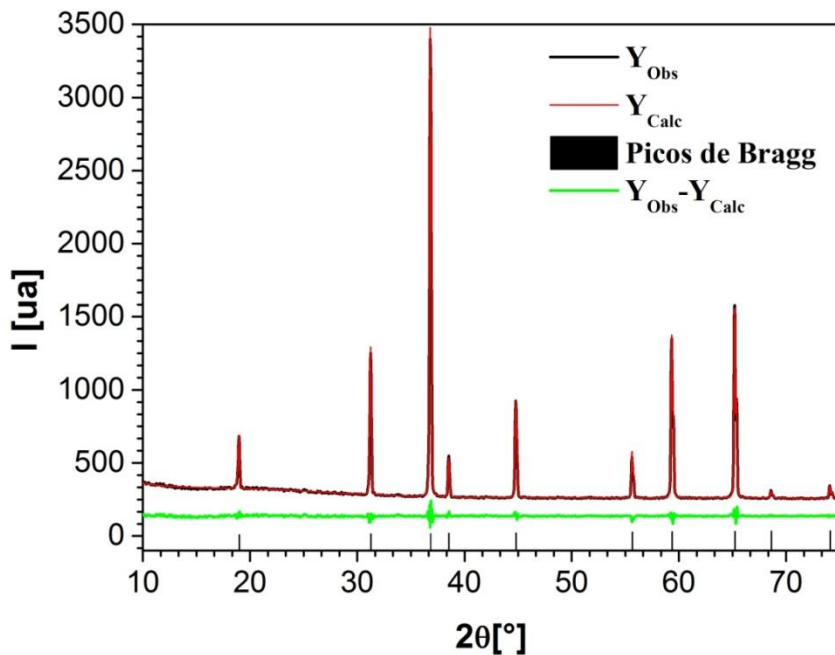


Figura 30: Gráfico de Intensidade (I) versus 2θ mostrando a concordância entre o padrão de difração de raios-X e o ajuste do refinamento Rietveld para amostra de Co_3O_4 . A curva preta representa o dado de difração de raios-X (Y_{Obs}), a vermelha indica a curva ajustada (Y_{Calc}), a curva verde representa a diferença entre Y_{Calc} e Y_{Obs} e as barras pretas indicam a posição de 2θ para a amostra padrão de Co_3O_4 usada na comparação.

As imagens de MEV-FEG (Figura 31) mostram partículas com duas formas predominantes, arredondadas e arredondadas alongadas com tamanhos entre 100nm e 900nm como apresentado no histograma de distribuição de partículas (Figura 32). O tamanho médio de cristalito para estas partículas foi estimado pelo método Rietveld como sendo $\sim 95\text{nm}$.

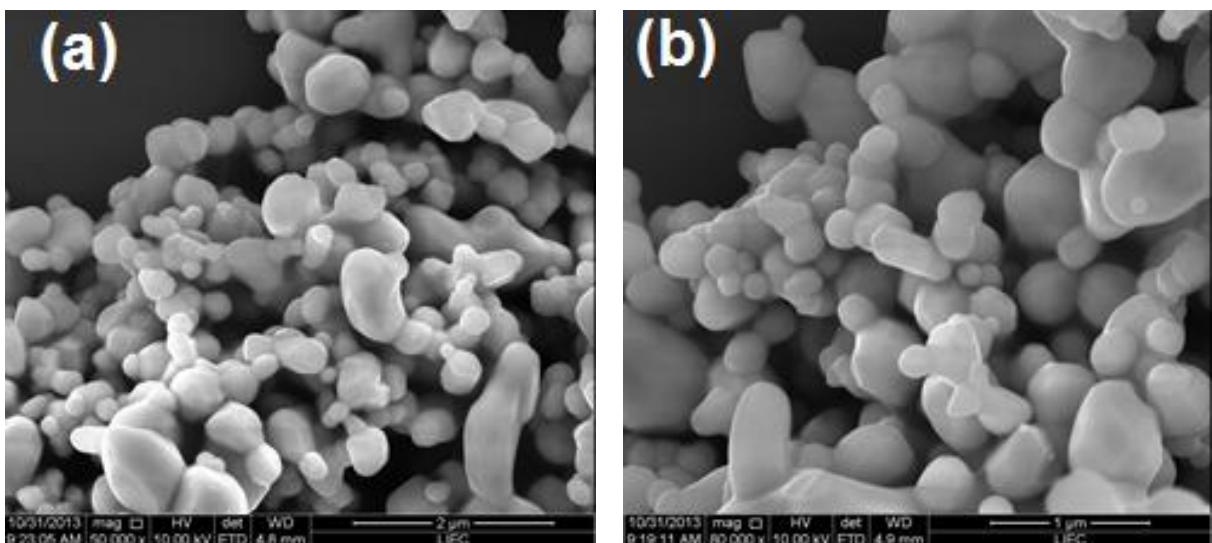


Figura 31: Imagens de MEV para amostra de Co_3O_4 . Em (a) a magnificação utilizada foi de 50.000 vezes e escala de $2\mu\text{m}$, em (b) a magnificação foi de 80.000 vezes e escala de $1\mu\text{m}$.

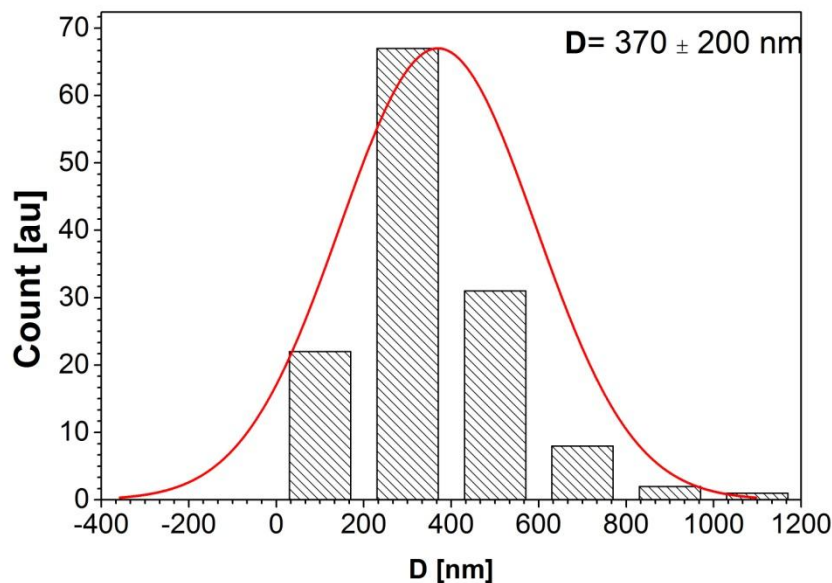


Figura 32: Histograma da distribuição de tamanho de partículas para amostra de Co_3O_4 . Observa-se que a maior parte das partículas tem diâmetro (D) entre 100 e 900nm e que o desvio padrão calculado foi de $370\pm 200\text{nm}$.

Com a caracterização microestrutural confirmamos que a amostra apresenta apenas a fase de interesse e observamos que esta tem característica tanto de *bulk* quanto de nanopartículas. A seguir apresentaremos as propriedades magnéticas observadas nesta amostra.

4.2.2 Propriedades magnéticas

Na Figura 33, apresentamos a medida de suscetibilidade magnética DC em função da temperatura no intervalo de 2K a 100K para a amostra Co_3O_4 com diferentes campos magnéticos aplicados (10 Oe, 50Oe, 100 Oe e 1kOe). Dois picos são observados nestas medidas e os nomeamos como sendo T_N (temperatura de Néel) e T_f (temperatura de congelamento), com posições indicadas na figura.

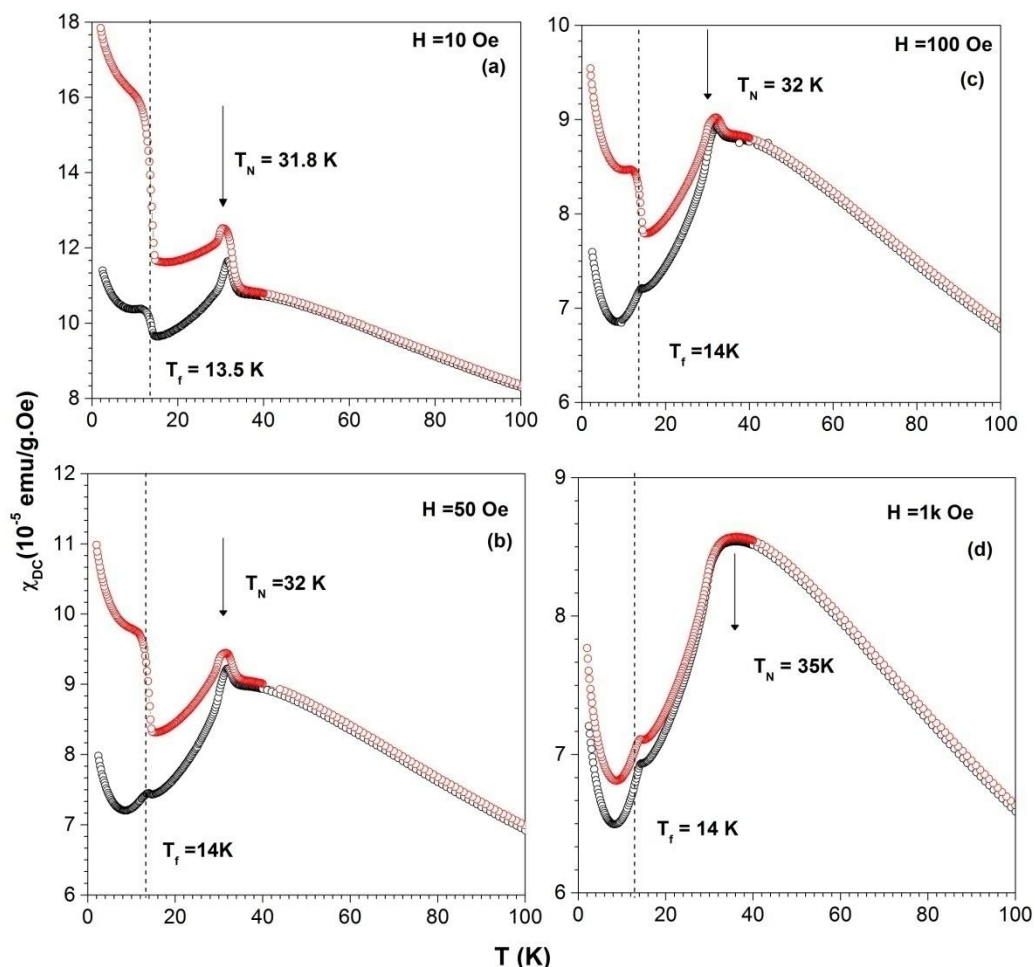


Figura 33: Gráficos das medidas de suscetibilidade magnética DC (M/H) em função da temperatura (T) em (a) 10 Oe, (b) 50Oe, (c) 100 Oe e (d) 1k Oe. Os círculos pretos indicam a medida ZFC, e os círculos vermelhos as medidas FC. As setas indicam a posição de T_N e T_F , em torno de 32 e 14K, respectivamente.

O pico em temperatura mais alta, T_N , é bem descrito na literatura como sendo a temperatura de transição de Néel para Co_3O_4 *bulk* [146,157,162,163]. Esta transição ocorre devido à interação antiferromagnética entre os íons Co^{2+} nos sítios tetraédricos.

Em nosso sistema, T_N é $\sim 32\text{K}$ como indica o máximo nas medidas de χ versus T para campos de 10 Oe, 50 Oe e 100 Oe (Figura 33), embora este máximo sofra um deslocamento para 35K quando campos mais altos são aplicados (Figura 33d e Figura 34). Apesar disso, a transição está presente mesmo em campos de 50kOe (Figura 35) como esperado de uma interação antiferromagnética forte como a que o Co_3O_4 apresenta.

O segundo pico, T_f , está localizado em 13.5K para campo de 10 Oe mas também sofre pequeno deslocamento para 14K para campos maiores que 100 Oe. Além disso, o pico em T_f desaparece para $H \geq 35\text{kOe}$ (Figura 34b). Esta transição tem sua origem provavelmente em um tipo de “frustração” que existe entre as interações dos momentos da amostra. O fenômeno de frustração ocorre quando há competição entre as interações dos momentos [165]. Devido à competição, interações em sistemas frustrados permitindo aos momentos adotem muitas configurações de estados de menor energia, podendo flutuar entre diferentes estados correlacionados [165].

Abaixo de T_f observa-se que há grande diferença entre as intensidades das medidas ZFC e FC para campos de 10 Oe, 50 Oe e 100 Oe. Esta irreversibilidade também está associada a momentos descompensados presentes no sistema que são saturados em campos de maior magnitude.

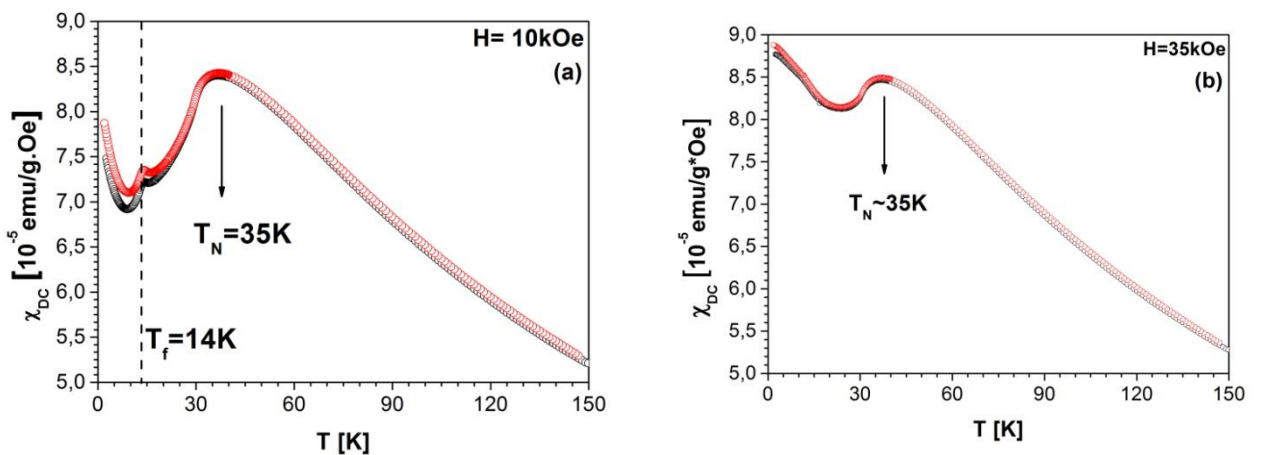


Figura 34: Gráficos das medidas de suscetibilidade magnética DC (M/H) em função da temperatura (T) com campo aplicado de (a) 10kOe e (b) 35kOe. Os círculos vermelhos indicam os pontos da medida ZFC e os círculos pretos indicam os pontos da medida FC. As posições de T_f e T_N também estão indicadas nos gráficos.

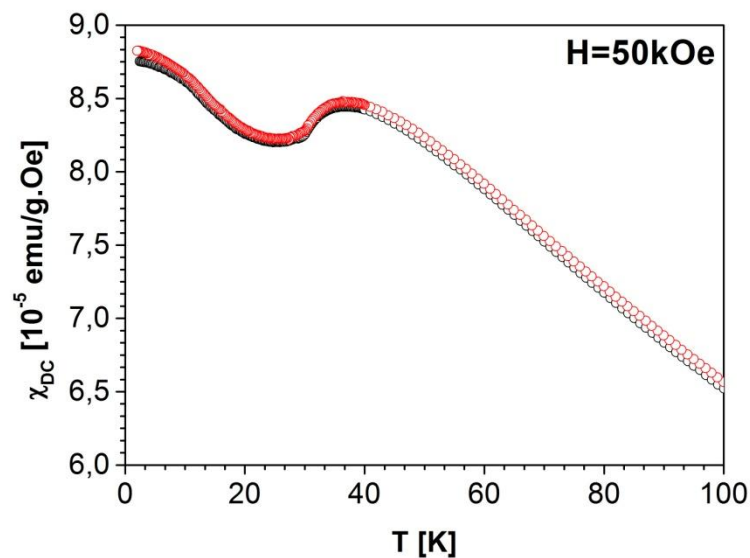


Figura 35: Gráfico da medida de suscetibilidade magnética DC (M/H) em função da temperatura (T) com campo aplicado de 50kOe. Os círculos vermelhos indicam os pontos da medida ZFC e os círculos pretos indicam os pontos da medida FC. O gráfico mostra que até mesmo com aplicação de campos magnéticos de 50kOe a transição antiferromagnética não desaparece.

Muitas técnicas de medida são empregadas no estudo de sistemas frustrados. A medida de suscetibilidade magnética DC em função da temperatura é a mais clara para determinação da temperatura de congelamento T_f , mas não é suficiente para investigar a natureza do mesmo.

A questão da frequência ou dependência com o tempo está fundamentalmente relacionada com a descrição da transição que ocorre em T_f , em contrapartida, se a temperatura de congelamento for independente do tempo, ou seja, ocorrer sempre na mesma posição para várias frequências, teremos indicação de transição de fase estática usual e poderíamos descartar a possibilidade frustração no sistema.

Para confirmar a natureza de ambas as transições observadas para amostra de Co_3O_4 realizamos medidas de suscetibilidade AC (χ') em função da temperatura (T), com campo magnético $H_{AC} = 10 \text{ Oe}$ e $H_{DC} = 0 \text{ Oe}$, em frequências de 10Hz, 100Hz e 500Hz abaixo de 60K como mostrado na Figura 36. O pico em $\sim 32\text{K}$ se manteve fixo com a variação da frequência, em concordância com a transição antiferromagnética característica do material, amplamente relatada na literatura[146,148].

