

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Driele Von Dreifus

*Investigação das Propriedades Magnéticas de amostras de IrO_2 e
Co: IrO_2 sintetizadas via método de Pechini.*

SÃO CARLOS 2010

*Investigação das Propriedades Magnéticas de amostras de IrO₂
e Co: IrO₂ sintetizadas via método de Pechini.*

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

*Investigação das Propriedades Magnéticas de amostras de IrO_2 e
Co: IrO_2 sintetizadas via método de Pechini.*

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-graduação em
Física da Universidade Federal
de São Carlos como parte dos
requisitos necessários para
aquisição do título de mestre.

Driele Von Dreifus

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

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

São Carlos/2010

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

V945ip

Von Dreifus, Driele.

Investigação das propriedades magnéticas de amostras de IrO_2 e Co:IrO_2 sintetizadas via método de Pechini. / Driele Von Dreifus. -- São Carlos : UFSCar, 2010.
96 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Física da matéria condensada. 2. Óxidos diluídos magnéticos. 3. Metamagnetismo. I. Título.

CDD: 530.41 (20^a)

DRIELE VON DREIFUS

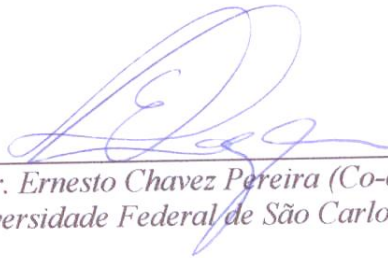
Dissertação de Mestrado submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal de São Carlos, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovado em: 31 de agosto de 2010

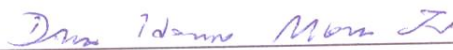
BANCA EXAMINADORA



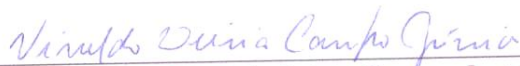
Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira (Orientador)
Universidade Federal de São Carlos – DF



Prof. Dr. Ernesto Chavez Pereira (Co-orientador)
Universidade Federal de São Carlos – DF



Prof. Dr. Dante Homero Mosca Junior
Universidade Federal do Paraná - DF



Prof. Dr. Vivaldo Leiria Campo Junior
Universidade Federal de São Carlos – DF

A meus pais, minhas irmãs e ao Fabiano,
por estarem ao meu lado sempre. Amo todos
vocês.

Agradecimentos

Agradeço imensamente ao pessoal do LIEC, Adriane, D. Madalena, Mari, Emerson, Janaína, Adriano, Ariane, Paola e Roberto e a tantos outros que ajudaram muito para que eu me localizasse no laboratório, além de me ensinarem um pouco de química durante esses dois anos de trabalho. Mudando minha visão sobre a importância dessa área.

Agradeço também ao pessoal do GSM que muito me ajudou quando comecei a usar o SQUID. Jú, Fernando, Zad, Colauto, André e Gualdi, obrigada. De maneira especial agradeço ao Maycon e ao César que sempre foram muito parceiros. Agradeço também ao professor Ortiz, sempre me explicando sobre o funcionamento do SQUID. Agradeço de coração!

Agradeço ao pessoal da graduação, uma turma ótima, aprendi muito com todos eles, são amigos ainda hoje e espero que continuemos próximos sempre. Gabi, minha grande amiga, Mari, Ed, Aníbal, Birigui, Miaguiy, Otávio e Rafa, o meu irmão mais alto!

Aos meus amigos da USP, Soninha, Murilo e Fernanda, agradeço pelos momentos de descontração, pelas dicas sobre a vida acadêmica e pela amizade.

Agradeço também aos amigos que fiz ao longo do mestrado, Bárbara, as meninas da secretaria, ao pessoal da criogenia, Claudio, Bruno e Rafa.

Não posso me esquecer de agradecer uma grande amiga, Eliana, de quem sinto muito falta aqui em São Carlos, mas que mesmo longe me incentivou muito.

Agradeço muito ao Prof. Adilson, que me recebeu tão bem quando voltei de São Paulo, pela paciência, pela presença constante e pela orientação. Assim como ao Prof. Ernesto que muito me ensinou e me recebeu de braços abertos em seu laboratório. Saibam que um pouco de cada um de vocês será o exemplo que levarei para vida. Vocês me ensinaram o valor do comprometimento e da dedicação em tudo que se faz.

Agradeço ao CNPq pela bolsa concedida.

Agradeço a Deus por me proporcionar conviver com pessoas tão incríveis, de ter a oportunidade de chegar até aqui por meus méritos e pela ajuda de todos aqui citados! Obrigada.

Resumo

Neste trabalho foram estudadas as propriedades magnéticas do óxido de irídio sintetizado via método de Pechini e dopado com diferentes concentrações de Co, com a proposta de investigar a possibilidade de aplicá-lo como um Óxido Diluído Magnético (DMO, sigla em inglês) ¹.

As amostras foram caracterizadas por medidas de difração de raios-x através de refinamento Rietveld, indicando que não há incompatibilidade entre as intensidades observadas e as do perfil calculado.

Além disso, foram realizadas medidas de magnetização em função da temperatura e do campo magnético aplicado. Foi observado comportamento paramagnético em amostras dopadas com baixas concentrações de Co, entretanto, uma pequena mudança no magnetismo das amostras começou a aparecer em amostras com concentrações de Co a partir de 10 mol%, ficando evidente em altas concentrações de dopante, 25% e 30% em mol, uma fase metamagnética.

Palavras-chave: Dióxido de Irídio, Cobalto, Óxidos Diluídos Magnéticos, Metamagnetismo, Método de Pechini

Abstract

In this work the magnetic properties of iridium oxide synthesized via Pechini's method and doped with different concentrations of cobalt were studied. The proposal was to investigate the possibility of applying it as a diluted magnetic oxide (DMO¹).

The samples were characterized by x-ray diffraction to study the structural features by Rietveld refinement, which indicated that there is no inconsistency between the observed intensities and the calculated profile.

The samples were characterized by magnetization measurements as a function of temperature and applied magnetic field. A paramagnetic behavior was observed in samples doped with low Co concentrations. However, a small change in the magnetism appears in samples with concentrations up to 10 mol% of Co. A new metamagnetic phase was observed for samples with 25% and 30% in mol of Co.

Key-Words: Iridium Dioxide, Cobalt, Diluted Magnetic Oxides, Metamagnetism, Pechini Method

Sumário

Resumo.....	4
Abstract	5
Lista de Ilustrações.....	8
Lista de Tabelas.....	13
Introdução	14
Capítulo 1: Revisão Bibliográfica.....	15
1.1: Tipos de Magnetismo Observáveis em DMOs.....	15
1.1.1: Diamagnetismo	15
1.1.2: Paramagnetismo ²	16
1.1.3: Ferromagnetismo ²	22
1.1.4: Antiferromagnetismo	24
1.1.5: Metamagnetismo.....	25
1.2: Óxidos Diluídos Magnéticos	27
1.3: O método de Pechini.....	41
1.4: Dopagem e Defeitos Eletrônicos em Sólidos	43
Capítulo 2: Materiais e Métodos	45
2.1: Obtenção do IrO ₂ pelo Método de Pechini.....	45
2.2: Planejamento Fatorial empregado no sistema IrO ₂ ³⁰	46
2.3: Caracterização Estrutural.....	48
2.4: Caracterização Magnética.....	50

2.4.1: Medidas de Magnetização.....	50
Capítulo 3: Resultados e Discussões.....	52
3.1: Caracterização Estrutural.....	52
3.2: Caracterização Magnética.....	60
Capítulo 4: Conclusões	90
Capítulo 5: Referências Bibliográficas.....	92

Lista de Ilustrações

- Figura 1: Representação das posições, θ e $\theta+d\theta$, do momento magnético de um material paramagnético. (Adaptada de Magnetism in Condensed Matter, Stephen Blundell²).17
- Figura 2: Magnetização de um paramagneto clássico, descrita pela função de Langevin. Para pequenos valores de y , $L(y) \approx y/3$, indicado pela linha tangente à curva próximo a origem. (Adaptada de Magnetism in Condensed Matter, Stephen Blundell²).18
- Figura 3: Curva de magnetização para um paramagneto de spin $-1/2$ seguindo a função $\tanh(y)$. Para pequenos valores de y , $\tanh(y) \approx y$, como indicado pela linha tangente à curva próximo à origem. (Adaptada de Magnetism in Condensed Matter, Stephen Blundell²).20
- Figura 4: A magnetização de um paramagneto com momento magnético, em que J segue a função de Brillouin, $B_J(y)$, aqui descrita para alguns valores de J . (Adaptada de Magnetism in Condensed Matter, Stephen Blundell²).22
- Figura 5: Solução gráfica das equações 15 e 16 para $B=0$. (Adaptada de Magnetism in Condensed Matter, Stephen Blundell²).24
- Figura 6: Arranjo dos momentos magnéticos em uma célula unitária do antiferromagneto YMn_2Ge_2 abaixo de $T_N=395K$. Os círculos abertos representam os átomos de Y, os tracejados os átomos de Mn e círculos negros os de átomos de Ge. (Adaptada de Physics of Magnetism and Magnetic Material, K H J Buschow³).24
- Figura 7: Arranjo esquemático do spin em duas subredes nos estados Antiferromagnético, misto e Spin-flop. (Figura adaptada)26
- Figura 8: Dependência do campo magnético com dM/dH obtido para $HoCrO_4$ polimorfo com estrutura *scheelite* a $5K^5$27
- Figura 9: a) Difração de Raios-x para filme $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$ e b) curva de magnetização versus temperatura medida em $0.1T^9$29
- Figura 10: Ciclo de histerese de filmes de $Zn_{1-x}Co_xO$ [$x=0,05; 0,15$] medida em $6K^9$29
- Figura 11: a) Difratoograma de Raios-X de amostra de ZnO em pó sinterizadas em $700^\circ C$ e $900^\circ C$. b) Dependência da magnetização com o campo de amostras em pó de ZnO, o *inset* mostra uma visão da região de baixos campos da curva para $300K^{10}$30
- Figura 12: a) Curva de magnetização em função da temperatura em $100 Oe$; b) dependência da temperatura com a magnetização remanente medida em $0 Oe$ após a aplicação de campo de $10kOe$ em $4K^{10}$31

Figura 13: Estrutura Cristalina de uma célula unitária de IrO_2 .	32
Figura 14: Medidas de magnetização versus campo aplicado em temperatura ambiente para amostras de CoTiO_2 (anatase) com concentração de Co de 3%mol até 9%mol ¹⁶ .	33
Figura 15: Estrutura Cristalina do tipo espinélio de uma célula unitária de Co_3O_4 ¹⁵ .	34
Figura 16: Padrões de Difração de Raios-X para R- TiO_2 com (a) 1 mol% de Co_3O_4 e (b) 5 mol% de Co_3O_4 . Os símbolos representam (\blacktriangle) TiO_2 rutila, (\bullet) Co_3O_4 e (\blacksquare) CoTiO_3 .	34
Figura 17: Padrões de Difração de Raios-X para A- TiO_2 com (a) 1 mol% de Co_3O_4 e (b) 5 mol% de Co_3O_4 . Os símbolos representam (\blacktriangledown) TiO_2 anatase, (\blacktriangle) TiO_2 rutila, (\bullet) Co_3O_4 e (\blacksquare) CoTiO_3 ¹⁸ .	35
Figura 18: Curvas de magnetização para amostras com 99% TiO_2 -1% Co_3O_4 calcinadas em diferentes temperaturas. (a) A- TiO_2 e (b) R- TiO_2 . (c) Curvas para amostras de TiO_2 com estrutura anatase depois da subtração da componente paramagnética (linear). (d) Magnetização de saturação para a componente ferromagnética das amostras preparadas com A- TiO_2 e 1 e 5% de Co_3O_4 ¹⁸ .	36
Figura 19: a) Histerese de filme de CeO_2 com 13.2% de Co, b) Curvas FC e ZFC, indicando estado ferromagnético com temperatura crítica acima de 350K ²¹ .	37
Figura 20: (a) Imagem em larga escala feita utilizando a técnica TEM de filme epitaxial de CeO_2 dopado com Co. (b) Imagem de TEM em alta resolução da interface entre CeO_2 dopado com Co e SrTiO_3 . (c) Zoom da região de interface ²² .	38
Figura 21: (a) Ciclos de magnetização medidos com AGFM (no plano do campo) a 300K obtidos para filme de $\text{CeO}_{2.6}$ dopada com 4,5% de Co depositado em Si, crescidos em vácuo e em atmosfera rica em oxigênio. (b) Ciclos de magnetização (no plano do campo) medidas com um magnetômetro SQUID a 300K obtida para filme de $\text{CeO}_{2.6}$ dopado com 4,5% de Co depositado em Si sob condições de vácuo e depois tratadas em atmosfera rica em oxigênio. (c), (d) o mesmo que em (a) e (b) para multicamadas crescidas em SrTiO_3 (001) (SQUID) ²² .	39
Figura 22: (a) Dados das medidas de ZFC e FC para filmes epitaxiais de $\text{CeO}_{2.6}$ dopado com Co em SrTiO_3 para $H=700$ Oe. (b) O mesmo para $H=5000$ Oe. (c) Ciclos de magnetização medidos em magnetômetro SQUID (campo fora do plano) como uma função do campo magnético obtida para filme epitaxial de $\text{CeO}_{2.6}$ dopado com 4,5% de Co (crescido em vácuo) em SrTiO_3 . O detalhe é uma ampliação da região de histerese, mostrando ciclos do campo magnético fora do plano e no plano (dois no plano com direção de 45° foram sondados). Linha vermelha: magnetização para campo aplicado fora do plano. Linha preta: Magnetização para campo aplicado no plano ²² .	40
Figura 23: Estrutura plana do poliéster formado pela reação entre ácido cítrico e etileno glicol.	42

Figura 24: Configuração de bandas para semicondutores, a) semicondutor tipo n, b) semicondutor tipo p. E_F nível de Fermi.....	44
Figura 25: Forno da marca EDGCON 5P utilizado no processo de calcinação das amostras, com capacidade para atingir até 1000°C.....	46
Figura 26: Esquema de medida através de um magnetômetro dotado de um sensor SQUID.....	51
Figura 27: Estação MPMS dotada de um sensor SQUID, utilizada para caracterização magnética das amostras de IrO_2 e Co:IrO_2	51
Figura 28: Medida de difração de raios-x utilizada para identificação das fases presentes em amostras iniciais para estudo de tempo e temperatura de calcinação.....	53
Figura 29: Difratoograma de Raios -x de amostras calcinadas em primeira etapa comum e segunda etapa a 600°C, 700°C e 800°C.....	54
Figura 30: Difratoograma de Raios-X de amostras com: 0; 2,5; 5; 10; 15 e 20 mol%Co.....	54
Figura 31: Difratoograma de Raios-X de amostras com: 25 e 30mol% de Co.....	56
Figura 32: a) Medida de magnetização em função do campo aplicado a 5 e a 300K e b) medida de magnetização em função da temperatura a 1kOe para experimento 1 (sem Co). A amostra foi prensada em com 195,2N/m ² e possui 0,0972g.....	60
Figura 33: a) Medida de magnetização em função do campo aplicado a 5 e 300K e b) medida de magnetização em função da temperatura a 1kOe para experimento 2 (10% Co em mol). A amostra foi prensada em com 390,4N/m ² e possui 0,0867g.....	61
Figura 34: Medida de magnetização por campo magnético aplicado em amostra de IrO_2 de 0,0533g.....	62
Figura 35: Medidas de magnetização em função da temperatura de amostra de IrO_2 com 0,0533g em a) 100 Oe e b) 200 Oe.....	63
Figura 36: Medidas de magnetização em função da temperatura de amostra de IrO_2 com 0,0533g em a) 500 Oe e em b) 1kOe para amostra de IrO_2	63
Figura 37: Medida de magnetização em função do campo magnético aplicado para amostra de $\text{Co}(2,5\%): \text{IrO}_2$ com 0,0407g.....	64
Figura 38: Medidas de magnetização em função da temperatura em a) 10 Oe e b) 20 Oe para amostra de $\text{Co}(2,5\%): \text{IrO}_2$ com 0,0407g.....	65
Figura 39: Medidas de magnetização em função da temperatura em a) 50 Oe e b) 100 Oe para amostra de $\text{Co}(2,5\%): \text{IrO}_2$ com 0,0407g.....	65

Figura 40: Medidas de magnetização em função da temperatura em 1k Oe para amostra de Co(2,5%): IrO ₂ com 0,0407g	66
Figura 41: Medida de magnetização em função do campo magnético aplicado em amostra de Co(5%): IrO ₂ com 0,0642g	67
Figura 42: Medidas de magnetização em função da temperatura em a) 10 Oe e b) 20 Oe para amostra de Co(5%): IrO ₂ com 0,0642g	67
Figura 43: Medidas de magnetização em função da temperatura em a) 50 Oe e b) 100 Oe para amostra de Co(5%): IrO ₂ com 0,0642g	68
Figura 44: Medidas de magnetização em função da temperatura em a) 500 Oe e b) 1k Oe para amostra de Co(5%): IrO ₂ com 0,0642g	68
Figura 45: Medida de magnetização em função do campo aplicado em amostra de Co(10%): IrO ₂ com 0,05g.	69
Figura 46: Medidas de magnetização em função da temperatura em a) 10 Oe e b) 20 Oe para amostra de Co(10%): IrO ₂ com 0,05g	70
Figura 47: Medidas de magnetização em função da temperatura em a) 50 Oe e b) 100 Oe para amostra de Co(10%): IrO ₂ com 0,05g	70
Figura 48: Medida de magnetização em função da temperatura em a) 1k Oe e b) medida de termorremanência para amostra de Co(10%): IrO ₂ com 0,05g.....	71
Figura 49: Medida de magnetização em função do campo magnético aplicado para amostra de Co(15%)IrO ₂ com 0,1068g	72
Figura 50: Medidas de magnetização em função da temperatura em a) 10 Oe e b) 20 Oe para amostra de Co(15%): IrO ₂ com 0,1068g	73
Figura 51: Medidas de magnetização em função da temperatura em a) 50 Oe e b) 100 Oe para amostra de Co(15%): IrO ₂ com 0,1068g	73
Figura 52: Medida de magnetização em função da temperatura em a) 1k Oe e b) medida de termorremanência para amostra de Co(15%): IrO ₂ com 0,1068g	74
Figura 53: Medida de magnetização em função do campo magnético aplicado para amostra de Co(20%):IrO ₂ com 0,1066g	75
Figura 54: Medidas de magnetização em função da temperatura em a) 10 Oe e b) 20 Oe para amostra de Co(20%): IrO ₂ com 0,1066mg	76

Figura 55: Medidas de magnetização em função da temperatura em a) 50 Oe e b) 100 Oe para amostra de Co(20%): IrO ₂ com 0,1066g.	76
Figura 56: Medida de magnetização em função da temperatura em 500 Oe para amostra de Co(20%): IrO ₂ com 0,1066g.	77
Figura 57: Medida de magnetização em função do campo magnético aplicado para amostra com Co(25%):IrO ₂	77
Figura 58: Curva da derivada da magnetização em função do campo magnético aplicado, a 5K, para amostra de Co(25%):IrO ₂ com 0,0533g.	78
Figura 59: Medidas de magnetização em função da temperatura em a) 10 Oe e b) 100 Oe para amostra de Co(25%)IrO ₂ com 0,0533g.	79
Figura 60: Medida de magnetização em função da temperatura em a) 1k Oe e b) medida de termorremanência para amostra de Co(25%)IrO ₂ com 0,0533g.	79
Figura 61: Medida de magnetização em função da temperatura, sem contribuição paramagnética, a 1kOe em a) ZFC e b) FC para amostra de Co(25%):IrO ₂ com 0,0533g.....	80
Figura 62: Medida de Magnetização em função da Temperatura em 20 e 30 kOe para amostra de Co(25%):IrO ₂ com 0,0533g.	81
Figura 63: Medida de magnetização em função do campo magnético aplicado para amostra de Co(30%):IrO ₂ com 0,0582g.	82
Figura 64: Curva da derivada da magnetização em função do campo magnético aplicado, a 5K, para amostra de Co(30%): IrO ₂ com 0,0582g.	83
Figura 65: Medidas de magnetização em função da temperatura em a) 10 Oe e b) 20 Oe para amostra de Co(30%)IrO ₂ com 0,0582g.	83
Figura 66: a) Medida de magnetização em função da temperatura a 10 Oe e b) medida de termorremanência para amostra de Co(30%)IrO ₂ com 0,0582g.	84
Figura 67: Medida de magnetização em função da temperatura, sem contribuição paramagnética, a 1kOe em a) ZFC e b) FC para amostra de Co(30%)IrO ₂ com 0,0582g.....	85
Figura 68: Medida de Magnetização em função da Temperatura em 20 e 25 kOe para amostra Co(30%)IrO ₂ com 0,0582g.	86
Figura 69: Curva de crescimento do número de momentos magnéticos em função da concentração de Co em amostras de IrO ₂	88

Lista de Tabelas

Tabela 1: Variáveis de preparação para as amostras de IrO_2 e Co:IrO_2	47
Tabela 2: Matriz do Planejamento Fatorial 2^4.....	48
Tabela 3: Dados obtidos através de refinamento Rietveld de medida de difração de raios-x de Co: IrO_2. .	55
Tabela 4: Valores teóricos utilizados para comparação dos dados experimentais das medidas de difração de raios-x.	56
Tabela 6: Valores obtidos através de ajuste da função de Brillouin às curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado (1kOe).	87
Tabela 7: Valores obtidos através de ajuste da equação de Magnetização em função da temperatura às medidas de Field Cooling a 1kOe.....	89

Introdução

Atualmente o desafio de se produzir materiais que possam ser usados tanto para gravação magnética quanto para processamento de informações de forma simultânea é uma das fronteiras tecnológicas mais importantes. Muitos esforços tem sido realizados para a obtenção desses materiais. Uma alternativa são os óxidos diluídos magnéticos, principalmente pela possibilidade de se obter materiais com fase ferromagnética em temperatura ambiente e ao mesmo tempo apresentar propriedades semicondutoras.

A partir de estudos em materiais como ZnO, TiO₂, CeO₂ e outros óxidos dopados com impurezas magnéticas, realizados por diversos grupos de pesquisa, propomos nesta dissertação um estudo experimental das propriedades magnéticas do IrO₂ dopado com Co, visando uma futura aplicação deste óxido como um DMO, uma vez que este óxido foi pouco explorado quanto a propriedades magnéticas e elétricas, tanto em regimes de baixas quanto em altas temperaturas.

O estudo foi guiado por um Planejamento Fatorial de forma a minimizar custos e tempo para síntese das amostras. As amostras foram sintetizadas via Método de Pechini e caracterizadas por medidas magnéticas e de difração de raios-x. As medidas magnéticas foram realizadas em um Magnetômetro SQUID e foram coletados dados de magnetização em função da temperatura e magnetização em função do campo magnético aplicado.

No capítulo 1 apresentamos uma revisão dos tipos de magnetismo observáveis nos materiais, do método de Pechini e do planejamento fatorial utilizado no planejamento das amostras estudadas, além de um levantamento dos resultados mais recentes obtidos com óxidos dopados com íons magnéticos.

No capítulo 2 explicaremos o processo de síntese das amostras pelo método de Pechini, além das técnicas utilizadas para caracterização estrutural e magnética das amostras.

Os resultados obtidos neste trabalho são apresentados no capítulo 3, onde também são feitas discussões quanto aos dados obtidos.

Capítulo 1: Revisão Bibliográfica

1.1: Tipos de Magnetismo Observáveis em DMOs

1.1.1: Diamagnetismo²

Em substâncias diamagnéticas, um campo magnético induz um momento que se opõe ao campo aplicado. Este efeito é frequentemente discutido de um ponto de vista clássico, na qual a ação de um campo magnético no movimento orbital de um elétron causa uma força eletromotriz, que pela Lei de Lenz se opõe ao campo que a causou. Entretanto, a aplicação de um campo magnético (\mathbf{B}) em um sistema clássico pode induzir momento magnético no sistema.