Como resultado da frustração, o máximo em cerca de 14K observado em χ' foi deslocado para temperaturas mais altas com o aumento da frequência (Figura 33). Como pode ser visto na Figura 32, nosso sistema apresenta larga distribuição de tamanhos de partículas, que variam entre 100nm e 1200nm, mudanças na superfície, atribuídas à redução do tamanho de partícula, poderiam causar o deslocamento da temperatura de ordenamento magnético para temperaturas mais baixas [48–50], como observado no gráfico χ' de versus T (Figura 36). Adicionalmente, momentos locais descompensados poderiam congelar em um estado metaestável que poderia também levar o sistema a um comportamento coletivo do tipo *spin-glass* [166], como já observado em sistema de Co_3O_4 diluído [28]. Os dados de χ'' não são apresentados por estarem dentro do erro experimental do equipamento.

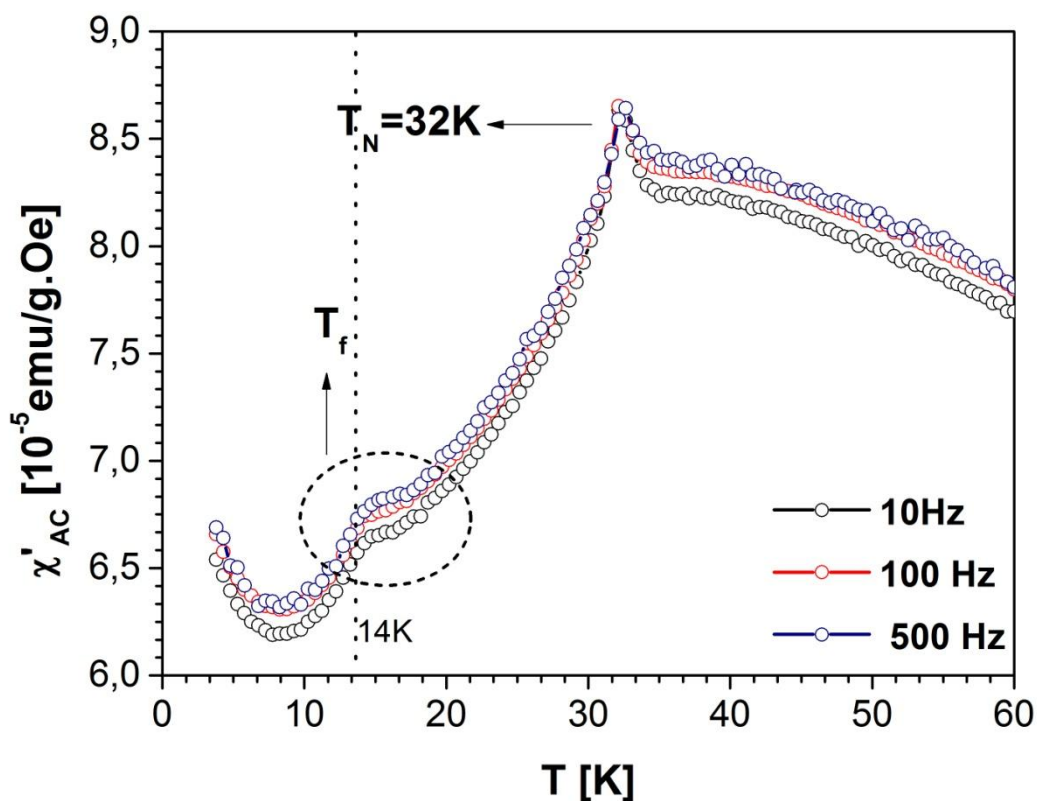


Figura 36: Gráfico da dependência da suscetibilidade AC, χ' , com a temperatura para amostra de Co_3O_4 . $H_{AC}=10$ Oe, $H_{DC}=0$ Oe, $f = 10\text{Hz}$, 100 Hz e 500Hz . O círculo tracejado demarca a região de T_f e a linha pontilhada marca a posição de 14K útil como ponto referência.

Além do deslocamento do pico em T_f , observa-se um aumento da suscetibilidade para temperaturas abaixo deste. Este tipo de aumento é usualmente observado em antiferromagnetos, um momento magnético espontâneo emerge abaixo da transição antiferromagnética e pode ser atribuído a desordem ou spins descompensados na superfície dos nanocristais que não se cancelam completamente [154,157,166].

O caráter de sistema frustrado também pode ser observado na medida de relaxação realizada em 1,8K. A temperatura foi abaixada de 300K para 1,8K, sem que fosse aplicado campo magnético. Após um minuto, um campo de 5 kOe foi aplicado de forma linear. A Figura 37 mostra a curva de magnetização em função do tempo. Os dados foram coletados a partir do instante ($t=0s$) que o campo magnético foi aplicado. Com o campo magnético estável a magnetização também se manteve constante. Entretanto, em cerca de 1400s, o campo magnético foi zerado de maneira linear, e observa-se que a magnetização não vai a zero, mas apresenta um decaimento exponencial (comportamento linear no gráfico $M \times \ln(t)$) como mostrado no detalhe da Figura 37, uma evidência de que existe um processo de relaxação ocorrendo no sistema.

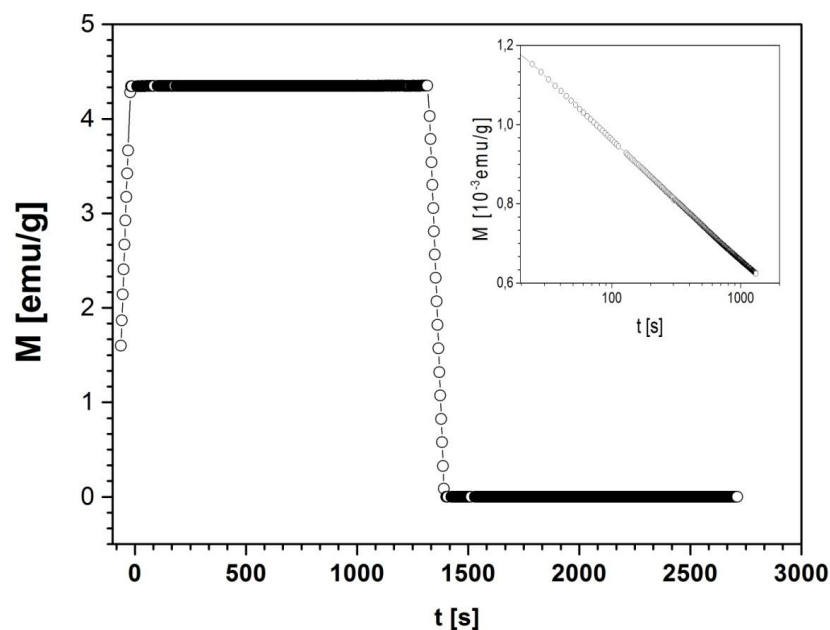


Figura 37: Medida de relaxação realizada com aplicação de campo de 5kOe em 1,8K em amostra de Co_3O_4 . A temperatura do sistema foi abaixada a 1,8K, sem que fosse aplicado campo magnético. Após um minuto, o campo começou a ser carregado de forma linear ($t=0s$). A magnetização se mantém constante até que o campo magnético seja descarregado, novamente de forma linear. No detalhe é apresentada a região que compreende o intervalo de 1400 a 2750 segundos. O ponto 1400s foi considerado 0 (zero) para facilitar a compreensão e o uso da escala logarítmica. Neste intervalo a magnetização tende a zero de forma exponencial.

Também foram realizadas medidas de magnetização em função do campo aplicado na amostra de Co_3O_4 (Figura 38). A não observação de campo coercivo para temperaturas abaixo de T_f exclui a possibilidade de comportamento do tipo *spin-glass* neste sistema o que corrobora com a explicação de que o aumento na magnetização abaixo de T_f é fruto de momentos descompensados que não se anulam totalmente com a aplicação do campo magnético, apesar da interação tipo antiferromagnética.

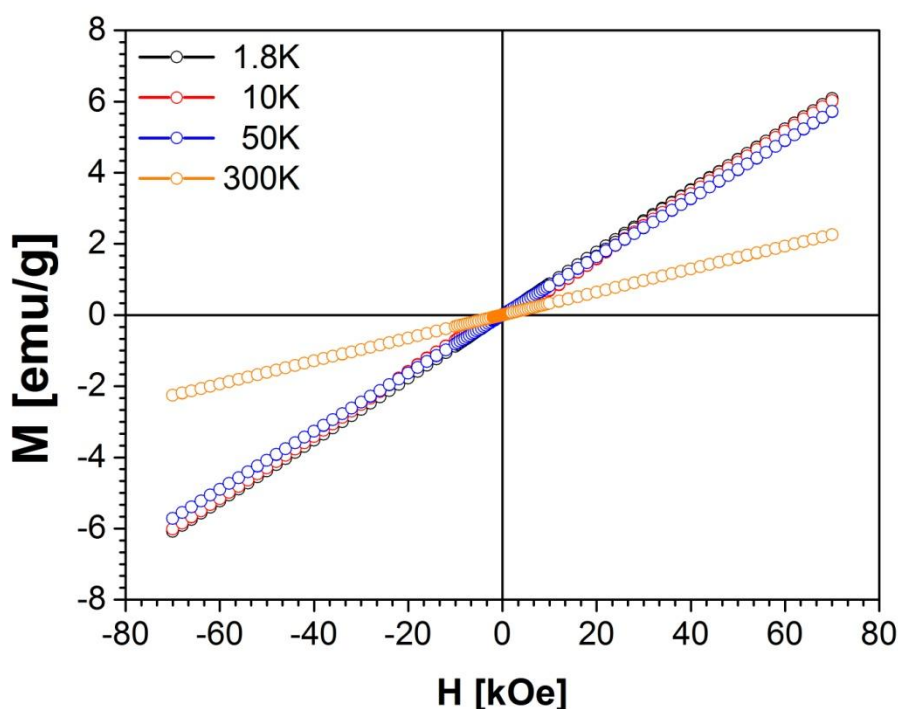


Figura 38: Gráfico da medida de magnetização (M) em função do campo magnético aplicado (H) para amostra de Co_3O_4 no intervalo de 1,8 a 300K. O sistema não apresenta campo coercivo nem magnetização remanente.

Nas Figura 39a e Figura 39b apresentamos os gráficos de M/H em função do campo aplicado, apenas as curvas virgens são apresentadas para diferentes temperaturas, uma vez que o sistema não apresenta histerese magnética. Observamos que embora os resultados apresentados na Figura 38 indiquem que a magnetização é linear com o campo magnético aplicado, verifica-se que existe uma mudança de comportamento a medida que o campo magnético aumenta, em particular, abaixo de T_f .

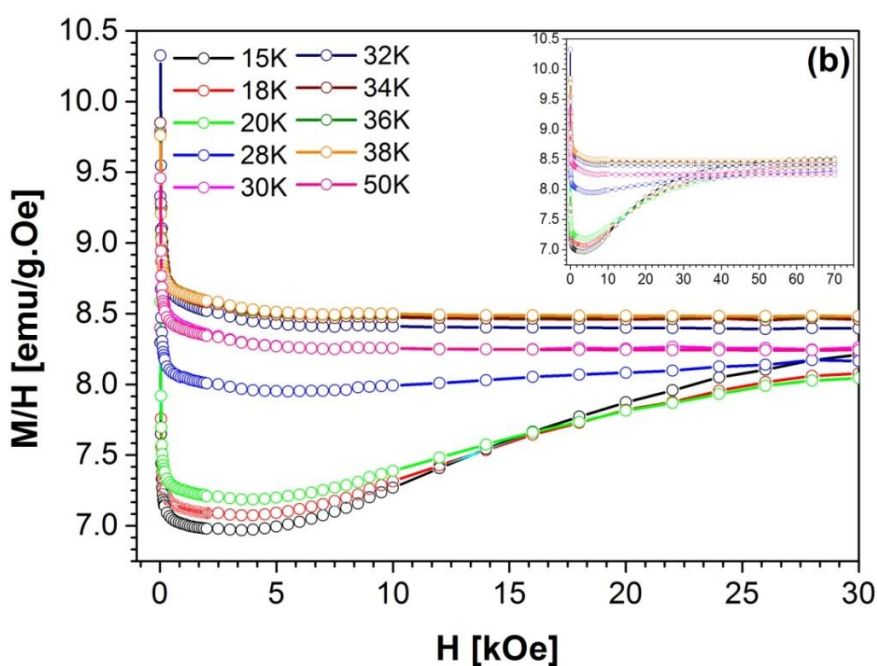
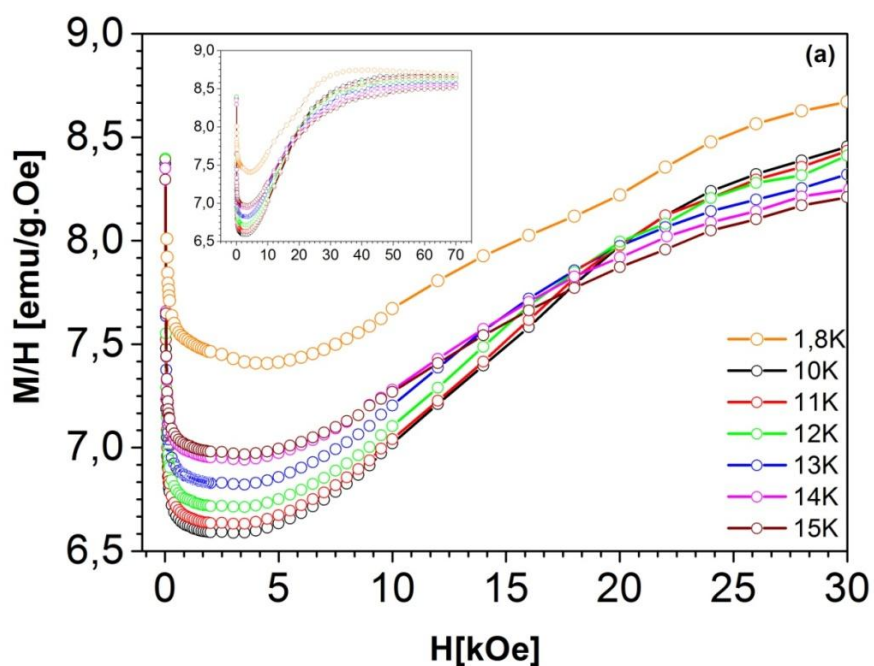


Figura 39: Gráficos de M/H em função do campo magnético aplicado (H), entre 0 e 70kOe, para amostra de Co_3O_4 . As curvas foram obtidas após resfriamento das amostras até a temperatura desejada sem aplicação de campo e depois de estabilizada a temperatura, o campo magnético foi aumentado. São apresentadas apenas as curvas virgens. Em (a) são apresentados os dados para temperaturas de 1,8K e entre 10K e 15K e em (b) entre 15K e 50K.

Primeiramente observamos que na região abaixo de T_f (Figura 39a), ou seja, menor que 15K, temos uma queda do valor da magnetização com o aumento do campo magnético aplicado, embora em torno de 4.500 Oe este valor comece a aumentar ficando constante a partir de 55kOe. Este comportamento também foi verificado para temperaturas de até 20K, mas não é observado para temperaturas maiores que esta, como mostrado na Figura 39b.

Olhando a região circulada na Figura 36, que identifica a transição que ocorre em temperaturas mais baixas (T_f), verificamos que a partir de cerca de 20K a suscetibilidade aumenta dando origem ao pico referente à transição antiferromagnética (T_N). Tendo isso em vista, sugerimos que até 20K o sistema se encontre em um estado metaestável em que ocorre uma competição entre os momentos magnéticos não compensados da superfície com os no estado antiferromagnético das porções na forma bulk que compõem o material. Acima desta temperatura o comportamento de bulk começa a prevalecer e desaparece para temperaturas acima de T_N . Ambos os estados são dependentes não só da temperatura mas também dos campos aplicados, como mostram as Figura 36 e Figura 39.

4.3 Conclusão

Nesta parte do trabalho estudamos as condições de síntese e determinamos não somente as propriedades estruturais mas também magnéticas de amostra de Co_3O_4 . Observamos que este material apresenta tanto propriedades de amostra *bulk* como de nanopartículas, tendo em vista que foi observada transição antiferromagnética em 32K, como esperado para amostras *bulk*, mas também foi verificada uma transição adicional em temperaturas ainda mais baixas relacionada a frustrações entre os momentos que compõem a rede magnética do material. Também acreditamos que a presença de partículas de tamanhos diferentes altere as condições de superfície dos grãos dando origem a momentos descompensados que podem contribuir nas frustrações, além de gerar aumento na magnetização em temperaturas menores que a da transição.

Descartamos a possibilidade de sistema do tipo *spin-glass* por não termos observado histerese em temperaturas inferiores a da transição em T_f , embora a relaxação observada em temperatura abaixo de T_f indique que o sistema se encontra em um estado metaestável nessas condições.

Capítulo 5

CoV₂O₆ (Vanadato de cobalto II)

5.1 Introdução

Óxidos de metais de transição com estrutura de cadeia linear têm atraído muita atenção na física e química de sólidos desde a descoberta de seus fenômenos magnéticos fascinantes. Dentre eles, transições induzidas pelo campo magnético, e anisotropias magnéticas observadas em BaCo₂V₂O₈ [169–171], comportamento quântico crítico em CoNb₂O₆ [172,173] e platôs na curva de magnetização em Ca₃Co₂O₆ [174,175].

Neste estudo focamos nossa atenção no óxido ternário CoV₂O₆, um composto que possui platôs a 1/3 na curva de magnetização e é um tema recente em trabalhos experimentais e teóricas [176–178].

As primeiras publicações sobre este óxido tratam de sua estrutura cristalina [141–143]. De acordo com o diagrama de fase CoO-V₂O₅ (Figura 40), as duas fases de CoV₂O₆ podem ser obtidas dependendo da temperatura utilizada na calcinação. A fase de alta temperatura (H-CoV₂O₆) apresenta estrutura monoclinica (Figura 41a), pertence ao grupo espacial C2/m e é conhecida como α -CoV₂O₆. A fase de baixa temperatura (L-CoV₂O₆) é conhecida como γ -CoV₂O₆, apresenta estrutura triclinica (Figura 41b) e pertence ao grupo espacial P-1.