Consideremos o caso de um átomo com camadas eletrônicas incompletas, se \mathbf{B} é paralelo ao eixo z , então $\mathbf{B} \times \mathbf{r}_i = \mathbf{B}(-y_i, x_i, 0)$ e $(\mathbf{B} \times \mathbf{r}_i)^2 = \mathbf{B}^2(x_i^2 + y_i^2)$, logo a energia do estado fundamental devido ao termo diamagnético será:

$$\Delta E_0 = \frac{e^2 B^2}{8m_e} \sum_{i=1}^Z \langle 0 | (x_i^2 + y_i^2) | 0 \rangle \quad (1)$$

Na qual e equivale à carga do elétron, m_e a sua massa e $|0\rangle$ é a função de onda do estado fundamental. Admitindo simetria esférica, $\langle x_i^2 \rangle = \langle y_i^2 \rangle = 1/3 \langle r_i^2 \rangle$, temos que:

$$\Delta E_0 = \frac{e^2 B^2}{12m_e} \sum_{i=1}^Z \langle 0 | r_i^2 | 0 \rangle \quad (2)$$

Considerando um sólido composto de N íons (cada com Z elétrons de massa m) num volume V com todas as camadas eletrônicas completas, temos que

$$M = -\frac{\partial F}{\partial B} = -\frac{N \partial \Delta E_0}{V \partial B} = -\frac{Ne^2 B}{6m_e} \sum_{i=1}^Z \langle r_i^2 \rangle \quad (3)$$

Onde F é a função de Helmholtz. Como queremos extrair a suscetibilidade magnética $\chi = \partial M / \partial H = \mu_0 (\partial M / \partial B)$, em que μ_0 é a suscetibilidade magnético no vácuo, temos

$$\chi = -\frac{Ne^2\mu_0}{V6m_e} \sum_{i=1}^Z \langle r_i^2 \rangle \quad (4)$$

O diamagnetismo está presente em todos os materiais, mas é um efeito muito fraco que depende pouco da temperatura, podendo ou não ser ignorado, ou ser apenas uma correção de um efeito muito maior.

1.1.2: Paramagnetismo²

No paramagnetismo um campo magnético aplicado induz uma magnetização que se alinha paralelamente ao campo que a causou. No diamagnetismo, tratamos de materiais com elétrons desemparelhados, portanto, os átomos ou moléculas não tinham momento magnético a menos que um campo fosse aplicado. Aqui tratamos de átomos que tem um momento magnético diferente de zero devido à presença de elétrons desemparelhados. Sem um campo magnético aplicado, estes momentos apontam para direções aleatórias porque momentos magnéticos vizinhos interagem fracamente entre si. A aplicação de um campo magnético os alinha, sendo o grau de alinhamento dependente da intensidade do campo magnético aplicado.

Consideremos que cada átomo tem momento magnético de magnitude μ . Embora um aumento no campo magnético tenda a alinhar esses momentos magnéticos, um aumento na temperatura (T) os desalinhará novamente, logo, espera-se que a magnetização de um paramagneto dependa de B/T .

Fazendo um tratamento semi-clássico do paramagnetismo, no qual ignoramos o fato de que os momentos magnéticos podem apontar apenas ao longo de certas direções devido à

quantização. Consideraremos momentos magnéticos orientados entre θ e $d\theta$ para um campo B aplicado na direção z . Os momentos magnéticos tem energia $-\mu B \cos\theta$ e tem momento magnético líquido ao longo de B igual a $\mu \cos\theta$. Se os momentos magnéticos podem ser escolhidos em qualquer direção, a fração que poderá ter um ângulo entre θ e $d\theta$ será proporcional a área do anel mostrado na Figura 1 que é igual a $2\pi \sin\theta d\theta$ para esfera de raio unitário.

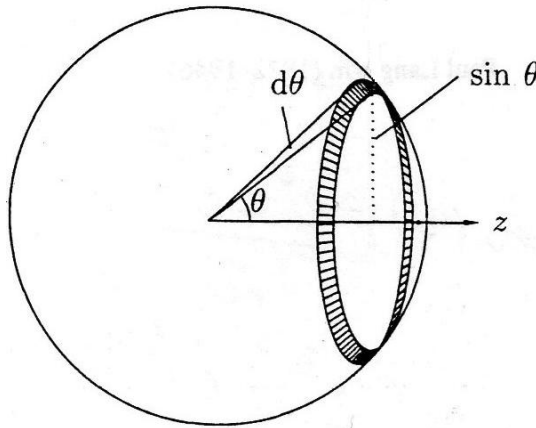


Figura 1: Representação das posições, θ e $\theta+d\theta$, do momento magnético de um material paramagnético. (Adaptada de Magnetism in Condensed Matter, Stephen Blundell2).

A área superficial total da esfera é 4π , portanto a fração é $\frac{1}{2} \sin\theta d\theta$. A probabilidade de ter um ângulo entre θ e $d\theta$ em uma temperatura T é simplesmente proporcional ao produto de $\frac{1}{2} \sin\theta d\theta$ pelo fator de Boltzmann $e^{\frac{\mu B \cos\theta}{k_B T}}$, onde k_B é a constante de Boltzmann. O momento magnético médio ao longo de B será então,

$$\langle \mu_Z \rangle = \frac{\int_0^\pi \mu \cos\theta e^{\frac{\mu B \cos\theta}{k_B T}} \frac{1}{2} \sin\theta d\theta}{\int_0^\pi \cos\theta e^{\frac{\mu B \cos\theta}{k_B T}} \frac{1}{2} \sin\theta d\theta} = \mu \frac{\int_{-1}^1 x e^{yx} dx}{\int_{-1}^1 e^{yx} dx} \quad (5)$$

Onde $y = \mu B / k_B T$ e $x = \cos\theta$. O que nos leva a $\frac{\langle \mu_Z \rangle}{\mu} = \coth y - \frac{1}{y} \equiv L(y)$, onde $L(y)$ é a função de Langevin, mostrada para valores de y pequenos na Figura 2.

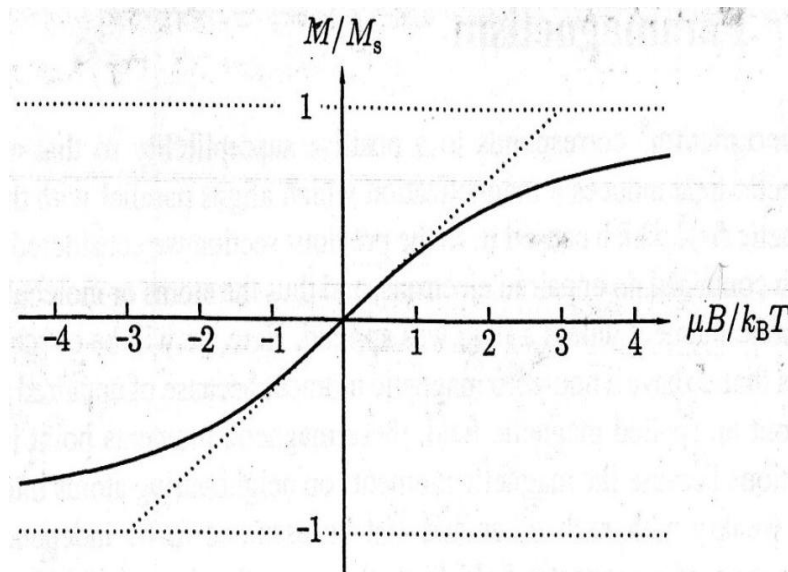


Figura 2: Magnetização de um paramagneto clássico, descrita pela função de Langevin. Para pequenos valores de y , $L(y) \approx y/3$, indicado pela linha tangente à curva próximo a origem. (Adaptada de Magnetism in Condensed Matter, Stephen Blundell²).

Para valores pequenos de y , podemos expandir a $\coth(y)$ de forma que $\coth(y) = 1/y + y/3 + O(y^3)$, logo

$$L(y) = \frac{y}{3} + O(y^3) \quad (6)$$

Sendo n , é o número de momentos magnéticos por unidade de volume, a magnetização de saturação, M_s , é a máxima magnetização que podemos obter quando todos os momentos magnéticos estiverem alinhados, logo, $M_s = n\mu$. Logo temos,

$$\frac{M}{M_s} = \frac{\langle \mu_z \rangle}{\mu} \approx \frac{y}{3} = \frac{\mu B}{3k_B T} \quad (7)$$

Sendo $\chi = \partial M / \partial H = \mu_0 \partial M / \partial B$, temos que :

$$\chi = \frac{n\mu_0\mu^2}{3k_B T} \quad (8)$$

Que demonstra que a susceptibilidade magnética é inversamente proporcional a temperatura, esta relação é conhecida como Lei de Curie.

Se considerarmos que os momentos clássicos são substituídos apenas por momentos de spin, com $J=1/2$, haverá apenas dois possíveis valores da componente z do momento magnético: $m_J=\pm 1/2$, que podem tanto apontar paralelamente ou antiparalelamente a B, com momentos magnéticos $-\mu_B$ ou μ_B (para $g=2$) com energias $-\mu_B B$ ou $\mu_B B$, respectivamente. Logo,

$$\langle g\mu_B m_J \rangle = \frac{-\mu_B e^{\frac{\mu_B B}{k_B T}} + \mu_B e^{\frac{-\mu_B B}{k_B T}}}{e^{\frac{\mu_B B}{k_B T}} + e^{\frac{-\mu_B B}{k_B T}}} = \mu_B \tanh\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right) \quad (9)$$

fazendo $y = \frac{\mu_B B}{k_B T} = g \frac{\mu_B J B}{k_B T}$, temos

$$\frac{M}{M_S} = \frac{\langle m_J \rangle}{J} = \tanh(y) \quad (10)$$

Apesar de bastante semelhante à função de Langevin, esta função é apenas similar, como podemos ver na figura abaixo:

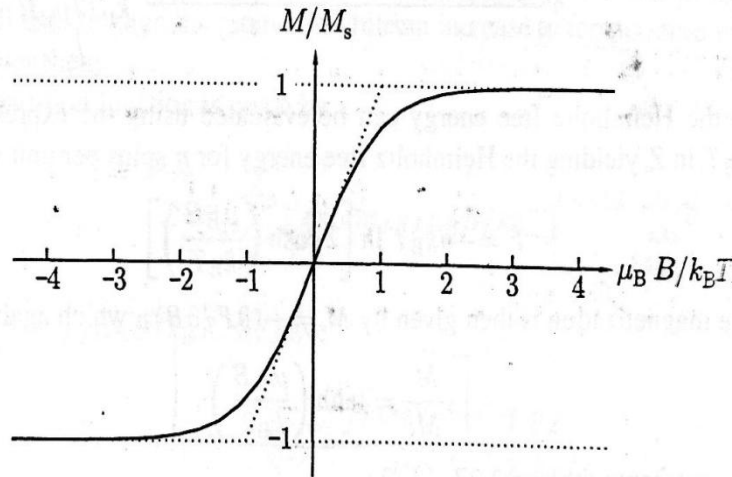


Figura 3: Curva de magnetização para um paramagneto de spin $-1/2$ seguindo a função $\tanh(y)$. Para pequenos valores de y , $\tanh(y) \approx y$, como indicado pela linha tangente à curva próximo à origem. (Adaptada de Magnetism in Condensed Matter, Stephen Blundell²).

Para pequenos campos aplicados $\tanh(\mu_B/k_B T) \approx \mu_B/k_B T$ e $\chi = \frac{n\mu_0\mu_B^2}{k_B T}$.