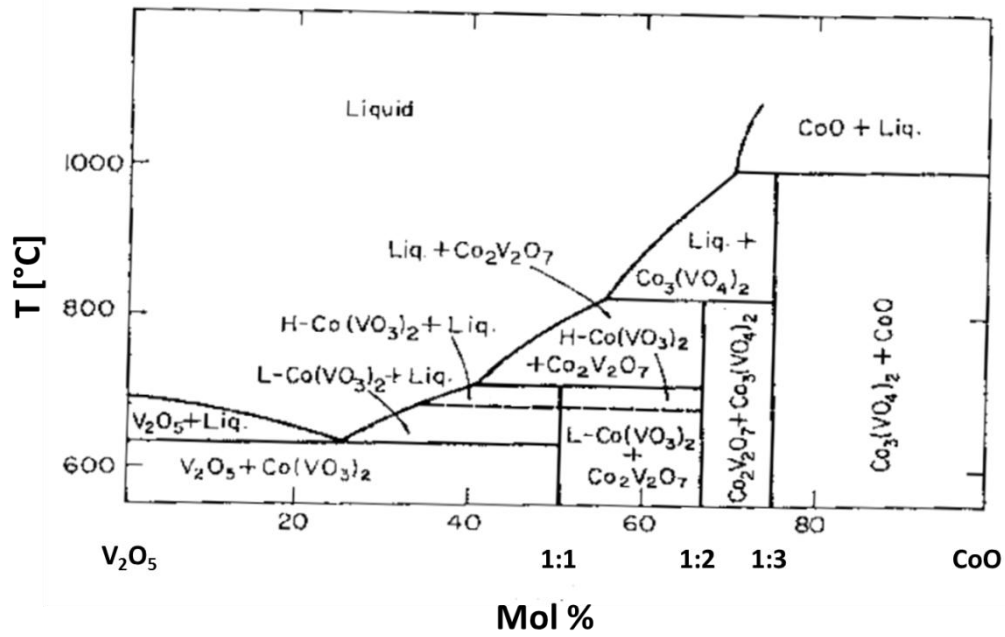


Figura 40: Diagrama de fase CoO-V₂O₅, o eixo das abscissas mostra em porcentagem molar a relação de concentração entre V₂O₅ e CoO e o eixo das ordenadas a temperatura de calcinação em °C. Figura adaptada da referência [177].

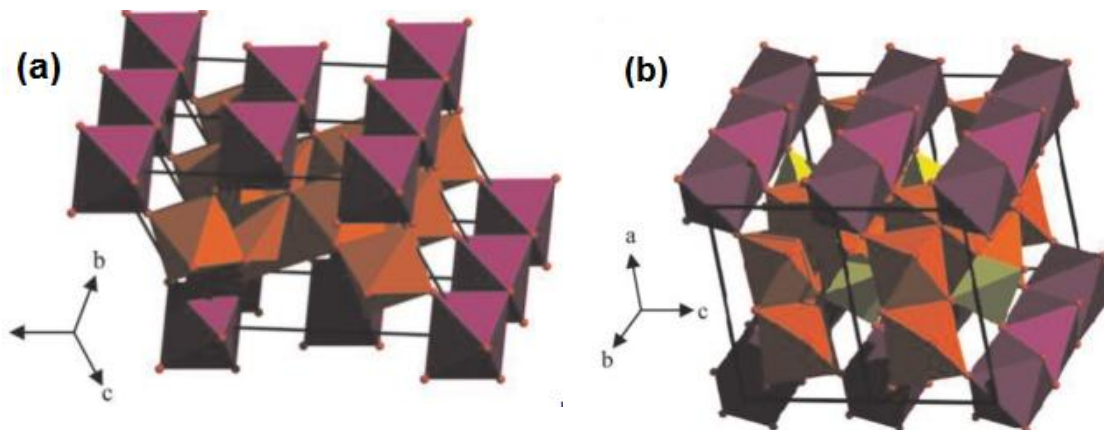


Figura 41: Estrutura cristalina de (a) α -CoV₂O₆ e (b) γ -CoV₂O₆. Em roxo, estrutura octaédrica de CoO₆; em marrom, estrutura octaédrica de VO₆; e em amarelo escuro, estrutura tetraédrica de VO₄. Figura retirado da referência [53].

Ambas as fases de CoV₂O₆ são constituídas por cadeias paralelas de cobalto, unidimensionais (1D) e magnéticas, organizadas em planos que estão separados por finas camadas de óxido de vanádio não magnético. Este tipo de estrutura favorece anisotropias não usuais que

induzem transições de fase magnética devido a variações do campo magnético aplicado. Estas transições são visíveis nas variações da magnetização em função do campo aplicado que apresentam curvas com forma de “escada” e são observadas tanto na fase α como na γ que são antiferromagnéticas em seus estados fundamentais, apresentando temperaturas de Néel de 15K [55,57] e 7K [140,54,59], respectivamente.

De acordo com Lenertz et al. [53], ambas as fases de CoV_2O_6 são constituídas por octaedros de CoO_6 conectados formando uma cadeia 1D ao longo do eixo b. Além disso, os autores verificaram que a distância de um átomo de Co a outro, dentro da cadeia é de 3.504 Å e 2.976 Å na fase α e γ , respectivamente. Ainda de acordo com Lenertz et al. [53], na fase α , as cadeias de vanádio são diretamente conectadas. Em contrapartida, na fase γ , as camadas estão conectadas através de tetraedros de VO_4 . Segundo os autores, a distância entre uma cadeia de átomos de Co e outra é de 4.626 Å para a fase α e 4.806 Å para a γ .

Alguns estudos investigaram as propriedades de monocristais de CoV_2O_6 [54, 55] e amostras em pó [145–147] na sua fase α . Em monocristais, He et al. [51] confirmaram o antiferromagnetismo anisotrópico característico de $\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_6$ através de medidas de magnetização dependente do campo aplicado abaixo de 14 K (Figura 42b). Os autores observaram um aumento linear na magnetização em 5 K ao longo dos eixos a e b (em destaque na Figura 42b), em concordância com um ordenamento antiferromagnético abaixo de 14K. Embora eles também tenham observado o comportamento tipo “escada” na curva de magnetização quando o campo era aplicado ao longo do eixo c (Figura 42b). Os autores verificaram um primeiro salto em ~ 1.6 T e um segundo em cerca de ~ 3.3 T, com a magnetização saturando completamente em 4 T e estimaram o momento como sendo de $\sim 4.4 \mu_{\text{B}}/\text{Co}^{2+}$, maior que o valor devido unicamente ao spin do cobalto, $3.0 \mu_{\text{B}}/\text{Co}^{2+}$. Além disso, destacam o fato de que o momento de spin de $\sim 1.47 \mu_{\text{B}}/\text{Co}^{2+}$, correspondente a 1/3 do momento de saturação ($\sim 4.4 \mu_{\text{B}}/\text{Co}^{2+}$), é observado em campos aplicados entre 1.6 e 3.3 T.

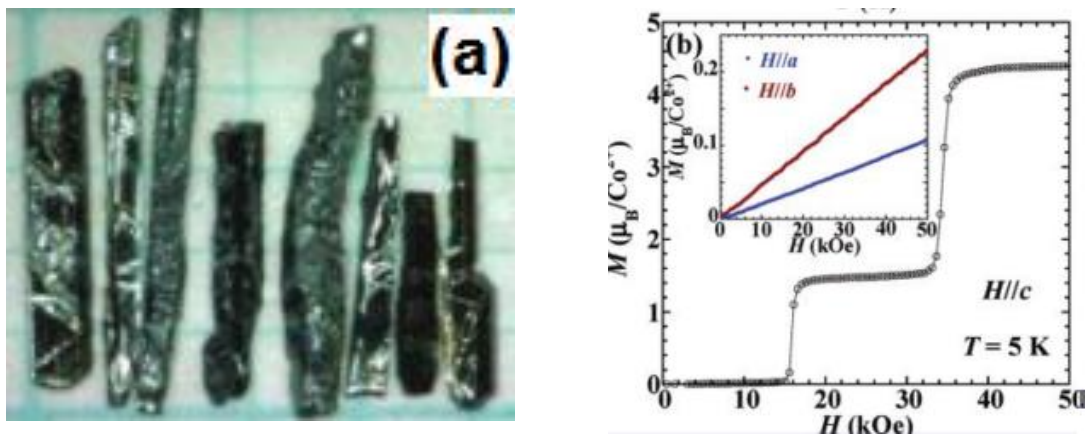


Figura 42: (a) Monocristais de α - CoV_2O_6 crescidos por método de fluxo. (b) Medida de magnetização em função do campo aplicado ao longo do eixo c, o detalhe mostra a mesma medida para campo aplicado ao longo dos eixos a e b, todas realizadas a 5 K. Gráficos adaptados da referência [184].

CoV_2O_6 e outros sistemas similares como $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ [51, 148] e $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$ [186] apresentam o mesmo comportamento de platô a 1/3 da magnetização induzido pelo campo. Entretanto, α - CoV_2O_6 é um sistema ainda pouco explorado, e sua forma triclinica correspondente, γ - CoV_2O_6 , ainda menos. Lenertz et al. [180], relataram em um estudo de propriedades de filmes finos de γ - CoV_2O_6 , produzidos por crescimento epitaxial, uma pequena magnetização com pseudo-platô em torno de 0.4–0.5T (Figura 43). A magnetização correspondente observada neste platô foi de cerca de 1/3 da magnetização de saturação em 0.7T. Acima de 0.7T, a magnetização continua a crescer de forma suave até o valor de $3 \mu_{\text{B}}/\text{Co}^{2+}$. Estes autores também relatam variações na magnetização depois dos procedimentos ZFC e FC (H paralelo a direção **b**), como mostrado no detalhe da Figura 43. Eles observaram que as duas curvas se sobrepõem e possuem máximo em 7K, a temperatura da transição antiferromagnética deste material.

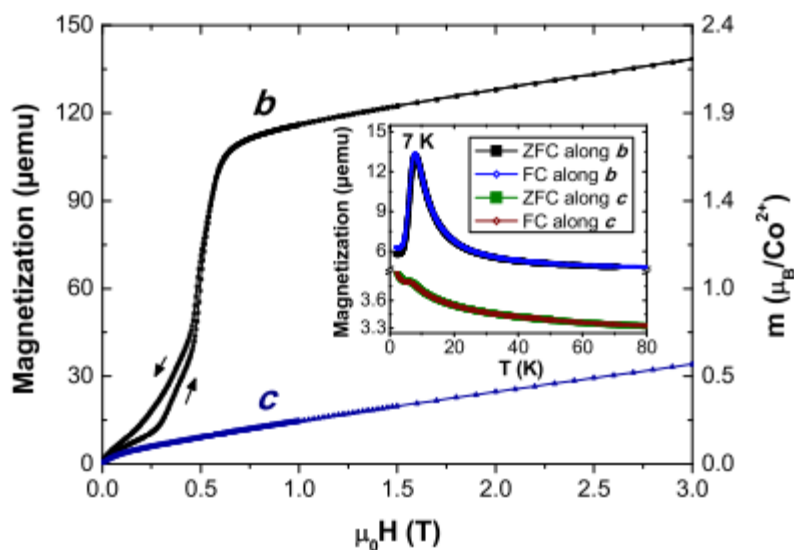


Figura 43: Curva de magnetização a 1.8K de γ -CoV₂O₆ medida ao longo das direções b (preto) e c (azul). O detalhe mostra a variação da magnetização com a temperatura em 0.1T. Figura retirada da referência [180].

A partir desses estudos das propriedades magnéticas que as duas fases de CoV₂O₆ apresentam, produzimos amostras de suas fase triclinica com o intuito de comparar suas propriedades às observadas em amostras obtidas por outras técnicas. Além disso, um breve e inédito estudo da suscetibilidade magnética em função da temperatura, com aplicação de campo magnético AC, mostra um aumento da intensidade de χ' com a variação da frequência de excitação.

5.1.1 Condições de síntese

As amostras de CoV₂O₆ estudadas neste trabalho foram preparadas usando o método Pechini, já descrito na seção Materiais e Métodos. A solução precursora de NH₄VO₃ (M- Merk) foi preparada usando AC adicionado a EG e mantida sob constante agitação a 70 °C durante o tempo necessário para completa dissolução do AC. Neste processo, mudanças de cores na solução são visíveis e estão relacionadas aos diferentes estado de oxidação dos íons de vanádio presentes na solução.

Em seguida, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (M- P.A. Synth), 50 mol% (em relação à quantidade de NH_4VO_3), foi lentamente adicionado à solução. A proporção dos precursores utilizada foi de 1 : 16 : 64 (M : AC : EG) . A solução foi então polimerizada a 110 °C por uma hora e calcinada por duas horas a 300 °C. Tendo como base o diagrama de fase $\text{CoO-V}_2\text{O}_5$ [187] duas temperaturas de calcinação foram escolhidas para os testes iniciais, 500°C e 550°C. As condições de calcinação utilizadas nos testes são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 : Condições de calcinação utilizadas nos testes para obtenção das amostras de CoV_2O_6 .

Amostra	Tempo de calcinação a 500°C
1	2 horas
2	4 horas
3	6 horas
4	10 horas

Amostra	Tempo de calcinação a 550°C
5	2 horas
6	4 horas
7	6 horas
8	10 horas

Como mostra a Tabela 3, oito amostras foram obtidas. Na seção Resultados e discussão são apresentadas as propriedades estruturais e magnéticas observadas para estas amostras.

5.2 Resultados e discussão

5.2.1 Caracterização Estrutural

Na Figura 44 apresentamos os dados DRX para as oito amostras produzidas de acordo com as condições descritas na seção anterior.

É possível observar que todas as amostras calcinadas a 500°C apresentaram além da fase desejada, γ - CoV_2O_6 , a fase espúria, CoV_3O_8 indicada por asterisco na Figura 44a. Nas amostras calcinadas a 550°C (Figura 44b), durante 2h, 4h e 6h ainda se verificam picos referentes a traços da fase CoV_3O_8 . A partir destes resultados, optamos pelo estudo da amostra calcinada por 10h a 550°C por esta ter indícios apenas da fase desejada, γ - CoV_2O_6 .

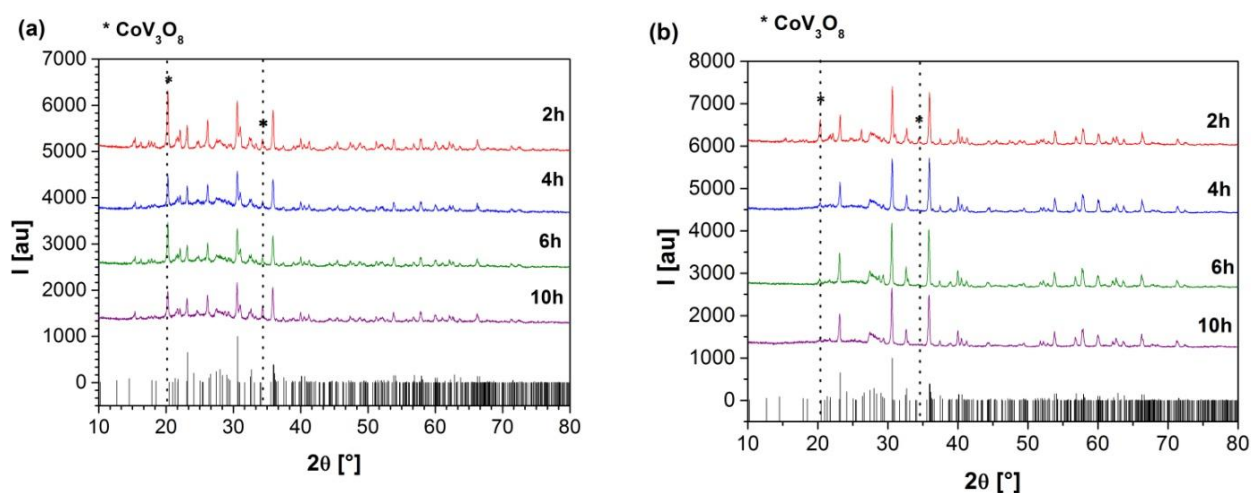


Figura 44: Gráfico de Intensidade (I) versus 2θ de medidas de difração de raios-X de amostras calcinadas a (a) 500°C e (b) 550°C por períodos indicados nas figuras. As barras em preto se referem à posição de difração do padrão de γ - CoV_2O_6 que está presente em todas as amostras e o asterisco marca posição dos picos relacionados à fase espúria CoV_3O_8 . Vê-se em (b) que apenas a amostra calcinada a 550°C por 10 horas não apresenta a fases espúrias.

Com o intuito de confirmar que não havia presença de fases espúrias na amostra escolhida e determinar os parâmetros de rede da fase obtida, utilizamos o método de refinamento Rietveld. A curva de ajuste do refinamento sobre os dados experimentais e as diferenças entre o padrão e o observado são apresentadas na Figura 45. A fase, γ -CoV₂O₆ foi confirmada como sendo exclusiva componente da amostra, pertencendo ao grupo espacial **P-1**, com estrutura triclínica e parâmetros de rede $a=7.171(2)$ Å, $b=8.899(7)$ Å, $c=4.812(7)$ Å, $\alpha=89.99^\circ$, $\beta=93.73^\circ$ e $\gamma=101.86^\circ$.

Os valores de χ^2 e **wRp** obtidos foram **2.275** e **0.1505**, respectivamente. Para as comparações foi utilizada a ficha cristalográfica **JCPS ICSD # 040849** como referência ($a=7.164(5)$ Å, $b=8.872(14)$ Å, $c=4.806(4)$ Å, $\alpha=90.29(9)^\circ$, $\beta=93.66(4)^\circ$, $\gamma=102.05(9)^\circ$).

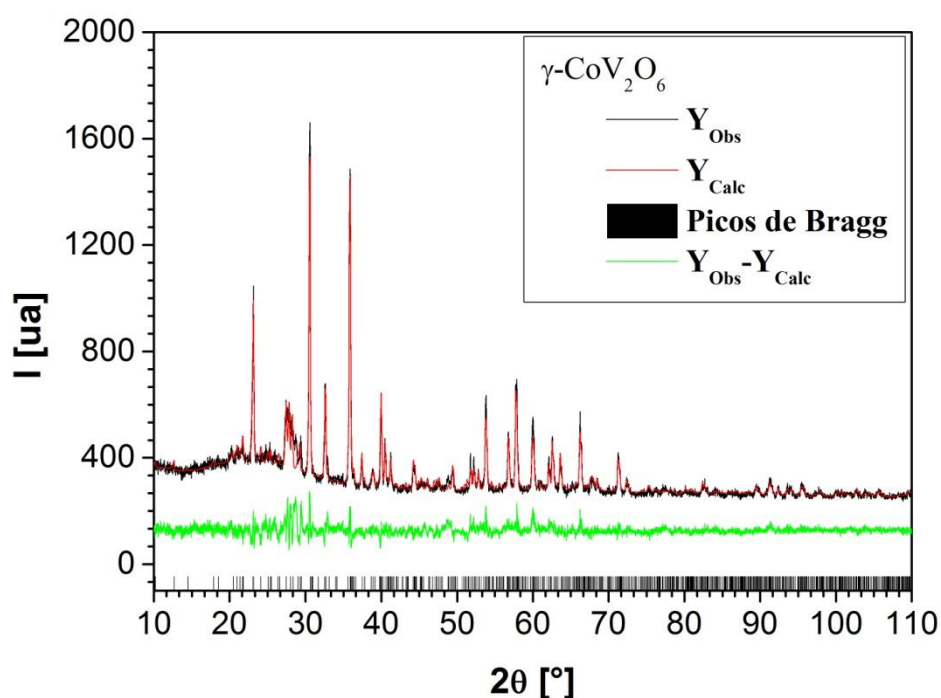


Figura 45: Concordância entre padrão de difração de raios-X e o ajuste feito pelo refinamento Rietveld para amostra de γ -CoV₂O₆ calcinada a 550°C por 10 horas. A curva preta representa o dado de difração da amostra (Y_{Obs}), a curva vermelha indica o ajuste realizado após o refinamento (Y_{Calc}), a curva verde representa a diferença entre Y_{Calc} e Y_{Obs} . As barras pretas indicam a posição 2θ para os picos de difração do padrão de γ -CoV₂O₆ utilizado na comparação.

Com o método de Rietveld também foi possível estimar o tamanho médio de cristalito da fase como sendo de 82nm.

Na Figura 46, apresentamos imagens de MEV de todas as amostras calcinadas por a 550°C. É visível que as partículas inicialmente arredondadas, ganham pescoços e tomam formas indefinidas quanto maior o tempo de calcinação. Esta análise é complementar mas não foi levada em consideração para seleção da amostra a ser estudada, tendo em vista que as amostras calcinadas por períodos inferiores a 10 horas apresentavam fases espúrias em sua composição.

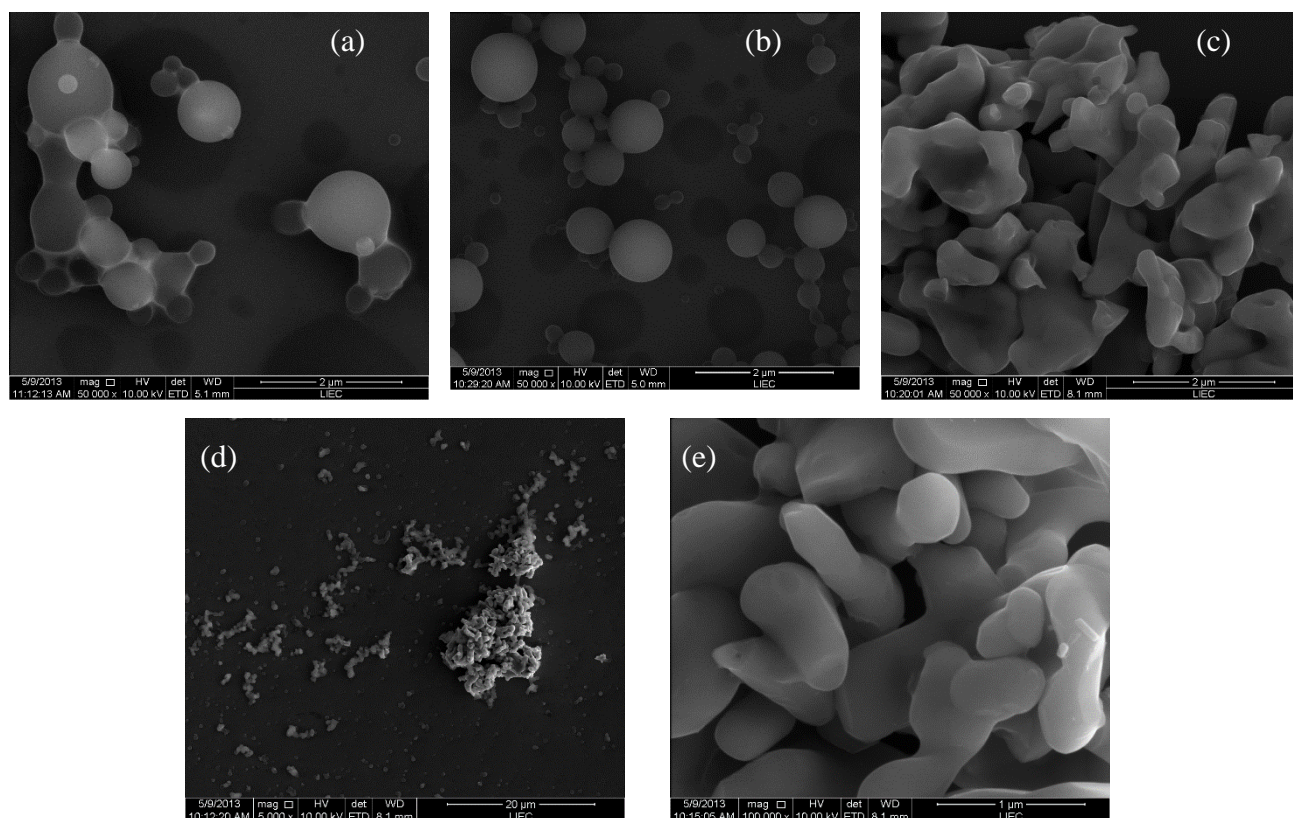


Figura 46: Imagens de MEV das amostras calcinadas a 550°C por (a) 2 horas, (b) 4 horas, (c) 6 horas, (d) e (e) por 10 horas. Em (a), (b) e (c) o aumento utilizado foi de 50.000 vezes, escala de 2µm; em (d) o aumento foi de 5.000 vezes, escala de 20µm; e em (e) o aumento foi de 100.000 vezes e escala de 1µm.

Outra técnica utilizada na análise da composição da amostra calcinada por 10 horas a 550°C foi a técnica de EDX (Energy Dispersive X-Ray Analysis, sigla em inglês). Com esta técnica foi possível confirmar a proporção entre os elementos componentes da fase e excluir a possível presença de outros elementos não desejados. Os dados são apresentados na

Figura 47, em detalhe, a proporção entre V e Co, calculada como sendo 65.26% : 34.74%, respectivamente. A presença de nenhum outro elemento, além de oxigênio, foi detectada pela técnica que confirmou a estequiometria esperada nas amostras.

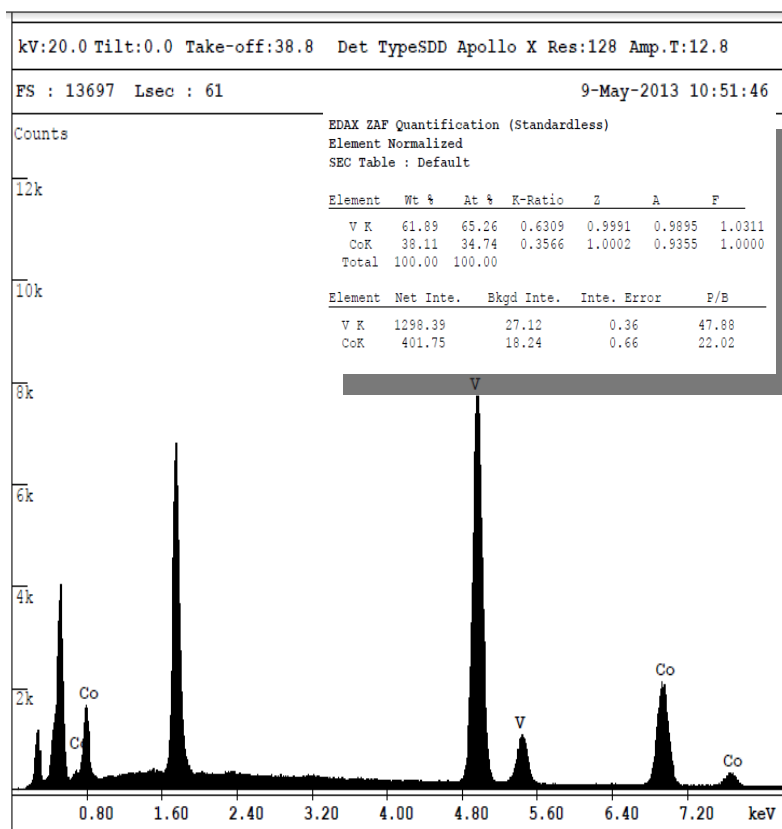


Figura 47: Medida de EDX para amostra de γ - CoV_2O_6 calcinada a 550°C por 10 horas. Os dados confirmam a proporção molar entre os átomos de Co e V, 1:2 esperada para a fase desejada.

A Figura 48 apresenta uma ilustração do mapeamento de átomos de V e Co obtido também pela técnica de EDX. Pelas imagens confirma-se a distribuição homogênea de átomos de V e Co na região analisada.

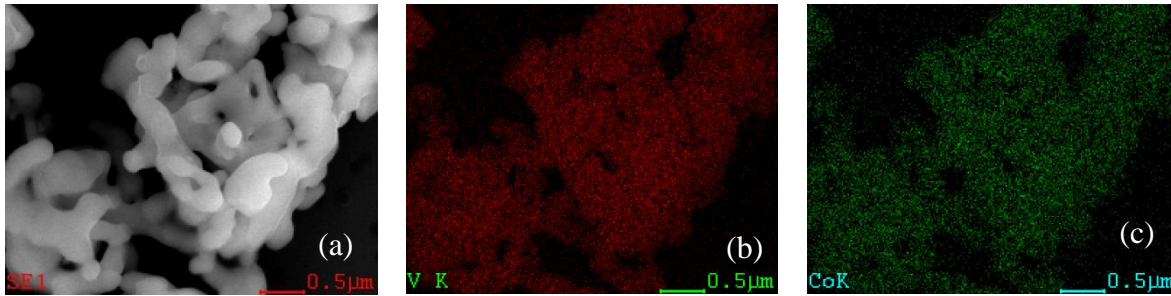


Figura 48: Mapeamento de átomos de vanádio e cobalto obtido por EDX para amostra de γ - CoV_2O_6 calcinada a 550°C por 10 horas. Em (a) a região analisada, em (b) a distribuição de átomos de vanádio e em (c) a distribuição de átomos de Co. O mapeamento mostra distribuição homogênea dos átomos de V e Co na região amostral.

5.2.2 Propriedades magnéticas

A fase γ - CoV_2O_6 apresentou propriedades magnéticas muito interessantes que foram primeiramente verificadas por medidas de magnetização em função da temperatura. As curvas ZFC e FC medidas em campos constantes de 100Oe, 1kOe, 5kOe e 10kOe possuem um máximo em 7 K (Figura 49). Abaixo desta temperatura, a magnetização decresce, mas volta a subir para campo de 100 Oe. Para campos de 1kOe, 5kOe e 10kO este aumento não foi observado, embora exista irreversibilidade entre as curvas ZFC e FC para $T < 5\text{K}$, para $T \sim 8\text{K}$ e para $T \sim 6.5\text{K}$ nas medidas a 1 kOe, 5 kOe e 10 kOe, respectivamente.

O máximo em 7K (T_N) confirma o caráter antiferromagnético de γ - CoV_2O_6 , como observado em estudos anteriores. Acima da temperatura de Néel, γ - CoV_2O_6 se torna paramagnético, e a magnetização diminui seguindo um comportamento do tipo Curie-Weiss. Entretanto, as irreversibilidades observadas nas curvas χ versus T e o aumento da suscetibilidade para temperaturas abaixo de T_N estão possivelmente ligados a momentos descompensados presentes na amostra, originários principalmente na interação na interface de grãos de tamanhos distintos [147] como também observado na amostra de Co_3O_4 .

Em 10kOe, Figura 49d, a transição antiferromagnética não possui mais um pico claro, como o observado em campos menores, mas apresenta uma mudança de comportamento com magnetização praticamente constante abaixo da temperatura de Néel. Isso se deve também a presença de momentos magnéticos descompensados presentes na amostra.

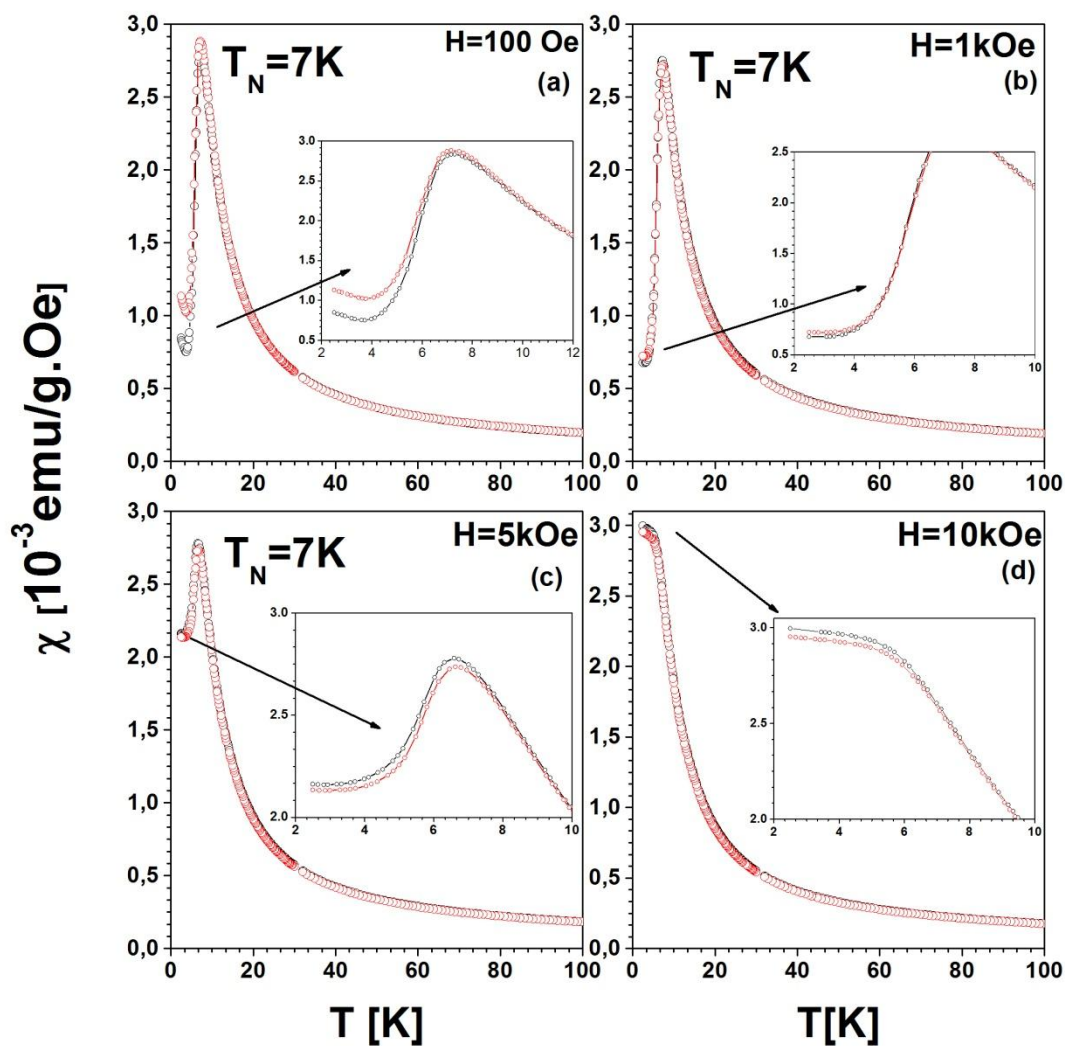


Figura 49: Curvas de suscetibilidade magnética (M/H) em função da temperatura, ZFC (círculos pretos) e FC (círculos vermelhos) em campos constantes de (a) 100 Oe, (b) 1 kOe, (c) 5 kOe e (d) 10 kOe. O detalhe em (d) mostra região de baixas temperaturas na medida a 10 kOe. A temperatura de Néel foi determinada como sendo ~ 7 K para o material.

Também foram realizadas medidas de suscetibilidade AC como função da temperatura para esta amostra (Figura 50). Estas medidas revelaram um pico adicional em torno de 3K, não

observado nas medidas de suscetibilidade DC (Figura 49), para campos maiores que 100 Oe, que exibem apenas o pico relacionado à transição antiferromagnética em 7K.