Para o caso geral, em que J pode assumir qualquer valor inteiro ou semi-inteiro. A função partição do sistema é dada por:

$$Z = \sum_{m_J=-J}^J e^{\frac{m_J g_J \mu_B B}{k_B T}} \quad (11)$$

Fazendo $x = \frac{g_J \mu_B B}{k_B T}$, temos que $\langle m_J \rangle = \frac{\sum_{m_J=-J}^J m_J e^{m_J x}}{\sum_{m_J=-J}^J e^{m_J x}} = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial x}$, logo $M = n g_J \mu_B \langle m_J \rangle = \frac{n g_J \mu_B}{Z} \frac{\partial Z}{\partial B} \frac{\partial B}{\partial x} = n k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial B}$. Z é uma progressão geométrica com termo inicial $a=e^{-Jx}$ e multiplicando por $r=e^x$, podemos usar a seguinte fórmula: $\sum_{j=1}^M ar^{j-1} = \frac{a(1-r^M)}{1-r}$ onde M é o número de termos na série, que neste caso é $M=2J+1$. O que nos leva a:

$$Z = \frac{\sinh \left[(2J+1) \frac{x}{2} \right]}{\sinh \frac{x}{2}} \quad (12)$$

Fazendo $y = xJ = g_J \mu_B J B / k_B T$ encontramos que $M = M_S B_J(y)$, onde $M_S = n g_J \mu_B J$ e $B_J(y)$, função de Brillouin é dada por:

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} y\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{y}{2J}\right) \quad (13)$$

A Figura 4 mostra esta função para alguns valores de J . Um estudo dos limites dessa função nos mostra que para $J = \infty$ ela se reduz a função de Langevin e para $J = 1/2$ se reduz a $\tanh(y)$. Para pequenos valores de y temos que

$$B_J(y) = \frac{J+1}{3J} y + O(y^3) \quad (14)$$

Logo, $\chi = \frac{\mu_0 M}{B} = \frac{n \mu_0 \mu_{eff}^2}{3 k_B T}$, onde $\mu_{eff} = g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)}$, que se parece muito com uma lei de Curie clássica, com $C_{Curie} = n \mu_0 g_J^2 J(J+1) / 3 k_B$.



Figura 4: A magnetização de um paramagneto com momento magnético, em que J segue a função de Brillouin, $B_J(y)$, aqui descrita para alguns valores de J. (Adaptada de Magnetism in Condensed Matter, Stephen Blundell²).

1.1.3: Ferromagnetismo²

Em sistemas ferromagnéticos todos os momentos magnéticos estão alinhados paralelamente, apresentando uma magnetização espontânea mesmo na ausência de campo aplicado. Em geral, este efeito é causado por uma interação de troca.

De forma simples podemos considerar que os momentos magnéticos são idênticos e estão acoplados através de uma interação de troca positiva que leva a um campo molecular $H_m = w \cdot M$ ($w > 0$). Este campo molecular tem o mesmo efeito que o campo externo, e deve ser simplesmente adicionado à função de Brillouin (aproximação quântica) ou a função de Langevin (aproximação clássica) associada à consideração do íon magnético, em que se substitui H por $H + wM$.

A descrição abaixo usa escalares e não vetores, pois não leva em conta efeitos de anisotropia, considerando que a magnetização é paralela ao campo aplicado.

$$\text{Sendo } y = \frac{g_J \mu_B J (B + wM)}{k_B T}, \text{ temos que } \frac{M}{M_S} = B_J(y).$$

Sem wM , termo do campo molecular, teríamos um tratamento idêntico ao do paramagnetismo.

Para $H=0$, $M=k_B T y / g_J \mu_B J w$. Abaixo, a Figura 5, mostra a solução das equações acima para diferentes valores de T .

$$M = \frac{k_B T y}{w g_J \mu_B J} - \frac{H}{w} \quad (15)$$

Para pequenos valores de y , $B_J(y) = (J+1)y/3J + O(y^3)$. A temperatura de transição, conhecida como Temperatura de Curie (T_C) é definida por:

$$T_C = \frac{g_J \mu_B (J+1) w M_S}{3 k_B} \quad (16)$$

Aplicando-se um campo pequeno com $T \geq T_C$ teremos uma pequena magnetização, logo $y \ll 1$, para o caso de função de Brillouin. Logo,

$$\frac{M}{M_S} = \frac{g_J \mu_B (J+1)}{3 k_B} \left(\frac{B + wM}{T} \right) \quad (17)$$

$$\frac{M}{M_S} \approx \frac{T_C}{w M_S} \left(\frac{B + wM}{T} \right) \quad (18)$$

Como $\chi = \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_T \Rightarrow \chi \propto \frac{1}{T - T_C}$, que é a Lei de Curie – Weiss.

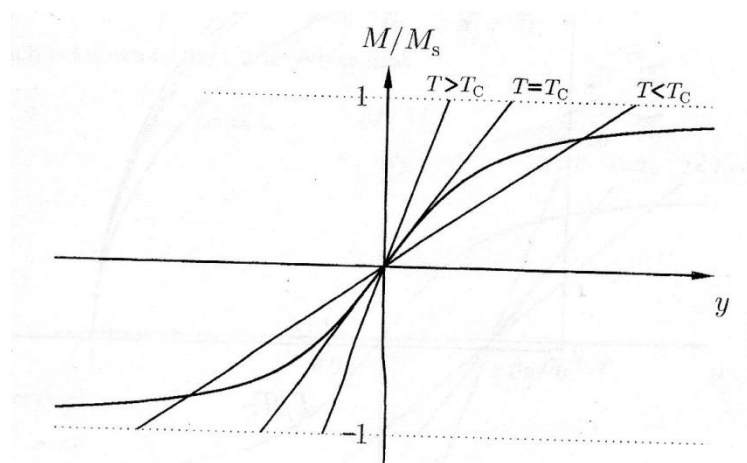


Figura 5: Solução gráfica das equações 15 e 16 para $B=0$. (Adaptada de Magnetism in Condensed Matter, Stephen Blundell²).

1.1.4: Antiferromagnetismo³

Quando se tem uma interação de troca negativa, o campo molecular está orientado de forma que é favorável para os vizinhos próximos o alinhamento antiparalelo dos momentos magnéticos. Isso acontece frequentemente em sistemas que podem ser considerados como formados por duas redes interpenetrantes, em que em uma os momentos magnéticos estejam orientados para cima, e em outra em que estejam orientados para baixo.

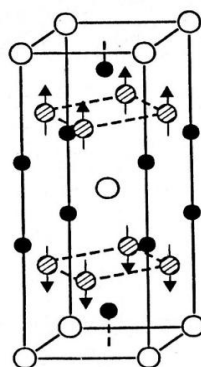


Figura 6: Arranjo dos momentos magnéticos em uma célula unitária do antiferromagneto YMn_2Ge_2 abaixo de $T_N=395K$. Os círculos abertos representam os átomos de Y, os tracejados os átomos de Mn e círculos negros os de átomos de Ge. (Adaptada de Physics of Magnetism and Magnetic Material, K H J Buschow³).

O campo molecular de cada subrede pode ser escrito da seguinte maneira:

$$B_A = -|w|M_B \quad (19.a)$$

$$B_B = -|w|M_A \quad (19. b)$$

Assim, a dependência com a temperatura de cada subrede pode ser obtida $M_{AB} = M_S B_J \left(-\frac{g_J \mu_B J |w| M_{AB}}{k_B T} \right)$.

Onde $|M_A| = |M_B| \equiv M$, e $M = M_S B_J \left(\frac{g_J \mu_B J |w| M}{k_B T} \right)$. Esta equação é idêntica a correspondente ao ferromagnetismo, sendo que o campo molecular irá desaparecer para temperaturas acima da temperatura de transição, chamada de temperatura de Néel T_N .

Para temperaturas acima de T_N o efeito de um pequeno campo aplicado pode ser calculado da mesma maneira que para um ferromagneto, expandindo-se a função de Brillouin de forma que $\chi \lim_{B \rightarrow 0} \frac{\mu_0 M}{B} \propto \frac{1}{T+T_N}$, que é a Lei de Curie Weiss, com $-T_c$ substituído por T_N .

1.1.5: Metamagnetismo⁴

As transições metamagnéticas estão presentes em muitos materiais, podendo ser encontradas em magnetos puros, em sistemas de bósons, em sistemas de onda de densidade de spin e em antiferromagnetos dopados.

Quando colocados sob ação de um campo magnético muitos materiais magnéticos sofrem transições de fase de primeira ordem, estes materiais são chamados metamagnéticos. Dois dos melhores estudos de materiais exibindo transições metamagnéticas são MnF_2 ⁵ e $FeCl_2$ ⁶. O $FeCl_2$ apresenta uma transição de primeira ordem de um estado antiferromagnético para um estado paramagnético, e o MnF_2 apresenta uma transição de um estado antiferromagnético para um estado Spin-flop, veja a Figura 7 para uma ideia esquemática das configurações de spin.

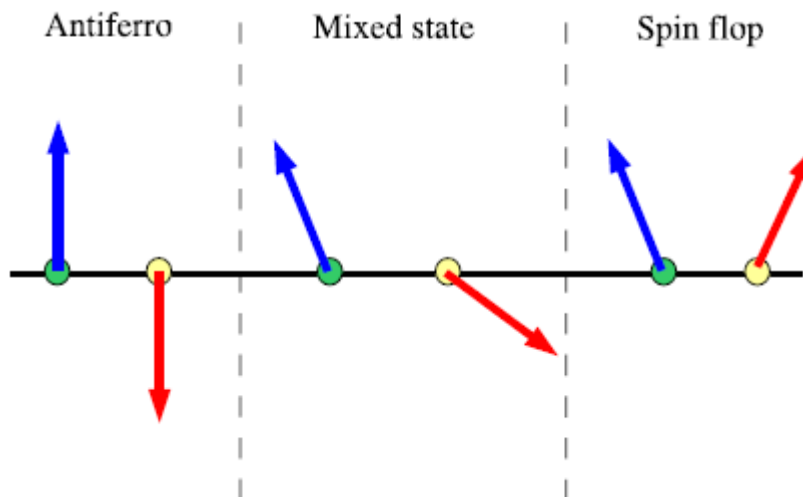


Figura 7: Arranjo esquemático do spin em duas subredes nos estados Antiferromagnético, misto e Spin-flop⁷.
(Figura adaptada)

A transição metamagnética acontece em compostos antiferromagnéticos quando um campo aplicado é suficientemente grande para vencer o acoplamento antiferromagnético.

Como o campo cresce além de um valor crítico, os momentos magnéticos antiparalelos ao campo giram e ficam paralelos. Esta transformação induzida pelo campo abaixo de T_N se reflete num salto na curva de magnetização versus campo, que fica evidente quando se faz o gráfico da derivada da magnetização em função do campo versus o campo aplicado, como mostra a Figura 8. O resultado é um estado metaestável que pode ser ferromagnético ou antiferromagnético. Um exemplo desse comportamento se verifica no HoCrO_4 ⁸ com estrutura *scheelite* que apresenta antiferromagnetismo com $T_N=7,6\text{K}$, além de apresentar uma transição metamagnética com campo crítico de 1T a 5K.

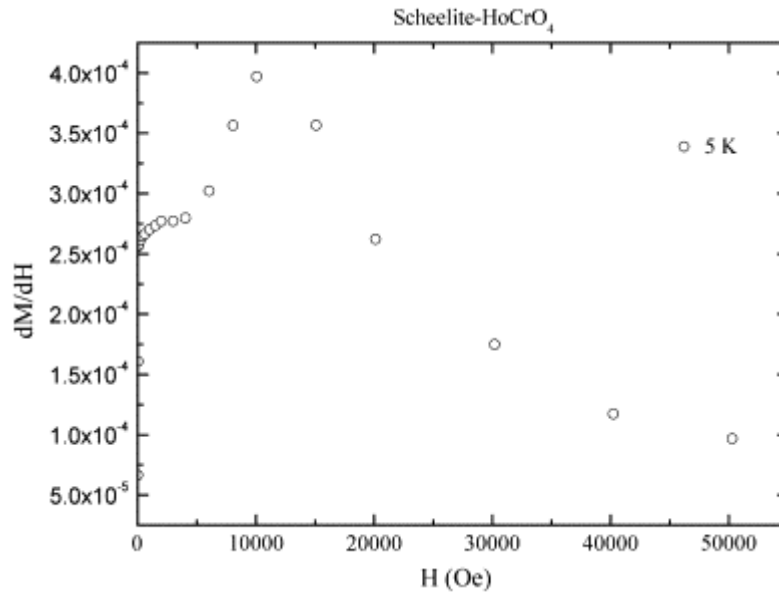


Figura 8: Dependência do campo magnético com dM/dH obtido para HoCrO_4 polimorfo com estrutura *scheelite* a 5K⁸.

1.2: Óxidos Diluídos Magnéticos

Em dispositivos semicondutores usualmente se aproveitam as propriedades de transporte eletrônico para realizar processamento de informação. Para gravação magnética utilizam-se propriedades magnéticas dos materiais que ocorrem devido ao spin eletrônico e ao momento angular orbital. Para desenvolver novos dispositivos que combinem essas duas características, a ciência dos materiais tenta combinar esses recursos de forma que os spins dos elétrons que carregam a informação possam ser usados como um novo grau de liberdade na obtenção de novos dispositivos.