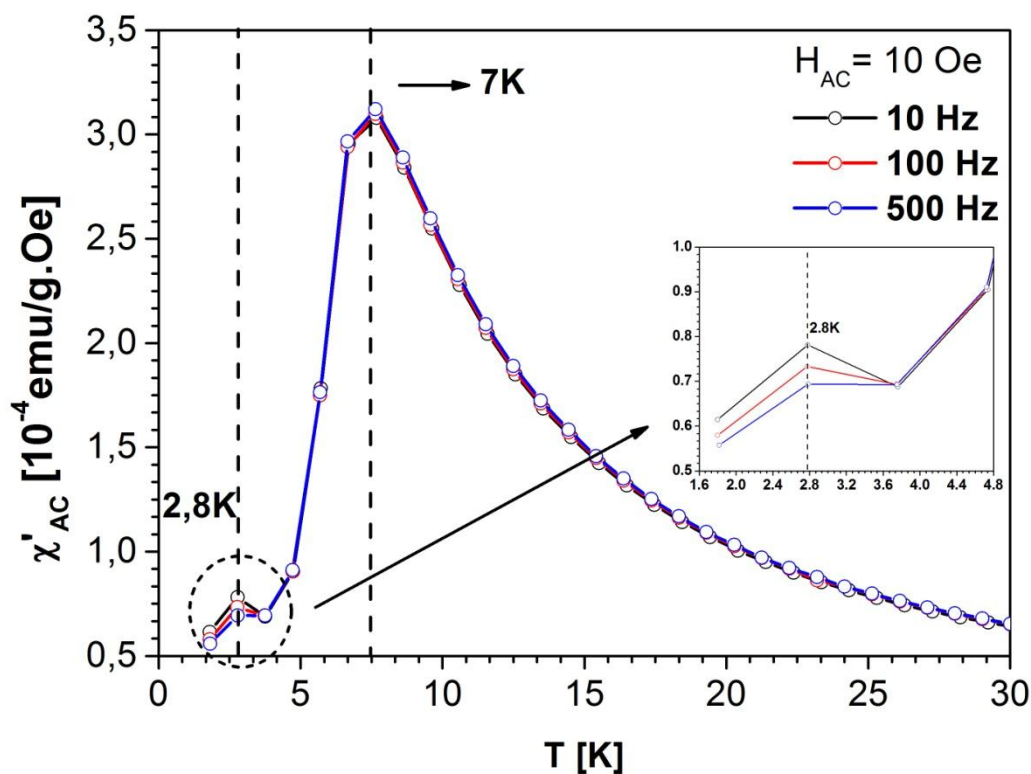


Figura 50: Dependência da suscetibilidade AC, χ' , com a temperatura para amostra de $\gamma\text{-CoV}_2\text{O}_6$. $H_{AC}=10$ Oe, $H_{DC}=0$ Oe, $f = 10$ Hz, 100 Hz e 500 Hz.

A medida de suscetibilidade AC realizada em função da temperatura não se mostrou suficiente para esclarecer a origem do pico verificado a 3K. Apesar disso, se comparada à medida de χ versus T, apresentada na Figura 49a, a medida de χ' versus T tem em comum um aumento da intensidade do sinal para temperaturas menores que 4K. Em χ' versus T (Figura 50) verifica-se que este aumento está relacionado com a diminuição da frequência do campo AC. Estas características atribuem ao pico em 2,8 K possíveis frustrações distintas das observadas como efeito do campo magnético aplicado e um possível comportamento do tipo *spin-glass*, já que o sistema apresenta H_C de 80 Oe em 3 K, como mostrado na Figura 52.

As medidas de magnetização em função do campo aplicado mostram variações do tipo escada fortemente induzidas pelo campo magnético aplicado abaixo de 7K (Figura 51 e Figura 52).

Os campos em que estas transições acontecem são $\sim 3\text{kOe}$ e $\sim 6\text{kOe}$ e podem ser observados na Figura 51 que compara a medida em 1,8K com a feita em 7K.

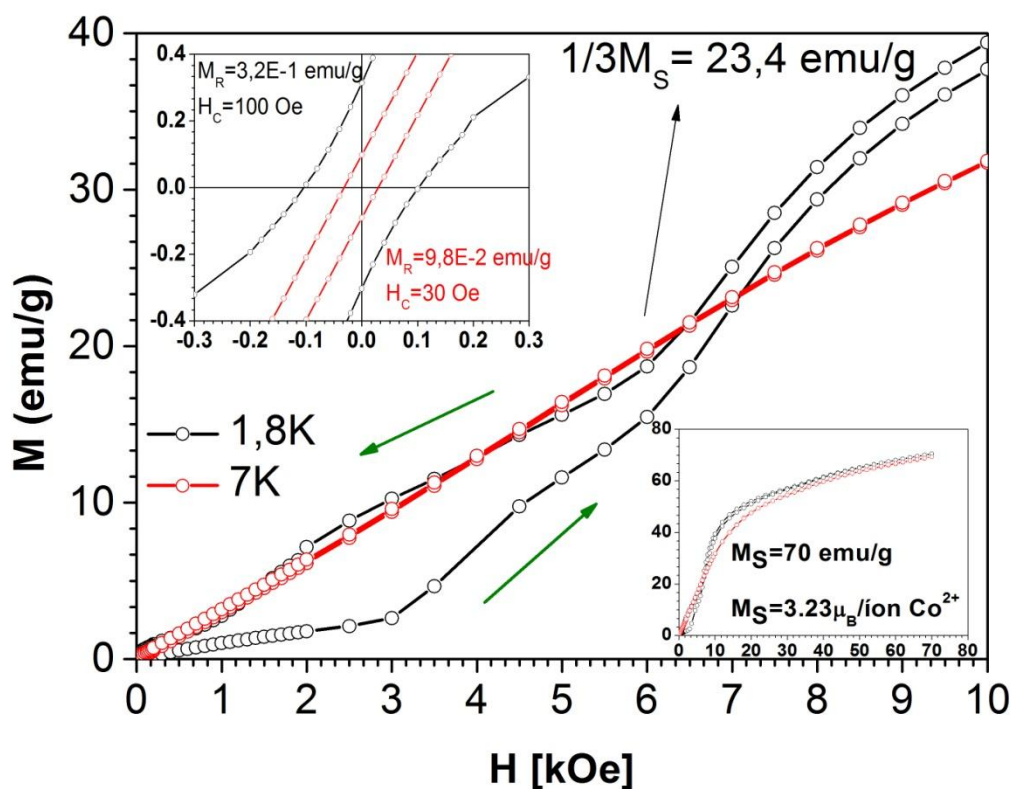


Figura 51: Curvas de magnetização (M) em função do campo aplicado (H) para amostra de $\gamma\text{-CoV}_2\text{O}_6$ calcinada a 550°C por 10 horas. Os dados foram coletados enquanto o campo era baixado de 70kOe para zero e depois aumentando de zero para 70kOe novamente, tanto em 1.8K quanto em 7K . No gráfico é possível observar que nas duas temperaturas o sistema atinge a mesma magnetização de saturação, 70 emug , equivalente a $3,23\ \mu_{\text{B}}/\text{ion Co}^{2+}$. No detalhe à esquerda também são apresentadas os valores de M_{R} e H_{C} .

Para $H < 3\text{kOe}$, em $1,8\text{K}$, o sistema está no estado antiferromagnético, como observado na curva de χ versus T (Figura 49b e Figura 49c) em que o campo aplicado encontra-se nesta faixa. Além disso, observa-se uma inclinação na curva de magnetização, além de considerável histerese. Estes dois efeitos estão possivelmente relacionados com o fato de que na estrutura do $\gamma\text{-CoV}_2\text{O}_6$ há um ângulo entre as ligações Co-Co . Esta distorção estrutural dentro da cadeia pode levar a um efeito anisotrópico, em adição à interação antiferromagnética, além das contribuições das magnetizações dos policristais que compõem o material, o que causa o efeito observado na medida

de magnetização em função do campo aplicado para $H < 3 \text{ kOe}$ (Figura 51). Para campos entre 3 kOe e 6 kOe, também se observa histerese com aumento da inclinação na curva de magnetização, indicando o aparecimento de ferrimagnetismo induzido por campo (Figura 51) como já observado em amostras de $\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_6$ [49].

Embora estudos em monocristais e filmes finos epitaxiais deste mesmo material tenham mostrado claramente a presença de platôs a $1/3$ da M_S [159,151], em nosso sistema, este platô é menos claro e ocorre em torno de 20 emu/g ($1,08\mu_B$), aproximadamente a $1/3$ da M_S ($3,23\mu_B/\text{Co}^{2+}$). Este valor é muito próximo do já observado em filmes finos da mesma fase, $3\mu_B/\text{Co}^{2+}$ [66] e está em concordância com o valor devido unicamente ao spin do íon Co^{2+} que é também de $3\mu_B$ [51]. O valor de M_S usado em nossos cálculos não é exato, é uma simplificação, tendo em vista que o sistema não atinge exatamente a saturação como está evidente na Figura 49 nem mesmo para campos de 70 kOe . A não observação de um platô claro pode ser atribuída a contribuições com diferentes orientações dos cristalitos com relação ao campo magnético aplicado.

Também foram realizadas medidas magnetização em função do campo aplicado em 3 K com intuito de avaliar a origem do pico observado nesta temperatura na medida χ' versus T (Figura 50). De fato, em 3 K o sistema apresenta o mesmo tipo de comportamento observado em $1,8 \text{ K}$ e há apenas uma redução da M_R (magnetização remanente) e do H_C (campo coercivo) observados. Acreditamos que estudos mais profundos sobre a resposta de campos AC aplicados em função da temperatura e campo magnético DC serão necessárias para o entendimento da origem desse pico.

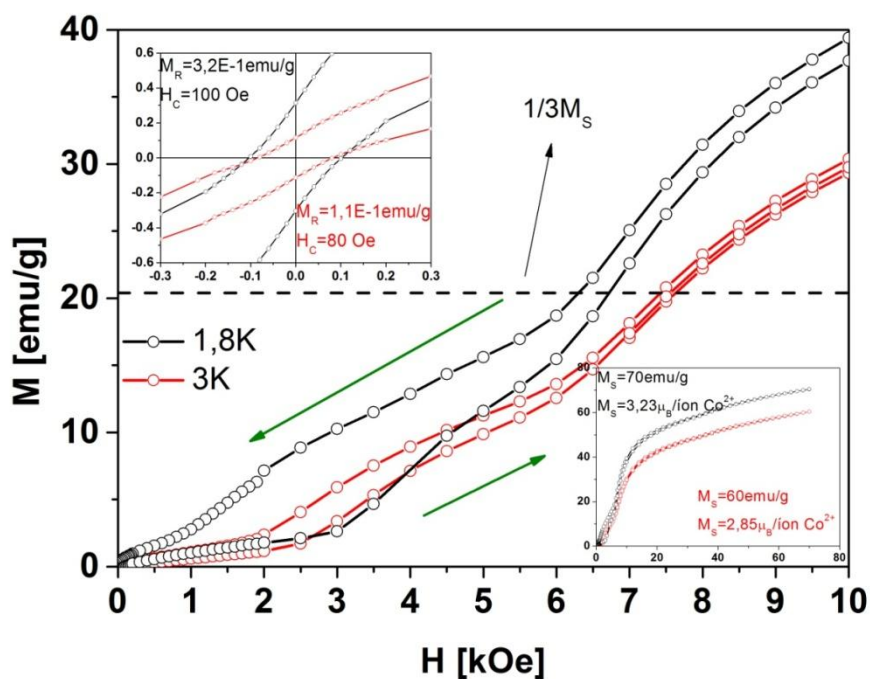


Figura 52: Curvas de magnetização em função do campo aplicado para amostra de γ - CoV_2O_6 calcinada a 550°C por 10 horas. Os dados foram coletados enquanto o campo era baixado de 70kOe para zero e depois aumentando de zero para 70 kOe novamente, tanto em 1.8 K quanto em 3 K. No gráfico é possível observar que há redução da magnetização de saturação em 3 K, 60 emu/g, equivalente a $2,85 \mu_B/\text{ion Co}^{2+}$. No detalhe à esquerda também são apresentadas os valores de M_R e H_C .

Na Figura 53 apresentamos o gráfico que compara as medidas de magnetização em função do campo aplicado nas temperaturas de 3K e 7K. Observa-se o comportamento do tipo escada em 3K, não observado em 7K, além do aumento da magnetização de saturação com o aumento da temperatura.

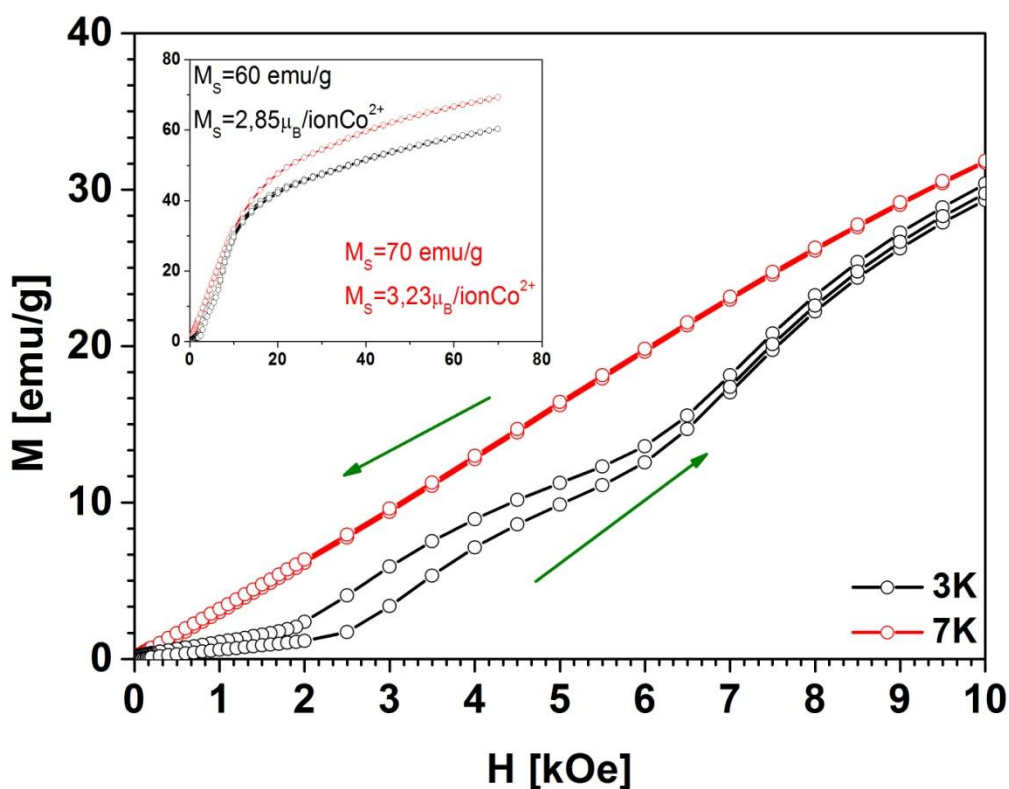


Figura 53: Curvas de magnetização em função do campo aplicado para amostra de γ - CoV_2O_6 calcinada a 550°C por 10 horas. Os dados foram coletados enquanto o campo era baixado de 70 kOe para zero e depois aumentando de zero para 70kOe novamente, tanto em 3K quanto em 7K.

A seguir, apresentamos na Tabela 4 um resumo dos valores de M_S , M_R e H_C obtidos nas curvas de magnetização em função do campo aplicado para temperaturas entre 1,8K e 7K. Observa-se que com o aumento da temperatura há uma redução do campo coercivo, como esperado, pois em 7K o sistema deixa de ser antiferromagnético para se tornar paramagnético. Entretanto, a magnetização de saturação que é de 70emu/g ($3,23 \mu_B/\text{Co}^{2+}$) em 1,8K cai para 60 ($2,85 \mu_B/\text{Co}^{2+}$) em 3K e volta a subir para o valor observado em 1,8K quando em 7K. Ambos os valores de M_S são muito próximo do devido ao spin do íon Co^{2+} mas em 3K acreditamos que exista uma competição entre os processos de relaxação e o de magnetização capaz de causar a redução deste valor.

Tabela 4: Valores para Magnetização de saturação (M_S), magnetização remanente (M_R) e campo coercivo (H_C) para temperaturas entre 1,8K e 7K obtidos através da curva de magnetização em função de campo aplicado para amostra de $\gamma\text{-CoV}_2\text{O}_6$.

Temperatura [K]	M_S [emu/g] (μ_B/Co^{2+})	M_R [emu/g]	H_C [Oe]
1,8	70 (3,23)	3,2E-1	100
3K	60 (2,85)	1,1E-1	80
7K	70 (3,23)	9,3E-2	30

Na Figura 54, que compara as medidas de magnetização em função do campo em 1,8K, 3K e 7K, não se observa deslocamento dos platôs como aumento da temperatura, apenas uma diminuição da intensidade da magnetização quanto a temperatura é aumentada de 1,8K para 3K, voltando a subir para 7K.