Uma possível alternativa para desenvolvimento de dispositivos spintrônicos são os DMOs. Alguns desses materiais são transparentes, possuem *band gap* grande e apresentam comportamento ferromagnético quando dopados com um pequeno percentual de cátions magnéticos do tipo $3d^1$. Este fenômeno tem sido observado em filmes finos e em nanocristais, mas não em materiais com estrutura cristalina perfeita, o que pode ser fruto de artefatos

experimentais, de segregação de fases ferromagnéticas secundárias ou de interações via defeitos presentes nas amostras.

Muitos trabalhos trazem resultados inesperados quanto ao magnetismo do ZnO e, um semicondutor não magnético que se torna ferromagnético em temperatura ambiente quando dopado com pequeno percentual de cátions de metais de transição, em torno de 10%, tais como V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni entre outros^{9,10}.

Os estudos com $Zn_{1-x}M_xO$, $M=Co, Ni, Cr, Mn$ e $x=0,05-0,25$, se baseiam em previsões teóricas¹¹ que prevêem a possibilidade de ferromagnetismo com T_c acima da temperatura ambiente quando este é dopado com metais de transição 3d. Além de apresentar ferromagnetismo em temperatura ambiente, o $Zn_{1-x}M_xO$ também é um material transparente.

Ueda *et al.*¹² verificaram ferromagnetismo acima da temperatura ambiente em algumas amostras de ZnO dopadas com Co e produzidas por Deposição por Laser Pulsado (PLD, sigla em inglês) em substrato safira. Na Figura 9 observa-se que filmes formados no substrato safira apresentam fase única e eixo c como o de orientação preferencial, o valor $d(002)$ cresce linearmente com o aumento da concentração de Co. Isto indica que os íons de Co substituem sistematicamente os de Zn na estrutura wurtzita do ZnO. O limite de solubilidade verificado foi de menos de 50% para os íons de Co no ZnO, pois se observa o surgimento de fases como CoO nos filmes $Zn_{0,5}Co_{0,5}O$. A Figura 9 também mostra uma medida de magnetização por temperatura para esses filmes, em um campo de 0.1T aplicado paralelamente a superfície do substrato e indica claramente T_c em temperatura ambiente.

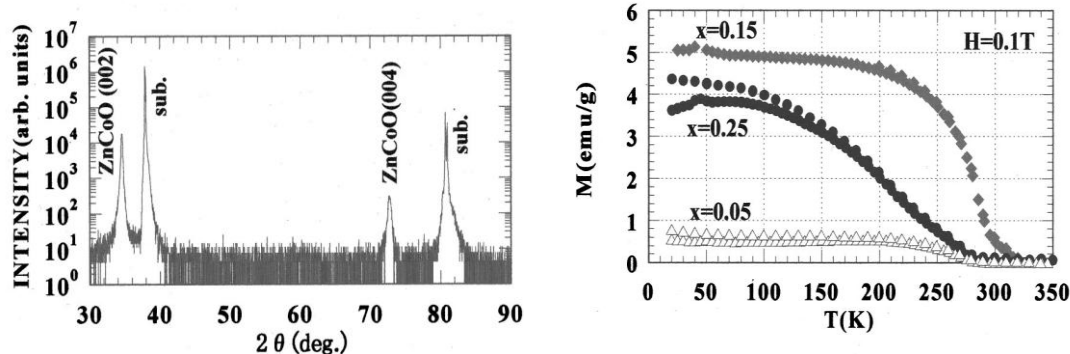


Figura 9: a) Difração de Raios-x para filme $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$ e b) curva de magnetização versus temperatura medida em $0.1T^{12}$.

A Figura 10 apresenta as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para $x=0,05$ e $0,15$, a $6K$, indicando comportamento ferromagnético.

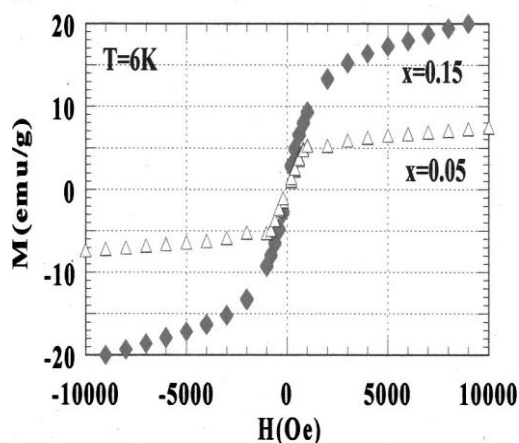


Figura 10: Ciclo de histerese de filmes de $Zn_{1-x}Co_xO$ [$x=0,05; 0,15$] medida em $6K^{12}$.

O ferromagnetismo presente nessas amostras pode ser fruto de interações do tipo RKKY ou mecanismo de duplo *exchange* como visto em semicondutores do tipo III-V, de interações CoO-CoO ou formação de micro *clusters* de Co. A segunda possibilidade foi desconsiderada, pois o material apresenta alta magnetização e não poderia ser atribuído ao pequeno antiferromagnetismo de CoO. Além disso, fase de CoO não foi identificada nas medidas de DRX, bem como fase de Co metálico, descartando a terceira possibilidade e indicando que os íons de Co substituem os de Zn na rede sem afetar a estrutura wurtzita da

safira. De forma geral, essas medidas não são conclusivas para determinação do mecanismo que explica o magnetismo dessas amostras. Estudos mais profundos precisariam ser feitos, já que os resultados foram pouco reprodutíveis, abaixo de 10%. Além disso, amostras dopadas com Cr, Ni ou Mn não apresentaram comportamento ferromagnético pela técnica.

Xu *et al.*¹³ verificaram em pós de ZnO, preparados por método sol-gel, um comportamento diamagnético em temperatura ambiente. Entretanto, um paramagnetismo intenso foi observado em 4K. Medidas de DRX, apresentadas na Figura 11, mostram uma única fase, de ZnO, de onde se verifica pela da equação de Scherrer¹⁴, que os grãos tem 48nm e 50nm para amostras sinterizadas em 700°C e 900°C, respectivamente. Todas as amostras apresentaram comportamento magnético semelhante.

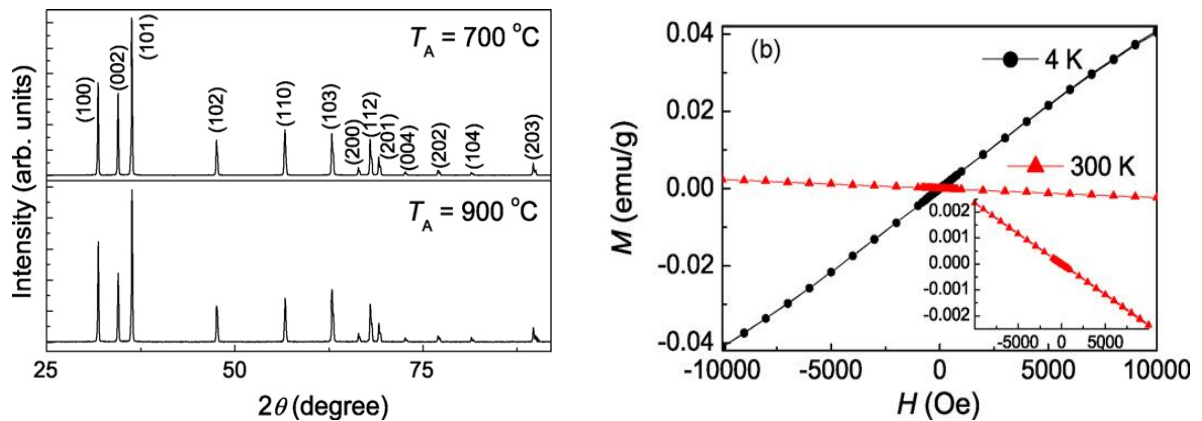


Figura 11: a) Difractograma de Raios-X de amostra de ZnO em pó sinterizadas em 700°C e 900°C. b) Dependência da magnetização com o campo de amostras em pó de ZnO, o *inset* mostra uma visão da região de baixos campos da curva para 300K¹³.

Medidas de magnetização em função da temperatura mostram um crescimento drástico da magnetização abaixo de 50K e uma separação clara entre as curvas FC e ZFC, indicando ferromagnetismo em ZnO, com Tc de 90K, confirmado pela medida de termorremanência, mostrada na Figura 12.

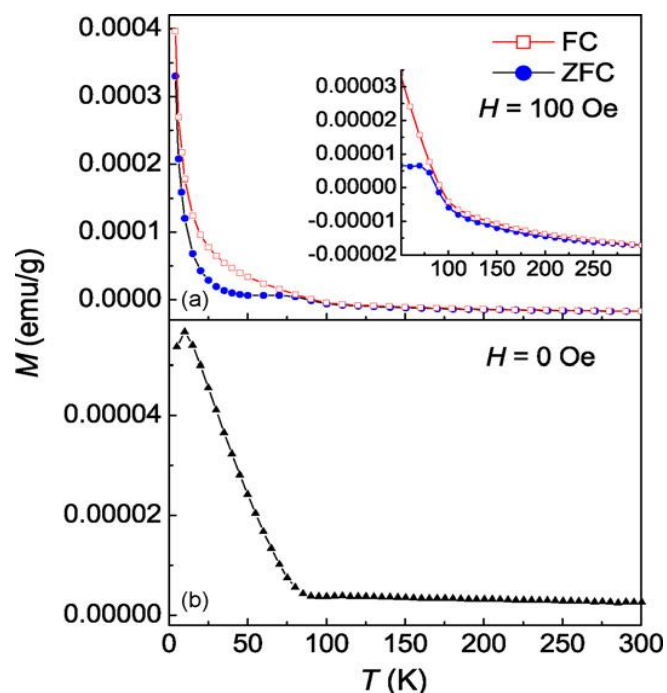


Figura 12: a) Curva de magnetização em função da temperatura em 100 Oe; b) dependência da temperatura com a magnetização remanente medida em 0 Oe após a aplicação de campo de 10kOe em 4K¹³.

Segundo estes resultados, outras investigações sobre o momento magnético dos defeitos dessas amostras devem ser elaboradas assim como os processos de interação de troca via defeitos. Medidas de dicroísmo magnético circular (XMCD) não indicaram sinal magnético nos átomos de oxigênio. Os autores admitem que as vacâncias de Zn sejam responsáveis pelo ferromagnetismo destas amostras. Concluindo que um aumento na quantidade de defeitos da rede possibilitaria um aumento em T_c .

Os dióxidos de metais de transição (MO_2), na sua maioria, compreendem classes de estruturas similares, como TiO_2 , VO_2 , CrO_2 , MnO_2 , RuO_2 e IrO_2 ¹⁵, todos com estrutura do tipo rutilo com célula unitária tetragonal. Nesta estrutura, há seis átomos por célula unitária, dois metálicos e quatro de oxigênio. Embora estes dióxidos apresentem a mesma estrutura geométrica, possuem estruturas eletrônicas distintas (isolantes, semicondutores e metais). Estas diferenças podem ser entendidas pelo diferente preenchimento dos estados d , levando a diferente natureza das ligações químicas. Enquanto o TiO_2 apresenta um comportamento isolante, dióxidos como o de rutênio e de irídio apresentam comportamento metálico. O comportamento destes dióxidos de metais de transição tem motivado vários estudos teóricos e experimentais. Dióxidos como o de titânio ocorrem em três fases cristalinas, rutilo, anatase e

brookita, sendo a estrutura rutilo conhecida por ser a fase mais estável. Esta fase, representada na Figura 13, também é encontrada para o dióxido de irídio, que apresenta comportamento metálico e é muito utilizado como eletrodo para aplicações em dispositivos de memória ferroelétricas de alta densidade¹⁶. Entretanto, este dióxido ainda foi pouco explorado quanto a suas propriedades magnéticas, entretanto trabalhos não muito recentes identificam este óxido como sendo paramagnético no range de 4,2 a 300K¹⁷.

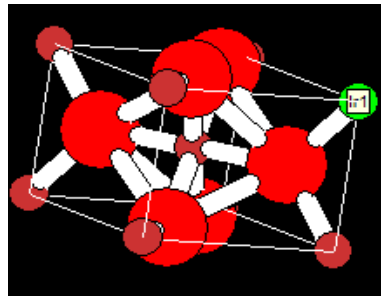


Figura 13: Estrutura Cristalina de uma célula unitária de IrO₂¹⁸.