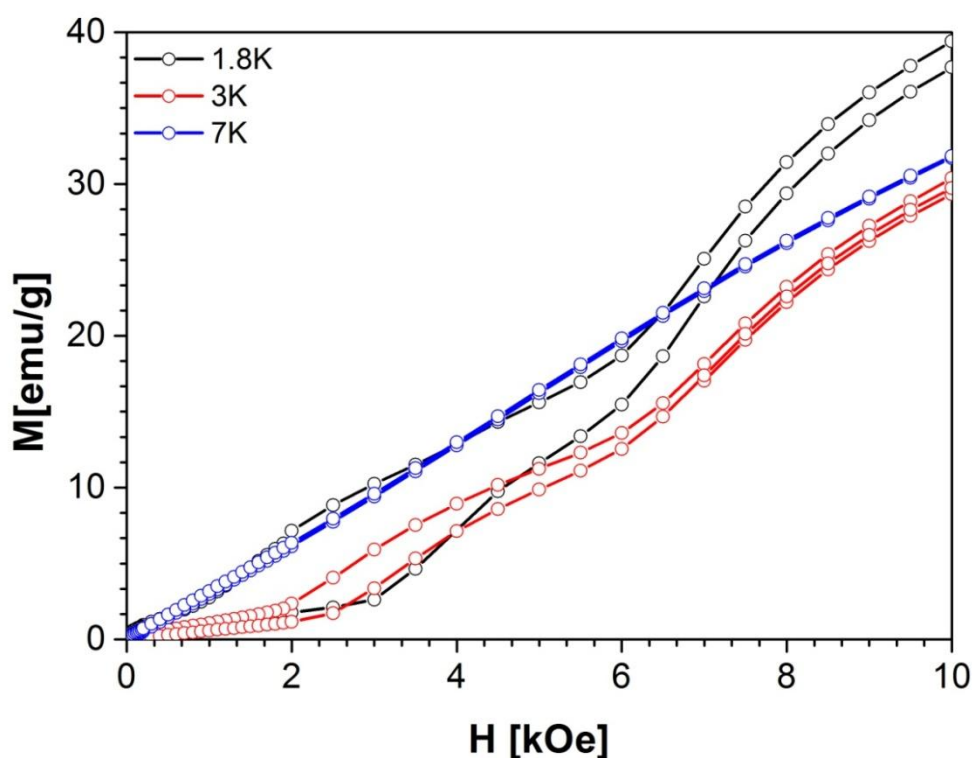


Figura 54: Curvas de magnetização em função do campo aplicado, 1,8K, 3K e 7K, para amostra de $\gamma\text{-CoV}_2\text{O}_6$ calcinada a 550°C por 10 horas. Os dados foram coletados enquanto o campo era baixado de 70kOe para zero e depois aumentando de zero para 70kOe novamente. No gráfico é possível observar o deslocamentos para a direita dos platôs com o aumento da temperatura.

Na Figura 55, é possível observar que para temperaturas maiores que 7K os sistema se encontra no estado paramagnético. Este comportamento era esperado tendo em vista que nas medidas de χ versus T, apresentadas na Figura 49, os as curvas paramagnéticas são vistas para temperaturas maiores que T_N para todos os campos aplicados. Acima de 7K o sistema não apresentou H_C significativo.

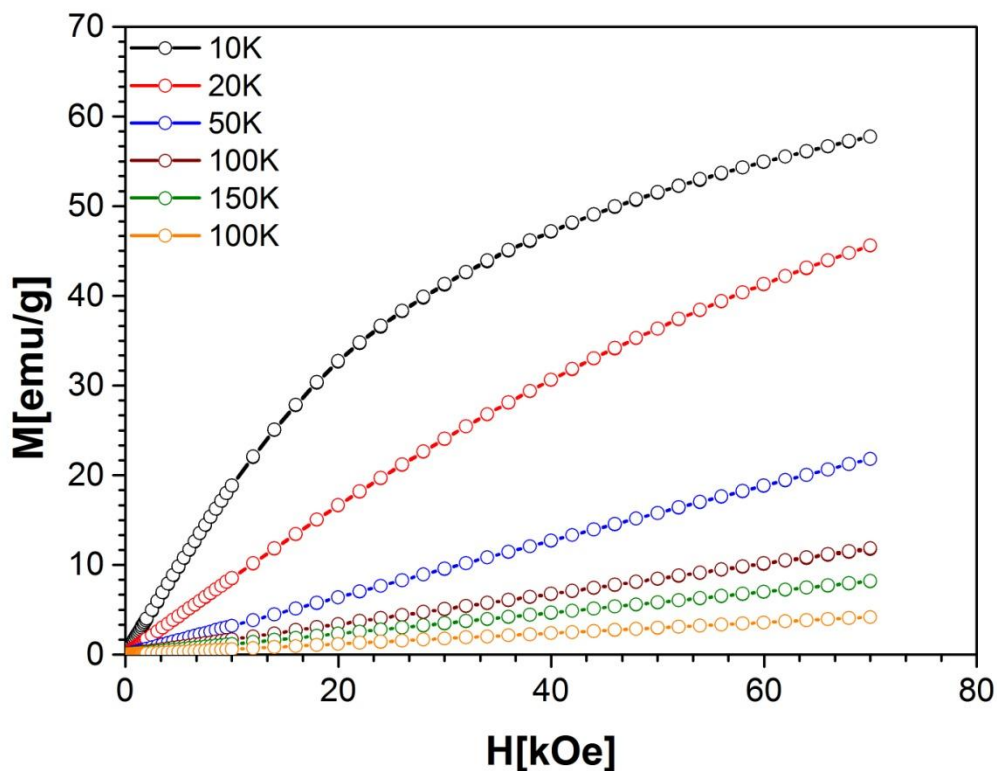


Figura 55: Curvas de magnetização em função do campo aplicado para amostra de γ - CoV_2O_6 calcinada a 550°C por 10 horas. Os dados foram coletados enquanto o campo era baixado de 70kOe para zero e depois aumentando de zero para 70kOe novamente. No gráfico é possível observar o comportamento típico de paramagneto. O sistema não apresenta H_C em todo o intervalo de temperatura apresentado.

5.3 Conclusão

Nesta última parte do trabalho estudamos as condições de síntese e determinamos as propriedades estruturais e magnéticas de amostra de γ -CoV₂O₆. Verificamos que com a calcinação a 550°C por 10 horas é possível obter a fase triclínica do vanadato de cobalto II sem a presença de fases espúrias.

O estudo das propriedades magnéticas deste material revelaram o comportamento do tipo “escada” nas curvas de magnetização em função do campo aplicado, como já relatado na literatura. Entretanto, medidas de suscetibilidade AC em função da temperatura revelaram um pico ainda não verificado em cerca de 2,8 K cuja intensidade varia com a frequência de excitação.

Os valores de M_S , M_R e H_C obtidos nas curvas de magnetização em função do campo aplicado para temperaturas entre 1,8K e 7K mostraram que com o aumento da temperatura há uma redução do campo coercivo. Entretanto, a magnetização de saturação que é de 70 emu/g ($3,23 \mu_B/\text{Co}^{2+}$) em 1,8K cai para 60 emu/g ($2,85 \mu_B/\text{Co}^{2+}$) em 3 K e volta a subir para o valor observado em 1,8K quando em 7K. Os valores de M_S são muito próximos do devido unicamente ao spin do íon Co^{2+} , mas em 3 K existe um processo capaz de reduzir este valor. Sugerimos que o mecanismo envolva uma competição entre o processo de relaxação e o de magnetização que precisam ser explorados profundamente.

Capítulo 6

Considerações finais e perspectivas

Nesta tese foram apresentados os resultados do estudo de três sistemas de óxidos com comportamentos magnéticos peculiares: V_2O_5 , Co_3O_4 e $\gamma-CoV_2O_6$. Inicialmente foi desenvolvido um longo estudo para determinação das condições de síntese dos materiais e em seguida foram realizados experimentos para investigação das propriedades estruturais, óticas e magnéticas das amostras.

O primeiro óxido estudado, V_2O_5 , se mostrou um semicondutor com *band gap* de 2,2eV a 300K. Foram observadas duas bandas de emissão para o material, uma devido ao *gap* e outra devido a defeitos, neste caso, vacâncias de oxigênio presentes no material. Neste óxido o estudo das propriedades óticas foi essencial para compreensão das propriedades magnéticas observadas, tendo em vista que a amostra apresentou comportamento paramagnético sobreposto à transição antiferromagnética no intervalo de 80K a 150K, mesma temperatura em que a banda de emissão devido a defeitos é mais intensa para o sistema. Sugerimos que neste intervalo de temperatura a interação dos pólarons, criados devido à presença de vacâncias de oxigênio no sistema, é mais ativa e responsável pelo acoplamento antiferromagnético observado nas medidas de suscetibilidade magnética em função da temperatura e confirmado pelo ajuste de Curie-Weiss aos dados obtidos.

No futuro um estudo utilizando cálculos de densidade de estados e medidas de XPS (Espectroscopia de Fotoemissão de Raios-X) será imprescindível para compreender de maneira mais profunda a configuração dos spins e a ocupação dos orbitais V3d e O2p, ou até mesmo, no orbital hibridizado que possivelmente se forma com a criação da banda de defeitos.

No segundo sistema explorado, o Co_3O_4 , também foram estudadas as condições de síntese adequadas para a obtenção da fase, sem formação de outras espúrias e agregados. Observou-se que este material apresenta tanto características de amostra *bulk* como de nanopartículas, tendo em vista que foi observada transição antiferromagnética em 32K, como esperado para amostras *bulk*, mas também foi verificada uma transição adicional em temperaturas ainda mais baixas (T_f). Com base

nas medidas de suscetibilidade AC em função da temperatura para diferentes frequências de excitação, observamos o deslocamento da posição de T_f com o aumento da frequência. Acreditamos que esta transição em baixíssimas temperaturas está relacionada a frustrações entre os momentos que compõem a rede magnética do material aliada à presença de partículas de tamanhos diferentes que alteram as condições de superfície dos grãos dando origem a momentos descompensados que podem contribuir nas frustrações além de gerar aumento na magnetização em temperaturas menores que a da transição. Descartamos a possibilidade de comportamento do tipo *spin-glass* em T_f por não termos observado histerese em temperatura inferior a da transição.

Um estudo futuro que avalie a resposta da suscetibilidade magnética à aplicação de campos AC e DC variados, além de outras frequências de excitação poderia contribuir para a compreensão do tipo de relaxação que ocorre em T_f .

O último material estudado nesta tese, o γ - CoV_2O_6 , apresentou comportamento do tipo “escada” nas curvas de magnetização em função do campo aplicado, mostrando que suas transições são fortemente dependentes desta variável. O material possui transição antiferromagnética em 7K, já relatada na literatura, mas um estudo da medida de suscetibilidade AC em função da temperatura revelou uma transição adicional em torno de 2,8K que ainda não foi relatada por outros autores. Além disso, medidas de suscetibilidade magnética AC mostraram que há aumento da intensidade do pico desta transição com a variação da frequência de excitação.

Os valores de M_S , M_R e H_C obtidos nas curvas de magnetização em função do campo aplicado para temperaturas entre 1,8K e 7K mostraram que com o aumento da temperatura há uma redução do campo coercivo, como esperado, pois em 7K o sistema deixa de ser antiferromagnético para se tornar paramagnético. Entretanto, a magnetização de saturação em 1,8K cai em 3K e volta a subir para o valor observado em 1,8K quando se atinge 7K. Todos os valores de M_S observados são muito próximo do devido ao spin do íon Co^{2+} , entretanto, em 3K a competição entre o processo de relaxação e o de magnetização é capaz de reduzir este valor.

Este material tem publicações muito recentes e há muito ainda a ser explorado. Propomos um estudo futuro que explore os tempos de relaxação com campos de excitação AC e DC além da investigação das relações desses resultados com o tamanho de partícula e cristalito presente nas amostras.

Referências

- [1] G. J. B. Rodriguez, “O Porque de Estudarmos os Materiais Magnéticos,” *Rev. Bras. Ensino Física*, vol. 20, no. 4, pp. 315–320, 1998.
- [2] C. E. R. Torres, L. Errico, F. Golmar, A. M. M. Navarro, A. F. Cabrera, S. Duhalde, F. H. Sánchez, and M. Weissmann, “The role of the dopant in the magnetism of Fe-doped SnO₂ films,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 316, no. 2, pp. e219–e222, Sep. 2007.
- [3] J. M. D. Coey, “Dilute magnetic oxides,” *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 10, pp. 83–92, Apr. 2006.
- [4] N. H. Hong, J. Sakai, W. Prellier, and A. Hassini, “Transparent Cr-doped SnO₂ thin films; ferromagnetism beyond room temperature with a giant magnetic moment,” *J Phys Mater*, vol. 17, p. 1697, 2005.
- [5] D. S. Mathew and R. Juang, “An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions,” *Chem. Eng. J.*, vol. 129, no. 1–3, pp. 51–65, May 2007.
- [6] J. M. D. Coey, “d⁰ Ferromagnetism,” *Solid State Sci.*, vol. 7, no. 6, pp. 660–667, Jun. 2005.
- [7] J. M. D. Coey, P. Stamenov, R. D. Gunning, M. Venkatesan, and K. Paul, “Ferromagnetism in defect-ridden oxides and related materials,” *New J. Phys.*, vol. 12, no. 5, p. 053025, May 2010.
- [8] C. Fitzgerald, M. Venkatesan, L. Dorneles, R. Gunning, P. Stamenov, J. Coey, P. Stampe, R. Kennedy, E. Moreira, and U. Sias, “Magnetism in dilute magnetic oxide thin films based on SnO₂,” *Phys Rev. B*, vol. 74, no. 11, p. 115307, Sep. 2006.
- [9] J. M. D. Coey, M. Venkatesan, P. Stamenov, C. Fitzgerald, and L. Dorneles, “Magnetism in hafnium dioxide,” *Phys. Rev. B*, vol. 72, no. 2, p. 024450, Jul. 2005.

- [10] A. M. Abdel Hakeem, "Room-temperature ferromagnetism in $Zn_{1-x}Mn_xO$," *J. Magn. Mater.*, vol. 322, no. 6, pp. 709–714, Mar. 2010.
- [11] V. Fernandes, R. J. O. Mossaneck, P. Schio, J. J. Klein, A. J. A. De Oliveira, W. A. Ortiz, N. Mattoso, J. Varalda, W. H. Schreiner, M. Abbate, and D. H. Mosca, "Dilute-defect magnetism: Origin of magnetism in nanocrystalline CeO_2 ," *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 035202, 2009.
- [12] M. Matsumoto, Y; Murakami, M; Shono, T; Hasegawa, T; Fukumura, T; Kawasaki, "Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide," *Science (80-.)*, vol. 291, pp. 854–856, 2001.
- [13] T. Matsumoto, Y; Takahashi, R; Murakami, M; Koida, T; Fan, X-J; Hasegawa, "Ferromagnetism in Co-doped TiO_2 rutile thin films grown by laser molecular beam epitaxy," *Jpn J Appl Phys*, vol. 40, pp. L1204–6, 2001.
- [14] W. Wang, Z; Wang, W; Tang, J; Tung, L. D; Spinu, L; Zhou, "Extraordinary Hall effect and ferromagnetism in Fe-doped reduced rutile," *Appl Phys Lett*, vol. 83, pp. 518–520, 2003.
- [15] F. Hong, N.H; Sakai, J; Prellier, W; Hassini, A; Ruyter, A; Gervais, "Ferromagnetism in transition-metal-doped TiO_2 thin films," *Phys Rev. B*, vol. 70, p. 195204, 2004.
- [16] S. N. Ogale, S.B; Choudhary, R.J; Buban, J.P; Lofland, S.E; Shinde, S.R; Kale, "High temperature ferromagnetism with a giant magnetic moment in transparent Co-doped SnO_2 ," *Phys Rev Lett*, vol. 91, p. 077205, 2003.
- [17] T. Ueda, K; Tabata, H; Kawai, "Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films," *Appl Phys Lett*, vol. 79, pp. 988–90, 2001.
- [18] J. M. D. Venkatesan, M; Fitzgerald, C.B; Lunney, J.G; Coey, "Anisotropic ferromagnetism in substituted zinc oxide," *Phys Rev Lett*, vol. 93, p. 177206, 2004.
- [19] J. B. Buchholz, D, B; Changm, R.P.H; Song, J.H; Ketterson, "Room-temperature ferromagnetism in Cu-doped ZnO films," *Appl Phys Lett*, vol. 87, p. 082504, 2005.

- [20] V. Hong, N.H; Sakai, J; Poirot, N; Brize, “Room-temperature ferromagnetism observed in undoped semiconducting and insulating oxide thin film,” *Phys Rev. B*, vol. 73, p. 132404, 2006.
- [21] D. A. Yoon, S.D; Chen, Y; Yang, A; Goodrich, T.L; Zuo, X; Arena, “Oxygen-defect-induced magnetism to 880K in semiconducting anatase TiO_{2-x} films,” *J Phys Condens. Matter*, vol. 18, pp. L355–61, 2006.
- [22] J. E. Greedan, “Frustrated rare earth magnetism: Spin glasses, spin liquids and spin ices in pyrochlore oxides,” *J. Alloys Compd.*, vol. 408–412, pp. 444–455, Feb. 2006.
- [23] H. Liu, Y. Zou, L. Ling, L. Zhang, W. Tong, C. Zhang, and Y. Zhang, “Frustrated magnetism and dynamical properties in pyrochlore-type magnet $\text{Dy}_2\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$,” *J. Magn. Mater.*, vol. 369, pp. 107–113, Nov. 2014.
- [24] G. C. Lau, T. M. McQueen, Q. Huang, H. W. Zandbergen, and R. J. Cava, “Long- and short-range order in stuffed titanate pyrochlores,” *J. Solid State Chem.*, vol. 181, no. 1, pp. 45–50, Jan. 2008.
- [25] J. Alam, Y. M. Jana, and A. A. Biswas, “Magnetic ground-state of strongly frustrated pyrochlore anti-ferromagnet $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$,” *J. Magn. Mater.*, vol. 361, pp. 175–181, Jun. 2014.
- [26] R. N. Bhowmik, R. Ranganathan, and R. Nagarajan, “Coexistence of spin glass and superparamagnetism with ferrimagnetic order in polycrystalline spinel,” *J. Magn. Mater.*, vol. 299, no. 2, pp. 327–337, Apr. 2006.
- [27] A. M. Alakrmi, R. E. Vandenberghe, and E. De Grave, “Mössbauer study of the re-entrant spin-glass behaviour in the mixed spinel ferrites $\text{Mg}_{0.9+x}\text{Fe}_{2(1-x)}\text{Ni}_{0.1}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($x=0.5$ and 0.6),” *J. Magn. Mater.*, vol. 322, no. 5, pp. 510–516, Mar. 2010.
- [28] Y. Hayakawa, S. Kohiki, M. Sato, Y. Sonda, T. Babasaki, H. Deguchi, A. Hidaka, H. Shimooka, and S. Takahashi, “Magnetism of diluted Co_3O_4 nanocrystals,” *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 9, no. 2, pp. 250–252, Feb. 2001.
- [29] R. N. Bhowmik and R. Ranganathan, “Anomaly in cluster glass behaviour of $\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel oxide,” *J. Magn. Mater.*, vol. 248, pp. 101–111, 2002.

- [30] A. Maignan, C. Martin, K. Singh, C. Simon, O. I. Lebedev, and S. Turner, "From spin induced ferroelectricity to dipolar glasses: Spinel chromites and mixed delafossites," *J. Solid State Chem.*, vol. 195, pp. 41–49, Nov. 2012.
- [31] A. P. Ramirez, "Strongly geometrically frustrated magnets," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 24, pp. 453–80, 1994.
- [32] M. Ando, M; Kobayashi, T; Iijima, S; Haruta, "Optical recognition of CO and H₂ by use of gas-sensitive Au–Co₃O₄ composite films," *J Mater Chem*, vol. 7, p. 1779, 1997.
- [33] L. A. Lou, X W; Deng, D; Lee, J Y; Archer, "Self-supported formation of needlike Co₃O₄ nanotubes and their applications as lithium-ion battery electrodes," *Adv Mater*, vol. 20, pp. 258–262, 2008.
- [34] S.-X. Chou, S-L.; Wang, J-Z; Liu, H-K, Dou, "Electrochemical deposition of porous Co₃O₄ nanostructures thin film for lithium-ion battery," *J Power Sources*, vol. 182, pp. 359–364, 2008.
- [35] C. V. Mate, V R; Shirai, M; Rode, "Heterogeneous Co₃O₄ catalyst for selective oxidation of aqueous veratryl alcohol using molecular oxygen," *Catal Commun*, vol. 33, pp. 66–69, 2013.
- [36] A. Warang, T; Patel, N; Santini, A; Bazzanella, N; Kale, A; Miotello, "Pulsed laser deposition of Co₃O₄ nanoparticles assembled coating: role of substrate temperature to tailor disordered to crystalline phase and related photocatalytic activity in degradation of methylene blue," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 423–424, pp. 21–27, 2012.
- [37] J. Li, W-Y; Xu, L-N; Chen, "Co₃O₄ nanomaterials in lithium-ion batteries and gas sensor," *Adv Funct Mater*, vol. 15, pp. 851–857, 2005.
- [38] A. H. Hill, A. Harrison, C. Ritter, W. Yue, and W. Zhou, "Neutron powder diffraction and magnetic studies of mesoporous Co₃O₄," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 323, no. 2, pp. 226–231, Jan. 2011.
- [39] J. Pal and P. Chauhan, "Study of physical properties of cobalt oxide (Co₃O₄) nanocrystals," *Mater. Charact.*, vol. 61, no. 5, pp. 575–579, May 2010.

- [40] M. Rashad, M. Rüsing, G. Berth, K. Lischka, and A. Pawlis, "CuO and Co₃O₄ Nanoparticles : Synthesis , Characterizations , and Raman Spectroscopy," vol. 2013, 2013.
- [41] Y. Zhang, Y. Chen, T. Wang, J. Zhou, and Y. Zhao, "Synthesis and magnetic properties of nanoporous Co₃O₄ nanoflowers," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 114, no. 1–3, pp. 257–261, Sep. 2008.
- [42] V. Balouria, S. Samanta, a. Singh, a. K. Debnath, A. Mahajan, R. K. Bedi, D. K. Aswal, and S. K. Gupta, "Chemiresistive gas sensing properties of nanocrystalline Co₃O₄ thin films," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 176, pp. 38–45, Jan. 2013.
- [43] S. A. Makhoulouf, "Magnetic properties of Co₃O₄ nanoparticles," vol. 246, no. September 2001, pp. 184–190, 2002.
- [44] H. T. Zhu, J. Luo, J. K. Liang, G. H. Rao, J. B. Li, J. Y. Zhang, and Z. M. Du, "Synthesis and magnetic properties of antiferromagnetic Co₃O₄ nanoparticles," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 403, no. 18, pp. 3141–3145, Sep. 2008.
- [45] M. Lenertz, S. Colis, C. Ulhaq-Bouillet, and a. Dinia, "Epitaxial growth of γ -CoV₂O₆ thin films: Structure, morphology, and magnetic properties," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 21, p. 212407, 2013.
- [46] F. Kodama, K; Takigawa, M; Horvatic, M; Berthier, C; Kageyama, H; Ueda, Y; Miyahara, S; Becca, F; Mila, "Magnetic Superstructure in the Two-Dimensional Quantum," *Science*, vol. 298, no. 2002, p. 395, 2002.
- [47] A. Moubah, R; Colis, S; Corinne, U; Drillon, M; Dinia, "Effect of the nanometric scale thickness on the magnetization steps in Ca₃Co₂O₆ thin films.," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 23, p. 276002, Jul. 2011.
- [48] S. M. Zanetti, E. R. Leite, and E. Longo, "An alternative chemical route for synthesis of SrBi₂Ta₂O₉ thin films," *J. Mater. Res.*, vol. 15, no. 10, pp. 2091–2095, 2000.
- [49] X. Yao, "1/3 magnetization plateau induced by magnetic field in monoclinic CoV₂O₆," *J. Phys. Chem. A*, vol. 116, pp. 2278–82, Mar. 2012.

- [50] K. Singh, A. Maignan, D. Pelloquin, O. Perez, and C. Simon, “Magnetodielectric coupling and magnetization plateaus in α -CoV₂O₆ crystals,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 13, p. 6436, 2012.
- [51] Z. He, J. Yamaura, Y. Ueda, and W. Cheng, “CoV₂O₆ Single Crystals Grown in a Closed Crucible: Unusual Magnetic Behaviors with Large Anisotropy and 1/3 Magnetization Plateau,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 22, pp. 7554–5, Jun. 2009.
- [52] K. Hase M; Masanori, K; Kitazawa, H; Tsujii, N; Suzuki, O; Ozawa, G. Kido, M. Imai, and X. Hu, “1/3 magnetization plateau observed in the spin-1/2 trimer chain compound Cu₃(P₂O₆OH)₂,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 10, p. 104419, Mar. 2006.
- [53] M. Lenertz, J. Alaria, D. Stoe, S. Colis, and A. Dinia, “Magnetic Properties of Low-Dimensional α and γ CoV₂O₆,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, pp. 17190–17196, 2011.
- [54] X. Xiao and B. Yan, “Hybrid precursors synthesis and optical properties of LnNbO₄:Bi³⁺ blue phosphors and Bi³⁺ sensitizing of on Dy³⁺’s luminescence in YNbO₄ matrix,” *J. Alloys Compd.*, vol. 421, no. 1–2, pp. 252–257, Sep. 2006.
- [55] M.-H. Smith, R. L.; Rohrer, G. S.; Lee, K. S.; Seo, D-K.; Whangbo, “A scanning probe microscopy study of the (001) surfaces,” *Surf. Sciene*, vol. 367, pp. 87–95, 1996.
- [56] M. P. Pechini, “Patente dos EUA No 3.330.697,” 3.330.697, 1967.
- [57] J. M. D. Coey, M. Venkatesan, and C. B. Fitzgerald, “Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides.,” *Nat. Mater.*, vol. 4, no. 2, pp. 173–9, Feb. 2005.
- [58] A. P. Guimarães, *Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos*. EdUSP, 2009, p. 360.
- [59] C. D. Cullity, B. D; Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, Second Edi. A Jhon Wiley & Sons, INC., Publication, 2009.
- [60] M. H. Rhyee, J. S; Oh, B.H; Cho, B.K; Jung, “Formation of midgap states and ferromagnetism in semiconducting CaB₆,” *Phys Rev B*, vol. 69, p. 113202, 2004.
- [61] J. M. D. . Skomski, R.; Coey, *Permanent Magnetism*. CRC Press, 1999, p. 416.

- [62] T. Dietl, “Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors,” *Science* (80-.), vol. 287, pp. 1019–1022, Feb. 2000.
- [63] S. Das Sarma, “A new class of device based on the quantum of electron spin, rather than on charge, may yield the next generation of microelectronics,” *Am. Sci*, vol. 89, p. 516, 2001.
- [64] A. Kaminski and S. Das Sarma, “Polaron Percolation in Diluted Magnetic Semiconductors,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, no. 24, p. 247202, May 2002.
- [65] T. Dietl and J. Spalek, “Effect of Fluctuations of Magnetization on the Bound Magnetic Polaron: Comparison with Experiment,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 48, p. 355, 1982.
- [66] P. A. Wolff, R. N. Bhatt, and A. C. Durst, “Polaron-polaron interactions in diluted magnetic semiconductors,” *J. Appl. Phys.*, vol. 79, p. 5196, 1996.
- [67] G. Van Esch, A; Van Bockstal, L; De Boeck, J; Verbanck, G; van Steenbergen, A. S; Wellmann, P. J; Grietens, B.; Bogaerts, R; Herlach, F; Borghs, “Interplay between the magnetic and transport properties in the III-V diluted magnetic semiconductor,” *Phys Rev B*, vol. 56, p. 13103, 1997.
- [68] J. . Dietl, T.; Spalek, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 48, p. 355, 1982.
- [69] A. C. . Wolff, P. A.; Bhatt, R. N.; Durst, “No Title,” *J. Appl. Phys.*, vol. 79, p. 5196, 1996.
- [70] A. P. Binder, K; Young, “Spin glasses : Experimental and open questions facts , theoretical concepts ,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 58, no. 4, p. 801, 1986.
- [71] F. R. Buschow, K. H. J; Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, 2004.
- [72] R. Moessner and A. P. Ramirez, “Geometrical Frustration,” *Physics Today*, no. February, pp. 24–29, 2006.
- [73] M. Lacroix, C; Mendels, P; Frédéric, *Introduction to Frustrated Magnetism*. Springer, 2010, p. 688.
- [74] A. S. Broholm, C ; Aeppli, G; Espinosa, G. P; Cooper, “Antiferromagnetic fluctuations and short-range order in a Kagomé lattice,” *Phys Rev Lett*, vol. 65, pp. 3173–3176, 1990.

- [75] J. S. G. I. Mirebeau, I. N. Goncharenko, P. Cadavez-Peres, S. T. Bramwell, M. J. P. Gingras, "Pressure-induced crystallization of a spin liquid," *Nature*, vol. 420, pp. 54–57, 2002.
- [76] P. Tsui, Y. K.; Burns, C. A; Snyder, J; Schiffer, "Magnetic Field Induced Transitions from Spin Glass to Liquid to Long Range Order in a 3D Geometrically Frustrated Magnet," *Phys Rev Lett*, vol. 82, pp. 3532–3535, 1999.
- [77] B. D. Dunsiger, S. R; Gardner, J. S; Chakhalian, J. A; Cornelius, A. L; Jaime, M; Kiefl, R. F; Movshovich, R; MacFarlane, W. A; Miller, R. I; Sonier, J. E; Gaulin, "Low Temperature Spin Dynamics of the Geometrically Frustrated Antiferromagnetic Garnet Gd₃Ga₅O₁₂," *Phys Rev Lett*, vol. 85, pp. 3504–3507, 2000.
- [78] T. Zhitomirsky, M. E; Nikuni, "Magnetization curve of a square-lattice Heisenberg antiferromagnet," *Phys. Rev. B*, vol. 57, p. 5013, 1998.
- [79] Z. He and W. Cheng, "Magnetic phase diagram of an Ising spin-chain system α -CoV₂O₆ with 1/3 magnetization plateau," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 362, pp. 27–30, Aug. 2014.
- [80] A. J. Terezo and E. C. Pereira, "Preparation and characterization of Ti/RuO₂ - Nb₂O₅ electrodes obtained by polymeric precursor method," *Electrochim. Acta*, vol. 44, pp. 4507–4513, 1999.
- [81] A. J. Terezo and E. C. Pereira, "Fractional factorial design applied to investigate properties of Ti/IrO₂ – Nb₂O₅ electrodes," *Electrochim. Acta*, vol. 45, pp. 4351–4358, 2000.
- [82] P. A. Lessing, "Mixed cation oxide powders via polymeric precursors," *Ceram. Bull.*, vol. 68, pp. 1002–1007, 1989.
- [83] M. Kakihana, "Sol-gel Preparation of High Temperature Superconducting Oxides," *J. Sol-Gel Technology*, vol. 6, pp. 7–55, 1996.
- [84] R. B. Larson, A. C; Von-Dreele, "Los Alamos Nat. Lab." p. 86, 2004.
- [85] B. H. Toby, "EXPGUI a graphical user interface for GSAS," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 34, p. 210, 2001.
- [86] R. A. Young, *The Rietveld Method*. Oxford, 1993.

- [87] B. H. Toby, "Factors in Rietveld analysis: How good is enough?," *Powder Diffr.*, vol. 21, no. 1, pp. 67–70, 2006.
- [88] P. Scherrer, "Bestimmung der Grösse und der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Röntgenstrahlen, Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften, Göttingen," *Phys. Klasse*, vol. 2, pp. 98–100, 1918.
- [89] J. I. Langford and W. A. J. C., "Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 11, pp. 102–113, 1978.
- [90] A. J. C. Stokes, A. R; Wilson, "A method of calculating the integral breadths of Debye-Scherrer lines," *Proc Camb Phil Soc*, vol. 38, pp. 313–322, 1942.
- [91] P. Weibel, A; Bouchet, R; Boulch, F; Knauth, "The big problem of small particles: a comparison of methods for determination of particle size in nanocrystalline anatase powders," *Chem Mater*, vol. 17, pp. 2378–85, 2005.
- [92] A. Aimable and P. Bowen, "Nanopowder metrology and nanoparticle size measurement – towards the development and testing of protocols," *Process. Appl. Ceram.*, vol. 4, pp. 157–66, 2010.
- [93] R. Guinebretière, *X-ray diffraction by polycrystalline materials*. John Wiley & Sons, 2007.
- [94] J. B. Schwartz, L. H; Cohen, *Diffraction from materials*. New York: Academic Press, 1997, p. 391.
- [95] I. Uvarov S; Popv, "Metrological characterization of X-ray diffraction methods at different acquisition geometries for determination of crystallite size in nano-scale materials," *Mater. Charact.*, vol. 85, pp. 111–123, 2013.
- [96] K. Klier, "Absorption and Scattering in Plane Parallel Turbid Media," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 62, p. 882, 1972.
- [97] H. Özgür, Ü; Alivov, Ya. I; Liu, C; Teke, A; Reshchikov, M. A; Doğan, S; Avrutin, V; Cho, S.-J; Morkoç, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," *J App Phys*, vol. 98, p. 041301, 2005.

- [98] P. Kubelka and F. Munk, "Ein beitrage zur optik der farbanstriche," *Z. Tech. Phys*, vol. 12, p. 593, 1931.
- [99] V. Torrent, J; Barron, *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. New York, 2002.
- [100] R. A. Smith, *Semiconductors*, 2nd Editio. Cambridge: Cambridge University Press, 1978.
- [101] J. Tauc, *Optical properties of solids*. North-Holland, Amsterdam, 1972.
- [102] J. Hossein, A. A; Hogarth, C. A; Beynon, "Optical absorption in CeO₂-V₂O₅ evaporated thin films," *J. Mater. Sci. Lett*, vol. 13, p. 1144, 1994.
- [103] C. A. . Khan, G. A.; Hogarth, "No Title," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 26, p. 412, 1991.
- [104] C. F. Klingshirn, *Semiconductor Optics*. Berlin: Springer, 1997.
- [105] K. Hannewald, S. Glutsch, and F. Bechstedt, "Theory of photoluminescence excitation spectroscopy in semiconductors," *Phys. Status Solidi B*, vol. 238, no. 3, pp. 517–520, 2003.
- [106] "SQUID User's Guide," *Quantum Design USA*. [Online]. Available: http://www.lot-oriel.com/files/downloads/qd/eu/MPMS_SQUID_VSM_eu.pdf. [Accessed: 11-Jul-2014].
- [107] L. C. Sampaio, F. Garcia, and G. R. C. Cernicchiaro, "Tecnicas de Magnetometria," vol. 22, no. 3, pp. 406–410, 2000.
- [108] Z. S. El Mandouh and M. S. U. Selim, "Physical properties of vanadium pentoxide sol gel films," no. November 1998, pp. 259–263, 2000.
- [109] M. Anpo and I. Tanahashi, "Photoluminescence and Photoreduction of V₂O₅ Supported on Porous Vycor Glass," vol. 3443, no. 14, pp. 3440–3443, 1980.
- [110] E. E. Chain, "Optical properties of vanadium dioxide and vanadium pentoxide thin films.," *Appl. Opt.*, vol. 30, no. 19, pp. 2782–7, Jul. 1991.
- [111] E. Londero and E. Schröder, "Role of van der Waals bonding in the layered oxide V₂O₅: First-principles density-functional calculations," *Phys. Rev. B*, vol. 82, no. 5, p. 054116, Aug. 2010.