Karthik *et al.*¹⁹ estudaram a influência do nível de dopagem nas propriedades magnéticas de TiO₂ do tipo anatase dopado com Co em temperatura ambiente. Na Figura 14, observa-se que a magnetização das amostras dopadas é muito sensível à concentração de dopante. A Figura 14(a) mostra um comportamento tipicamente diamagnético intrínseco e a Figura 14(b) ferromagnetismo em amostras com 6% em mol de dopante. Com a diminuição da magnetização vemos uma contribuição diamagnética. Na Figura 14(c), a amostra com 9 mol% de Co apresenta um material com ordenamento ferromagnético fraco. Além disso, a magnetização é sistematicamente aumentada, de $0,5 \times 10^{-3}$ para 4×10^{-3} emu/g como resultado do crescimento espontâneo da magnetização.

Neste sistema quando o nível de dopante é superior a 6%, o aumento da temperatura de ordem ferromagnética é suprimido ou desaparece, o que pode ser devido à diminuição do tamanho da partícula ou comprimento de troca, como resultado do desacoplamento dos grãos.

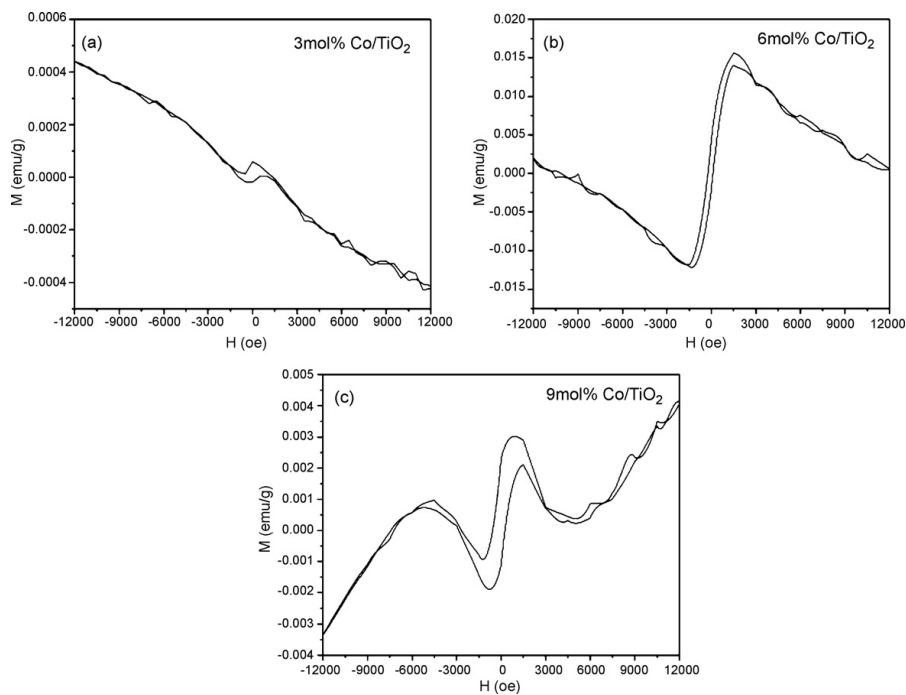


Figura 14: Medidas de magnetização versus campo aplicado em temperatura ambiente para amostras de Co: TiO₂ (anatase) com concentração de Co de 3%mol até 9%mol¹⁹.

Serrano *et al.*²⁰, também estudaram o magnetismo de amostras de TiO₂, entretanto, dopadas com Co₃O₄. As amostras foram obtidas pela mistura dos pós de A-TiO₂ (anatase) e R-TiO₂ (rutila) com 1 e 5% em massa de Co₃O₄, posteriormente tratados termicamente de forma a promover a interação. As amostras puras de TiO₂ apresentaram comportamento diamagnético enquanto as amostras de Co₃O₄ puras paramagnético. A subtração da contribuição paramagnética de algumas amostras de Co₃O₄, com estrutura cristalina do tipo espinélio, como apresentada na Figura 15, revelou uma contribuição ferromagnética fraca com magnetização abaixo de 5×10^{-4} emu/g que desaparece depois de tratamento térmico a 400°C.

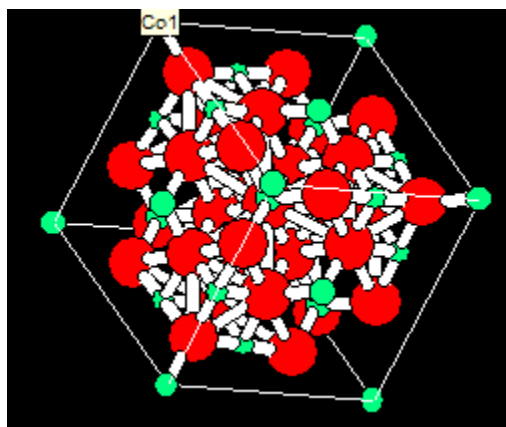


Figura 15: Estrutura Cristalina do tipo espinélio de uma célula unitária de Co_3O_4 ¹⁸.

Amostras do tipo R-TiO₂ com 1% de Co_3O_4 apresentaram apenas picos de R-TiO₂ e Co_3O_4 em todas as temperaturas utilizadas no tratamento térmico. Já em amostras do mesmo tipo com 5% de Co_3O_4 há formação de fase CoTiO_3 a partir de 700°C. As amostras foram tratadas em temperaturas de 500°C a 900°C, e com o surgimento da fase CoTiO_3 houve diminuição da fase Co_3O_4 até que esta desaparece em 800°C. Abaixo se pode identificar as fases presentes nessas amostras nas temperaturas utilizadas nos tratamentos.

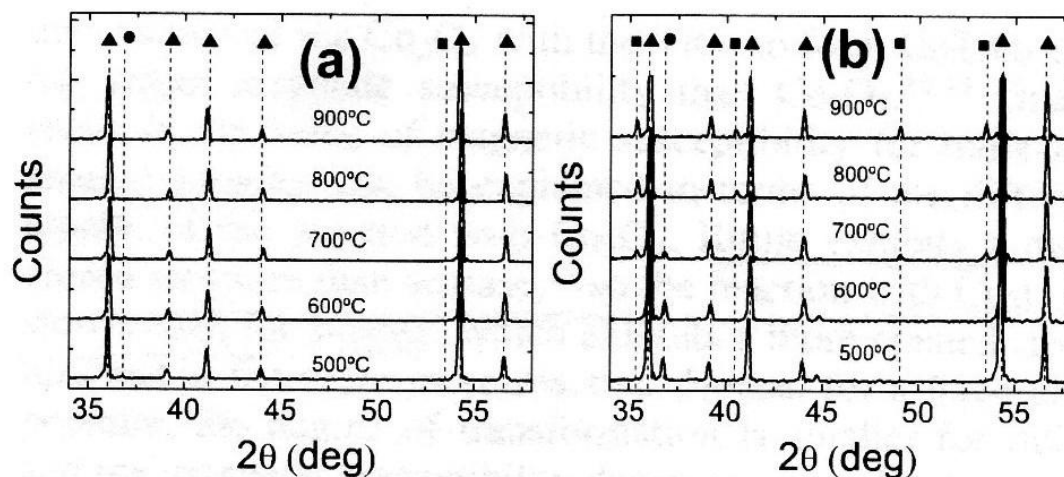


Figura 16: Padrões de Difração de Raios-X para R-TiO₂ com (a) 1 mol% de Co_3O_4 e (b) 5 mol% de Co_3O_4 . Os símbolos representam (▲) TiO₂ rutila, (●) Co_3O_4 e (■) CoTiO_3 ²¹.

Em amostras do tipo A-TiO₂ o aumento da temperatura favorece a formação de R-TiO₂ e CoTiO₃, como podemos verificar no difratograma de raios-x apresentado na Figura 17.

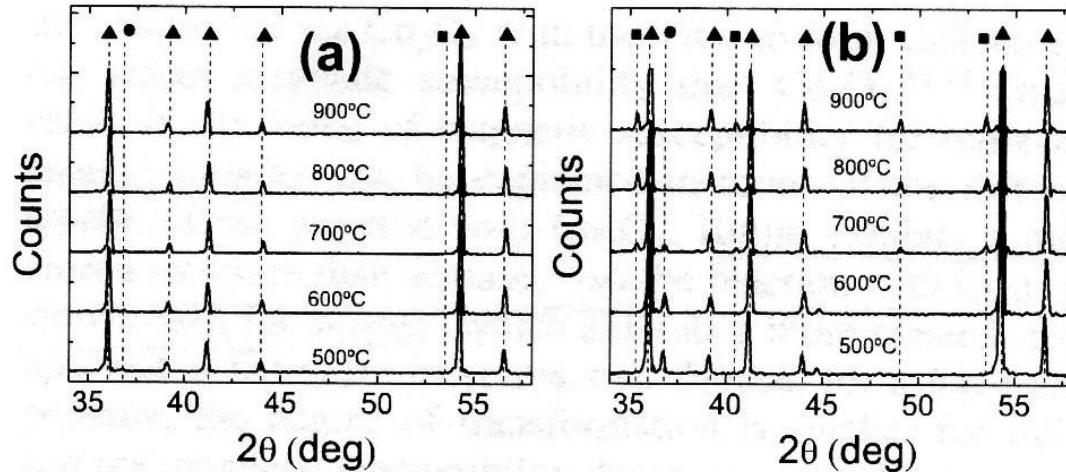


Figura 17: Padrões de Difração de Raios-X para A-TiO₂ com (a) 1 mol% de Co₃O₄ e (b) 5 mol% de Co₃O₄. Os símbolos representam (▼)TiO₂ anatase, (▲) TiO₂ rutila, (●) Co₃O₄ e (■) CoTiO₃²¹.

Na Figura 18 podemos observar que o comportamento total é paramagnético com a suscetibilidade diminuindo com o aumento da temperatura de tratamento térmico. De acordo com os difratogramas de raios-x, o aumento na suscetibilidade magnética se deve à reação entre Co₃O₄ e TiO₂ para formar CoTiO₃, que tem suscetibilidade magnética maior que Co₃O₄^{22,23}. Diferenças no valor da suscetibilidade magnética para amostras de rutilo e anatase podem ser explicadas em termos da cinética da reação com Co₃O₄. A rutila exibe uma estrutura mais fechada que a anatase, o que implica numa reação mais lenta com Co₃O₄ que a anatase. Logo, para uma temperatura fixa, os graus de transformação são menores para rutila e a suscetibilidade magnética decresce de acordo, já que a transformação de CoTiO₃ imprime maior suscetibilidade.

Apesar do caráter diamagnético de TiO₂ e antiferromagnético de Co₃O₄²¹ e CoTiO₃ (com temperaturas de Néel de 42 e 37K, respectivamente), foi encontrada uma contribuição ferromagnética em temperatura ambiente para amostras com Co₃O₄ e A-TiO₂ moídas e depois tratadas abaixo de 500 e 600°C; contribuição não observada em amostras R-TiO₂ em todo range de temperatura.

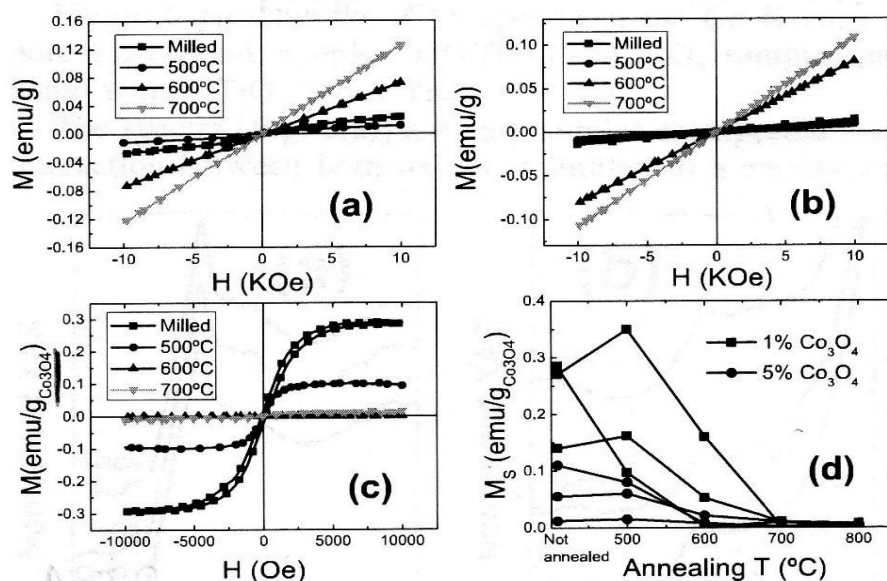


Figura 18: Curvas de magnetização para amostras com 99%TiO₂-1%Co₃O₄ calcinadas em diferentes temperaturas. (a) A-TiO₂ e (b) R-TiO₂. (c) Curvas para amostras de TiO₂ com estrutura anatase depois da subtração da componente paramagnética (linear). (d) Magnetização de saturação para a componente ferromagnética das amostras preparadas com A-TiO₂ e 1 e 5% de Co₃O₄²¹.