- [112] M. Gotić, S. Popović, M. Ivanda, and S. Musić, “Sol–gel synthesis and characterization of V₂O₅ powders,” *Mater. Lett.*, vol. 57, no. 21, pp. 3186–3192, Jul. 2003.
- [113] G. T. Kim, J. Muster, V. Krstic, J. G. Park, Y. W. Park, S. Roth, and M. Burghard, “Field-effect transistor made of individual V₂O₅ nanofibers,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 14, p. 1875, 2000.
- [114] Y. Wang, Z. Li, X. Sheng, and Z. Zhang, “Synthesis and optical properties of V₂O₅ nanorods,” *J. Chem. Phys.*, vol. 126, no. 16, p. 164701, Apr. 2007.
- [115] V. Petkov, P. Zavalij, S. Lutta, M. Whittingham, V. Parvanov, and S. Shastri, “Structure beyond Bragg: Study of V₂O₅ nanotubes,” *Phys. Rev. B*, vol. 69, no. 8, p. 085410, Feb. 2004.
- [116] A. Z. Moshefegh and A. Ignatiev, “Formation and characterization of thin film vanadium oxides: Auger electron spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and optical reflectance studies,” *Thin Solid Films*, vol. 198, p. 251, 1991.
- [117] C. V Ramana, R. J. Smith, O. M. Hussain, C. C. Chusuei, and C. M. Julien, “Correlation between Growth Conditions , Microstructure , and Optical Properties in Pulsed-Laser-Deposited V₂O₅ Thin Films,” no. 5, pp. 1213–1219, 2005.
- [118] Y. Wang, Z. Li, and Z. Zhang, “Preparation of V₂O₅ thin film and its optical characteristics,” *Front. Mater. Sci. China*, vol. 3, no. 1, pp. 44–47, Jan. 2009.
- [119] Z. R. Xiao and G. Y. Guo, “Structural , electronic and magnetic properties of V₂O_{5-x} : An ab initio study,” *J. Chem. Phys.*, vol. 130, no. 21, p. 214704, Jun. 2009.
- [120] R. Zimmermann, R. Claessen, F. Reinert, P. Steiner, and S. Hüfner, “Strong hybridization in vanadium oxides: evidence from photoemission and absorption spectroscopy,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 10, no. 25, p. 5697, 1998.
- [121] H. Search, C. Journals, A. Contact, M. Iopscience, and I. P. Address, “spectroscopy Strong hybridization in vanadium oxides : evidence from photoemission and absorption spectroscopy,” vol. 5697.

- [122] Z. R. Xiao and G. Y. Guo, "Structural , electronic and magnetic properties of V_2O_5-x : An ab initio study," vol. 130, p. 214704, 2009.
- [123] J. F. Janak, "Uniform susceptibilities of metallic elements," *Phys. Rev. B Rev.*, vol. 16, p. 255, 1977.
- [124] J. A. C. Xiao, Z. R; Guo, G. Y; Lee, P. H; Hsuo, H. S; Huang, "Oxygen Vacancy Induced Ferromagnetism in V_2O_5-x ," *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 77, p. 023706, 2008.
- [125] A. B. Cezar, I. L. Graff, J. Varalda, W. H. Schreiner, and D. H. Mosca, "Oxygen-vacancy-induced room-temperature magnetization in lamellar V_2O_5 thin films Oxygen-vacancy-induced room-temperature magnetization in lamellar V_2O_5 thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 116, p. 163904, 2014.
- [126] F. . Horsch, P.; Mack, "A new view of the electronic structure of the spin-Peierls compound NaV_2O_5 ," *Eur. Phys. J. B.*, vol. 5, p. 367, 1998.
- [127] M. Kang, S. W. Kim, Y. Hwang, Y. Um, and J.-W. Ryu, "Temperature dependence of the interband transition in a V_2O_5 film," *AIP Adv.*, vol. 3, no. 5, p. 052129, 2013.
- [128] W. P. Conlon, D. C; Doyle, "Absorption Spectra of Vanadium, Niobium, and Tantalum Pentoxides," *J. Chem Phys.*, vol. 35, p. 752, 1961.
- [129] S. H. Kenny, N.; Kannewurf, C. R.; Withmore, "No Title," *J. Phys. Chem. Sol.*, vol. 27, p. 1237, 1966.
- [130] I. Hevesi, *Acta Phys*, vol. 23, p. 415, 1967.
- [131] R. Abazari, S. Sanati, and L. A. Saghatforoush, "Non-aggregated divanadium pentoxide nanoparticles: A one-step facile synthesis. Morphological, structural, compositional, optical properties and photocatalytic activities," *Chem. Eng. J.*, vol. 236, pp. 82–90, Jan. 2014.
- [132] M. Kang, E. Oh, I. Kim, S. W. Kim, J.-W. Ryu, and Y.-G. Kim, "Optical characteristics of amorphous V_2O_5 thin films colored by an excimer laser," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 12, no. 2, pp. 489–493, Mar. 2012.

- [133] C. M. Ronconi, C. Ribeiro, L. O. S. Bulhoes, and E. C. Pereira, "Insights for phase control in TiO₂ nanoparticles from polymeric precursors method," *J. Alloys Compd.*, vol. 466, no. 1–2, pp. 435–438, Oct. 2008.
- [134] L. Li, "Synthesis and Characterization of Self-Assembled V₂O₅ Mesosstructures Intercalated by Polyaniline," vol. 14, pp. 35–39, 2005.
- [135] D. C. Yeragi, "Synthesis, characterization and catalytic applications of vanadia and silica-based materials," Iowa State University, 2007.
- [136] W.-L. Jang, Y.-M. Lu, C.-L. Chen, Y.-R. Lu, C.-L. Dong, P.-H. Hsieh, W.-S. Hwang, J.-L. Chen, J.-M. Chen, T.-S. Chan, J.-F. Lee, and W.-C. Chou, "Local geometric and electronic structures of gasochromic VO_x films," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 10, pp. 4699–4708, 2014.
- [137] G. Xingtao and I. E. Wachs, "Investigation of Surface Structures of Supported Vanadium Oxide Catalysts by UV–vis–NIR Diffuse Reflectance Spectroscopy," *J Phys. Chem. B*, vol. 104, pp. 1261–1268, 2000.
- [138] W. Lambrecht, B. Djafari-Rouhani, M. Lannoo, and J. Vennik, "The energy band structure of V₂O₅. I. Theoretical approach and band calculations," *J. Phys. C Solid State Phys*, vol. 13, p. 2485, 1980.
- [139] W. Y. Parker, J. C.; Lam, D. J.; Xu, Y. -N.; Ching, "Optical properties of vanadium pentoxide determined from ellipsometry and band-structure calculations," *Phys. Rev. B*, vol. 42, p. 5289, 1990.
- [140] Y. P. Varshni, "Temperature dependence of the energy gap in semiconductors," *Physica*, vol. 34, p. 149, 1967.
- [141] C. Díaz-Guerra and J. Piqueras, "Thermal deposition growth and luminescence properties of single-crystalline V₂O₅ elongated nanostructures," *Cryst. Growth Des.*, vol. 8, p. 1031, 2008.
- [142] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voigt, "Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 68, no. 3, p. 403, 1996.

- [143] L. Suhua, F. Jiyang, L. Weili, Z. Miao, S. Zhitang, L. Chenglu, W. Xinglong, and P. K. Chu, "Synthesis and low-temperature photoluminescence properties of SnO₂ nanowires and nanobelts," *Nanotechnology*, vol. 17, p. 1695, 2006.
- [144] L. D. Peng, X. S.; Meng, G.W.; Zhang, J.; Wang, X. F.; Wang, Y. W.; Wang, C. Z.; Zhang, "Synthesis and photoluminescence of single-crystalline In₂O₃ nanowires," *J. Mater. Chem.*, vol. 12, p. 1602, 2002.
- [145] P. A. Lessing, "Mixed-Cation Oxide Powders via Polymeric Precursors," *Ceram. Bull.*, vol. 68, no. 5, pp. 1002–1007, 1989.
- [146] L. Qiao, H. Y. Xiao, H. M. Meyer, J. N. Sun, C. M. Rouleau, a. a. Poretzky, D. B. Geohegan, I. N. Ivanov, M. Yoon, W. J. Weber, and M. D. Biegalski, "Nature of the band gap and origin of the electro-/photo-activity of Co₃O₄," *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, no. 31, p. 4628, 2013.
- [147] T. Mousavand, T. Naka, K. Sato, S. Ohara, M. Umetsu, S. Takami, T. Nakane, a. Matsushita, and T. Adschiri, "Crystal size and magnetic field effects in Co₃O₄ antiferromagnetic nanocrystals," *Phys. Rev. B*, vol. 79, no. 14, p. 144411, Apr. 2009.
- [148] W. L. Roth, "Magnetic Structure of Co₃O₄," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 25, no. 1, pp. 1–10, 1964.
- [149] D. Spencer, C. D.; Schroerer, "Mossbauer study of several cobalt spinels Iisttg Co₅₇ and Fe₅₇," *Phys. Rev. B*, vol. 9, p. 3858, 1974.
- [150] "Cobalt(II,III) oxide." [Online]. Available: [http://en.wikipedia.org/wiki/Cobalt\(II,III\)_oxide](http://en.wikipedia.org/wiki/Cobalt(II,III)_oxide). [Accessed: 22-Jul-2014].
- [151] D. A. Resnick, K. Gilmore, Y. U. Idzerda, M. T. Klem, M. Allen, T. Douglas, E. Arenholz, and M. Young, "Magnetic properties of Co₃O₄ nanoparticles mineralized in *Listeria innocua* Dps," *J. Appl. Phys.*, vol. 99, no. 8, p. 08Q501, 2006.
- [152] R. H. Kodama, "Magnetic nanoparticles," *J. Magn. Magn. Mater*, vol. 200, p. 359, 1999.
- [153] G. Wang and B. Wang, "Hydrothermal synthesis and optical , magnetic and supercapacitance properties of nanoporous cobalt oxide nanorodes," *Res. Online*, vol. 113, pp. 4357–4361, 2009.

- [154] S. Farhadi, K. Pourzare, and S. Sadeghinejad, "Simple preparation of ferromagnetic Co₃O₄ nanoparticles by thermal dissociation of the," pp. 4–10, 2013.
- [155] A. K. Sarfraz, "Size Dependence of Magnetic and Optical Properties of Co₃O₄ Nanoparticles," *Acta Phys. Pol. A*, vol. 125, no. 1, pp. 139–144, 2014.
- [156] T. Ozkaya, a. Baykal, M. S. Toprak, Y. Koseoğlu, and Z. Durmuş, "Reflux synthesis of Co₃O₄ nanoparticles and its magnetic characterization," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, no. 14, pp. 2145–2149, Jul. 2009.
- [157] H. Lin, C. Chen, W. Ning, Z. Wei, and G. Lin, "Finite size effect on Néel temperature with Co₃O₄ nanoparticles," *J. Appl. Phys.*, vol. 102, p. 103911, 2007.
- [158] J. . Dutta, P.; Seehra, M. S.; Thota, S.; Kumar, P. Dutta, M. S. Seehra, S. Thota, and J. Kumar, "A comparative study of magnetic properties of bulk and nanocrystalline Co₃O₄," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 20, no. 1, p. 015218, Jan. 2008.
- [159] S. Takada, M. Fujii, and S. Kohiki, "Intraparticle Magnetic Properties of Co₃O₄ Nanocrystals," *Nano Lett.*, vol. 1, no. 7, pp. 379–382, 2001.
- [160] D. Dreifus, "Investigação das Propriedades Magnéticas de amostras de IrO₂ e Co: IrO₂ sintetizadas via método de Pechini," Universidade Federal de São Carlos, 2010.
- [161] S. W. Tay, L. Hong, and Z. Liu, "Generation of high spin state in the spinel Co₃O₄ nano-domains through interfacial induction," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 100, no. 1, pp. 60–67, Nov. 2006.
- [162] S. Farhadi, J. Safabakhsh, and P. Zaringhadam, "Synthesis , characterization , and investigation of optical and magnetic properties of cobalt oxide (Co₃O₄) nanoparticles," *J. Nanostructure Chem.*, vol. 3, p. 69, 2013.
- [163] R. Kündig, W.; Kobelt, M.; Appel, H.; Constabaris, G.; Lindquist, "Mossbauer studies of Co₃O₄, bulk material and ultrafine particles," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 30, pp. 819–826, 1969.

- [164] B. A. Hamad, “First-principle calculations of structural and electronic properties of rutile-phase dioxides (MO_2), $M = \text{Ti, V, Ru, Ir}$ and Sn ,” *Eur. Phys. J. B*, vol. 70, no. 2, pp. 163–169, Jun. 2009.
- [165] P. Schiffer, “Magnetic frustration squeezed out,” *Nature*, vol. 420, no. November, pp. 35–38, 2002.
- [166] C. A. M. Mulder, A. J. van Duynveldt, and J. A. Mydosh, “Susceptibility of the Cu Mn spin-glass: Frequency and field dependences,” *Phys Rev B*, vol. 23, no. 3, pp. 1384–1396, 1981.
- [167] C. L. Dong, C. L. Chen, K. Asokan, Y. Y. Chen, C. Chen, Y. S. Liu, J. L. Chen, C. L. Chang, H. J. Lin, J. F. Lee, and J.-H. Guo, “Magnetic and electronic properties of CeCo_2 studied by synchrotron radiation,” *Phys. Status Solidi B*, vol. 244, p. 4526, 2007.
- [168] Z. He, T. Taniyama, T. Kyomen, and M. Itoh, “Field-induced order-disorder transition in the quasi-one-dimensional anisotropic antiferromagnet $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$,” *Phys Rev B*, vol. 72, p. 172403, 2005.
- [169] Z. He, T. Taniyama, and M. Itoh, “Large magnetic anisotropy in the quasi-one-dimensional system $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, p. 132504, 2006.
- [170] S. Kimura, H. Yashiro, K. Okunishi, M. Hagiwara, Z. He, K. Kindo, T. Taniyama, and M. Itoh, “Field-Induced Order-Disorder Transition in Antiferromagnetic $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ Driven by a Softening of Spinon Excitation,” *Phys Rev Lett*, vol. 99, p. 087602, 2007.
- [171] R. Coldea, D. A. Tennant, E. M. Wheeler, E. Wawrzynska, D. Prabhakaran, M. Telling, K. Habicht, P. Smeibidl, and K. Kiefer, “Quantum Criticality in an Ising Chain: Experimental Evidence for Emergent E_8 Symmetry,” *Science (80-.)*, vol. 327, p. 177, 2010.
- [172] S. Lee, R. K. Kaul, and L. Balents, “Interplay of quantum criticality and geometric frustration in columbite,” *Nat. Phys.*, vol. 6, no. 9, pp. 702–706, Jun. 2010.
- [173] T. Kageyama, H.; Yoshimura, K.; Kosuge, K.; Mitamura, H.; Goto, “No Title,” *J Phys Soc Jpn*, vol. 66, p. 1607, 1997.

- [174] D. Maignan, A.; Hardy, V.; Hebert, S.; Drillon, M.; Lees, M.R.; Petrenko, O.; O. Paul, O.; Khomskii, “No Title,” *J. Mater. Chem.*, vol. 14, p. 1231, 2004.
- [175] B. Kim, B. H. Kim, K. Kim, H. C. Choi, S.-Y. Park, Y. H. Jeong, and B. I. Min, “Unusual magnetic properties induced by local structure in a quasi-one-dimensional Ising chain system: α -CoV₂O₆,” *Phys. Rev. B*, vol. 85, no. 22, p. 220407, Jun. 2012.
- [176] M. Lenertz, J. Alaria, D. Stoeffler, S. Colis, and A. Dinia, “Magnetic Properties of Low-Dimensional α and γ CoV₂O₆,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 34, pp. 17190–17196, Sep. 2011.
- [177] C. Brisi, *Ann. Chim.*, vol. 47, p. 815, 1957.
- [178] L. Mocaza, K.; Ziozkowski, J.; Dziembaj, “Defect structures in the brannerite-type vanadates: VI. Preparation and study of Co_{1-x}V_{2-2x}Mo_{2x}O₆ and phase diagram of the ternary CoO-V₂O₅-MoO₃ system,” *J. Solid State Chem.*, vol. 56, p. 84, 1985.
- [179] H. Muller-Buschbaum and M. Kobel, “Zur Kristallchemie von Oxovanadaten: γ -CoV₂O₆ und MnV₂O₆,” *J. Alloy. Compd.*, vol. 176, p. 39, 1991.
- [180] M. Lenertz, S. Colis, C. Ulhaq-bouillet, and a. Dinia, “Epitaxial growth of γ -CoV₂O₆ thin films: Structure, morphology, and magnetic properties,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 21, p. 212407, 2013.
- [181] R. Suresh, K. Giribabu, R. Manigandan, S. Munusamy, S. Praveen Kumar, S. Muthamizh, a. Stephen, and V. Narayanan, “Doping of Co into V₂O₅ nanoparticles enhances photodegradation of methylene blue,” *J. Alloys Compd.*, vol. 598, pp. 151–160, Jun. 2014.
- [182] A. Saúl, D. Vodenicarevic, and G. Radtke, “Theoretical study of the magnetic order in α -CoV₂O₆,” *Phys. Rev. B*, vol. 87, no. 2, p. 024403, Jan. 2013.
- [183] M. Markkula, A. M. Arévalo-López, and J. P. Attfield, “Field-induced spin orders in monoclinic CoV₂O₆,” *Phys. Rev. B*, vol. 86, no. 13, p. 134401, Oct. 2012.
- [184] W. Zhangzhen, H.; Yamaura, J.; Ueda, Y.; Cheng, “CoV₂O₆ single crystals grown in a closed crucible: unusual magnetic behaviors with large anisotropy and 1/3 magnetization plateau,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 22, pp. 7554–5, Jun. 2009.

- [185] A. Maignan, V. Hardy, S. He, M. Drillon, M. R. Lees, O. Petrenko, and C. Cedex, “Quantum tunneling of the magnetization in the Ising chain compound $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$,” *J. Mater. Chem.*, vol. 14, pp. 1231–1234, 2004.
- [186] S. Ishiwata, I. Terasaki, F. Ishii, N. Nagaosa, H. Mukuda, Y. Kitaoka, T. Saito, and M. Takano, “Two-Staged Magnetoresistance Driven by the Ising-Like Spin Sublattice in $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, no. 21, p. 217201, May 2007.
- [187] X. Gao and I. E. Wachs, “Investigation of Surface Structures of Supported Vanadium Oxide Catalysts by UV–vis–NIR Diffuse Reflectance Spectroscopy,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, pp. 1261–1268, 2000.
- [188] M. He, Z.; Itoh, “Single crystal flux growth of the Ising spin-chain system $\gamma\text{-CoV}_2\text{O}_6$,” *J. Cryst. Growth*, vol. 388, pp. 103–106, Feb. 2014.