Em estudo com CeO₂, Fernandes *et al.*²⁴ investigaram as propriedades ferromagnéticas de filmes nanocristalinos desse óxido dopado com Co, produzidos por eletrodeposição em substrato de Si (001). Em amostras sem dopante foi verificado comportamento exclusivamente paramagnético. As medidas de magnetização *versus* campo aplicado e de magnetização *versus* temperatura para a amostra com 13,2% de Co podem ser vistas na Figura 19, onde fica evidente a ausência de pico na medida ZFC indicando que não há temperatura de bloqueio, evidenciando que nanopartículas superparamagnéticas de Co não estão presentes na amostra.

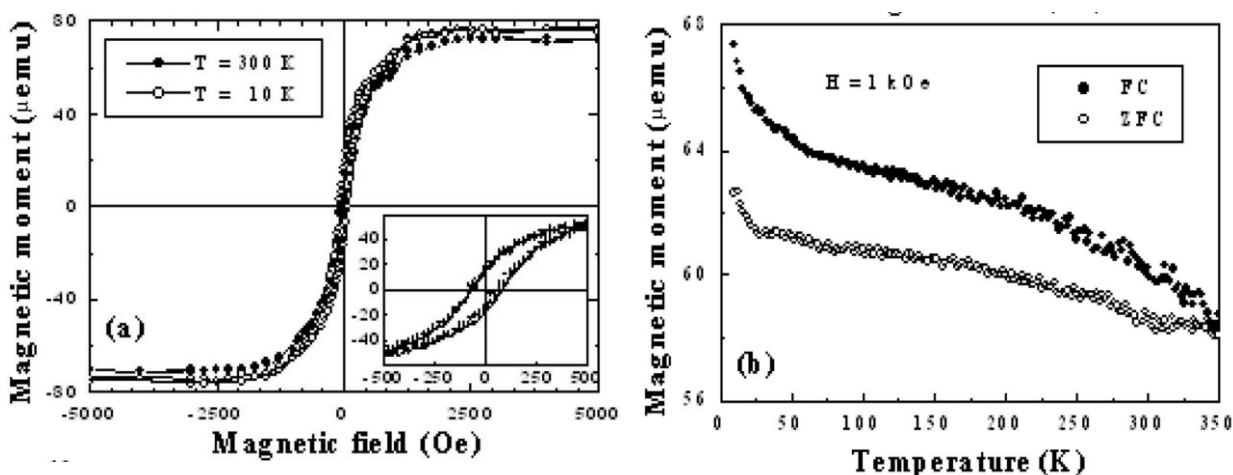


Figura 19: a) Histerese de filme de CeO_2 com 13.2% de Co, b) Curvas FC e ZFC, indicando estado ferromagnético com temperatura crítica acima de 350K^{24} .

A irreversibilidade entre as curvas ZFC e FC vem do fato que em alta temperatura a amostra não está totalmente desmagnetizada. As deposição com diferentes concentrações de Co confirmam o comportamento ferromagnético da remanência e campo de saturação de 5kOe . Como os filmes contendo de 0,5 a 13,2% de Co, apresentaram formação de vacâncias de oxigênio com considerável inclusão de Co dentro da rede sem a evidência de formação de clusters de Co ou fase secundária, é possível que o ferromagnetismo destas amostras esteja associado ao fato de que os íons de Co^{2+} sejam incorporados nos sítios de Ce^{4+} com formação concomitante de vacâncias de oxigênio. Como os íons de Co^{2+} tem raio muito menor que os íons de Ce^{4+} ocorre uma grande distorção na rede, facilitando a migração de defeitos pela matriz.

Vodungbo et al²⁵. realizaram um estudo estrutural e magnético de amostras de filmes de $\text{CeO}_{2-\delta}$ ($0 < \delta < 0,4-0,5$) dopadas com Co crescidas por Deposição a Laser Pulsada e não foram encontradas fases secundárias ou aglomerados metálicos. Além disso, em estudos recentes mostrou-se que CeO_2 dopado com Co apresenta ferromagnetismo em temperatura ambiente^{24,26,27,28}, que é fortemente dependente da pressão do oxigênio durante o processo de crescimento e de tratamento térmico das amostras e que o Co dopando $\text{CeO}_{2-\delta}/\text{SrTiO}_3(001)$ em multicamadas apresente grande anisotropia com o eixo de fácil magnetização fora do eixo. Os filmes foram crescidos em atmosfera de oxigênio ($5 \times 10^{-2} \text{mbar}$) e no vácuo. Nos filmes

crescidos em vácuo o plano (111) é paralelo à superfície do substrato, em oxigênio o plano (001) é paralelo à superfície do substrato. A dependência da orientação no crescimento já foi relatada em filmes de CeO_2 não dopados²⁹. Não foi verificada formação de clusters de Co ou aumento da densidade de defeitos estruturais nessas amostras como mostra a Figura 20.

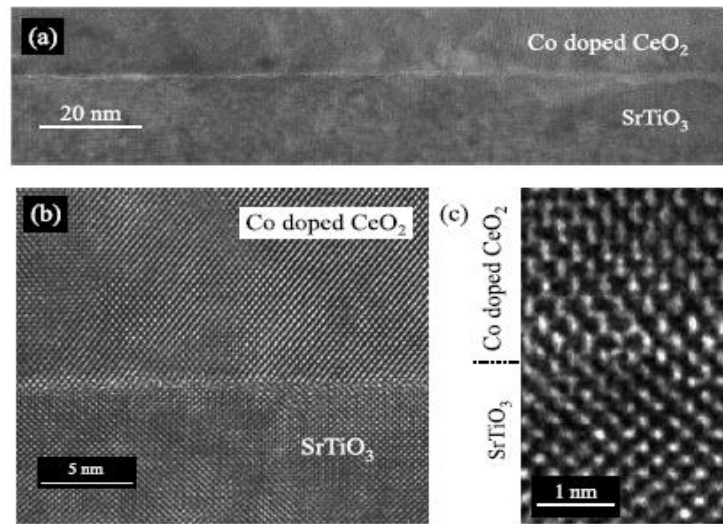


Figura 20: (a) Imagem em larga escala feita utilizando a técnica TEM de filme epitaxial de CeO_2 dopado com Co. (b) Imagem de TEM em alta resolução da interface entre CeO_2 dopado com Co e SrTiO_3 . (c) Zoom da região de interface²⁵.

Este trabalho não verificou ferromagnetismo em amostras não dopadas. Entretanto, os ciclos de histerese apresentados na Figura 21 mostram que amostras com 4,5% de Co crescidas em vácuo são claramente ferromagnéticas em 300K, com T_c maior que 400K.

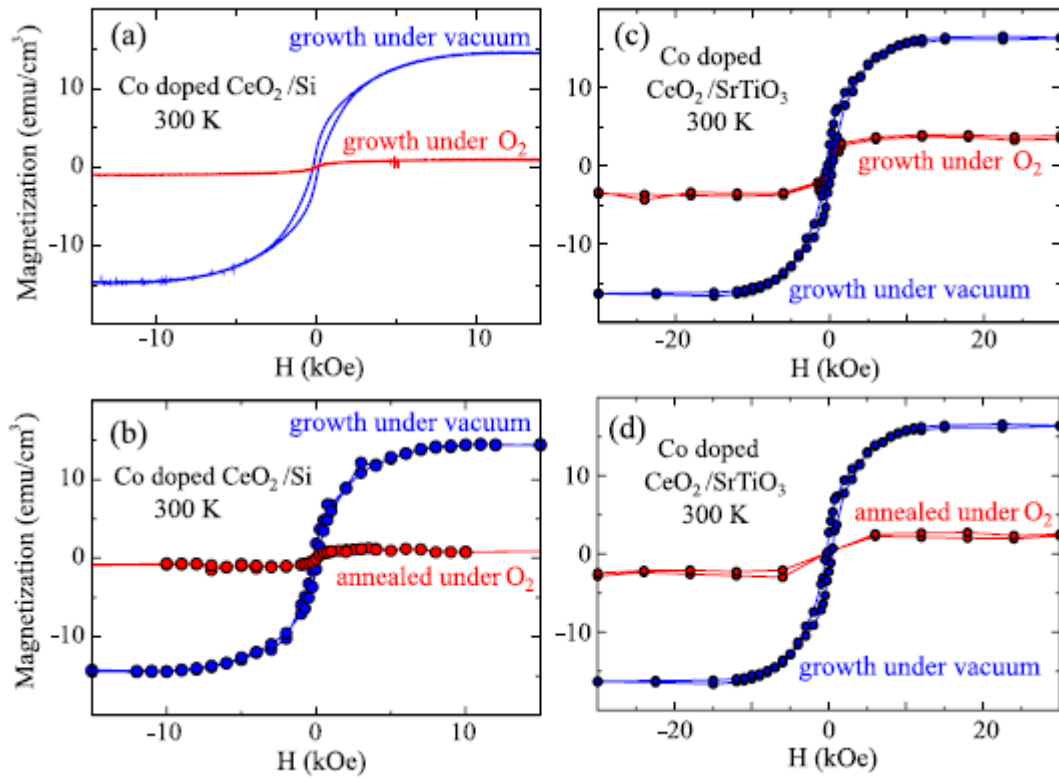


Figura 21: (a) Ciclos de magnetização medidos com AGFM (no plano do campo) a 300K obtidos para filme de CeO_{2-δ} dopada com 4,5% de Co depositado em Si, crescidos em vácuo e em atmosfera rica em oxigênio. (b) Ciclos de magnetização (no plano do campo) medidas com um magnetômetro SQUID a 300K obtida para filme de CeO_{2-δ} dopado com 4,5% de Co depositado em Si sob condições de vácuo e depois tratadas em atmosfera rica em oxigênio. (c), (d) o mesmo que em (a) e (b) para multicamadas crescidas em SrTiO₃ (001) (SQUID)²⁵.

Além disso, podemos verificar que no caso de filmes crescidos em Si, em atmosfera rica em oxigênio durante o crescimento ou tratamento térmico leva a uma drástica redução da magnetização de saturação. Dados de medidas ZFC e FC obtidos para filmes crescidos no vácuo são apresentados na Figura 22 (a) e (b) para campos de 700 e 5000 Oe aplicados fora do plano, respectivamente. Não há sinal relacionado a partículas superparamagnéticas no intervalo de temperatura avaliado pelos autores, o que reforça a conclusão de que a formação de aglomerados não é a origem do ferromagnetismo observado em temperatura ambiente.

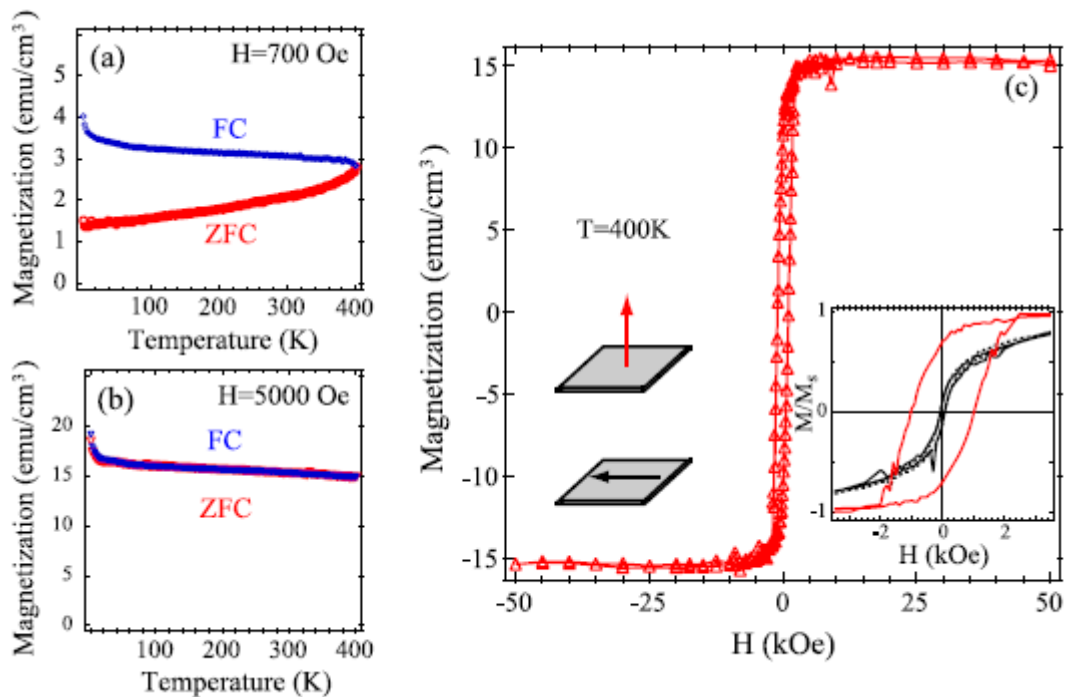


Figura 22: (a) Dados das medidas de ZFC e FC para filmes epitaxiais de $\text{CeO}_{2-\delta}$ dopado com Co em SrTiO_3 para $H=700$ Oe. (b) O mesmo para $H=5000$ Oe. (c) Ciclos de magnetização medidos em magnetômetro SQUID (campo fora do plano) como uma função do campo magnético obtida para filme epitaxial de $\text{CeO}_{2-\delta}$ dopado com 4,5% de Co (crescido em vácuo) em SrTiO_3 . O detalhe é uma ampliação da região de histerese, mostrando ciclos do campo magnético fora do plano e no plano (dois no plano com direção de 45° foram sondados). Linha vermelha: magnetização para campo aplicado fora do plano. Linha preta: Magnetização para campo aplicado no plano²⁵.

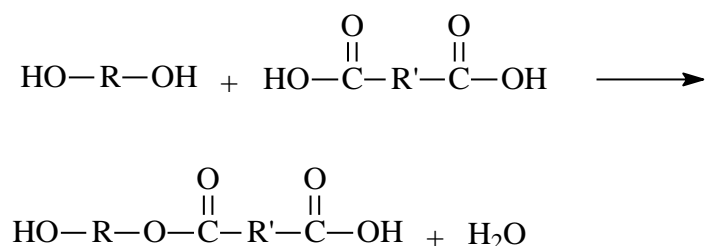
No caso do $\text{CeO}_{2-\delta}$ dopado com Co a origem da anisotropia magnética pode ser devido ao não encaixe perfeito entre o CeO_2 e SrTiO_3 e também por distorções locais devido a vacâncias de oxigênio que podem ser a fonte da tensão residual nas multicamadas. Os autores acreditam que no caso deste sistema o mecanismo do ferromagnetismo indireto está relacionado com a presença de vacâncias de oxigênio e outros defeitos eletrônicos.

É evidente que muito ainda precisa ser investigado para que se possa compreender de forma definitiva o comportamento dos óxidos diluídos magnéticos. Além disso, em algumas técnicas, esforços para melhoria no processo síntese precisam ser feitos para aumentar a reprodutibilidade dos efeitos verificados nas amostras.

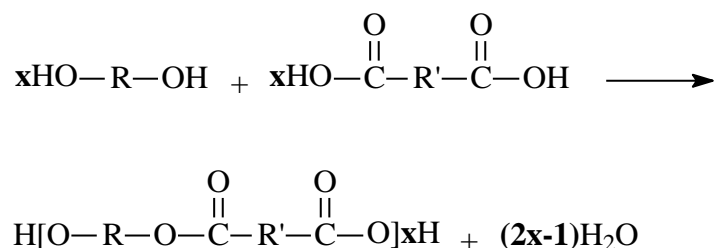
1.3: O método de Pechini

O método de Pechini surgiu como uma rota alternativa para preparação de óxidos e se baseia na formação de um poliéster obtido a partir de citratos metálicos. Este método foi patenteado por Pechini³⁰ na década de 60, sendo proposto inicialmente como método de preparação de titanatos e niobatos de chumbo e metais alcalino terrosos na forma de cerâmicas densas e de filmes finos. Atualmente este método é amplamente empregado na obtenção de materiais cerâmicos para os mais diversos fins, tais como filmes piezoelétricos³¹, materiais para eletrodos em baterias e em eletrocatalise^{32,33}.

O método de Pechini é baseado na quelação de cátions por um ácido α -hidrocarboxílico, tal como o ácido cítrico. Este complexo é misturado a um glicol, normalmente, o etileno glicol. A polimerização ocorre em torno de 110°C através da reação de poliesterificação entre o citrato metálico e o etileno glicol. A reação de esterificação é dada por:



O dímero obtido possui grupos (-OH) e (C-COOH) terminais que podem reagir com outras moléculas do ácido di-carboxílico e do di-álcool para formar o tetrâmero, e assim sucessivamente, levando a formação da molécula polimérica:



Com o método de Pechini é possível minimizar problemas quanto à heterogeneidade e a pobre estequiometria dos óxidos obtidos com relação a métodos convencionais. O principal objetivo deste método é a obtenção de uma distribuição randômica dos cátions em nível atômico na solução e na matriz polimérica, sem segregação de fase. Num estágio seguinte, a matriz polimérica é termicamente decomposta para eliminação da matéria orgânica e oxidação do cátion para formar a fase estequiométrica desejada.

Segundo Lessing³⁴, a cadeia polimérica pode ser formada por monômeros, podendo ocorrer a polimerização entre AC-EG (Ácido Cítrico-Etileno Glicol), EG-EG e AC-AC. O polímero pode ainda ser linear ou ramificado, caso ocorra reação do grupo carboxila ligado ao carbono 3. Este tipo de ligação cruzada aumenta a energia de ligação da cadeia polimérica, de modo que a decomposição térmica é dependente do grau de entrecruzamento.

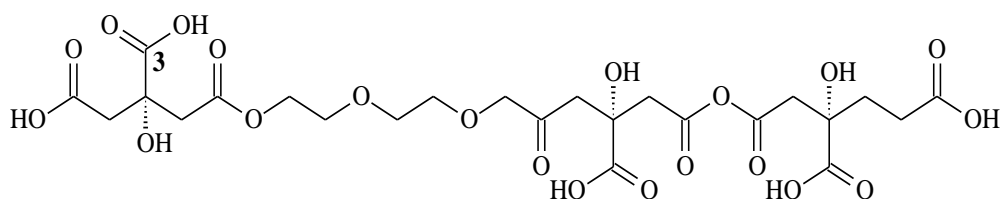


Figura 23: Estrutura plana do poliéster formado pela reação entre ácido cítrico e etileno glicol.

Além de solucionar os problemas de homogeneidade, o método de Pechini permite ainda uma distribuição homogênea de dopantes em níveis de concentração baixa.

1.4: Dopagem e Defeitos Eletrônicos em Sólidos³⁵

A interação dos orbitais atômicos de átomos isolados em um sólido leva à formação de orbitais moleculares com níveis de energia muito próximos, originando bandas contínuas. Os orbitais ligantes preenchidos formam a banda de valência (BV) e os orbitais antiligantes não preenchidos formam a banda de condução (BC). Nos metais, estas bandas se sobrepõem o que lhes confere uma boa condutividade. Por outro lado, nos materiais semicondutores e isolantes as bandas de valência e de condução são separadas por uma região de energia proibida, *band gap*.

A energia do *band gap*, E_G , é a diferença entre o nível de menor energia desocupado da banda de condução (E_c) e o nível de maior energia ocupado da banda de valência (E_v). Nos semicondutores o *band gap* é menor que 5 eV, acima deste valor o material é considerado isolante.

O aumento da condutividade de um sólido pode ocorrer com a utilização de dopantes. A dopagem caracteriza-se principalmente pela introdução de defeitos eletrônicos, através da adição de impurezas. Essas impurezas contribuem para a densidade de portadores de carga do semicondutor, e podem ser chamadas de doadoras ou receptoras dependendo da valência do átomo dopante em relação ao matriz do sólido.

A Figura 24 apresenta o efeito da dopagem na configuração de bandas de um semicondutor extrínseco. Nos semicondutores tipo n a dopagem ocorre devido à adição de átomos com maior número de elétrons de valência do que o semicondutor, o que, resulta na formação de um nível doador localizado próximo à BC. Por outro lado, em um semicondutor do tipo p, o dopante com menor número de elétrons do que o semicondutor, dá origem a formação de um nível receptor de elétrons próximo à BV. Em ambos os casos a introdução de níveis intermediários de energia leva a uma diminuição no *band gap*, alterando as propriedades elétricas e possivelmente também as propriedades magnéticas do material.

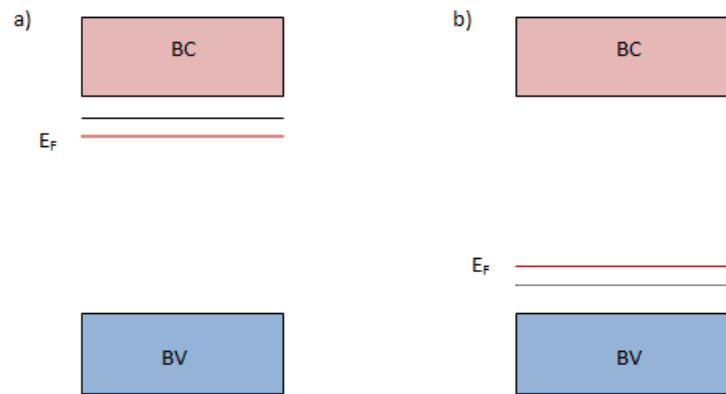


Figura 24: Configuração de bandas para semicondutores, a) semicondutor tipo n, b) semicondutor tipo p. E_F nível de Fermi.

Além dos defeitos eletrônicos, defeitos de outra natureza podem também originar alterações nas propriedades elétricas e magnéticas dos sólidos. Embora os sólidos cristalinos possuam estruturas cristalinas altamente ordenadas, nem sempre eles apresentam um arranjo atômico perfeito. Imperfeições de rede são comuns e exercem influência sobre as propriedades dos materiais. Nos óxidos os defeitos mais importantes são os chamados defeitos pontuais e caracterizam-se pela ausência (vacância) ou presença (intersticiais, substitucionais) de átomos em relação à configuração normal da estrutura cristalina^{36,37,38,39}.

A dopagem de óxidos metálicos tem sido empregada amplamente com os mais diversos dopantes, a fim de melhorar propriedades como: densificação, tamanho de grão, condutividade, além de propriedades magnéticas, como ferromagnetismo⁴⁰.

Capítulo 2: Materiais e Métodos

2.1: Obtenção do IrO₂ pelo Método de Pechini

Para preparação das resinas precursoras de IrO₂ através do Método de Pechini³⁰, o ácido cítrico anidro (p.a. Synth), foi adicionado ao etileno glicol (p.a. Mallinckrodt) sob constante agitação a 70°C por aproximadamente 10 minutos. Este tempo foi suficiente para a total dissolução do ácido cítrico anidro. Em seguida, fez-se a adição do complexo de Ir (IrCl₃.3H₂O-99,9%), da marca Alfa Aeser, lentamente, mantendo-se tanto a agitação quanto a temperatura até a dissolução completa do complexo por cerca de 15 minutos.

Para amostras de IrO₂ dopadas com Co, adicionou-se o complexo de irídio em solução de ácido cítrico anidro em etileno glicol como descrito no parágrafo anterior. Em seguida, se adicionou sulfato de cobalto (CoSO₄.7H₂O), p.a. Synth, à solução, mantendo-se sob constante agitação a 70°C por cerca de 15 minutos, tempo suficiente para total dissolução do sal de cobalto.

Foram preparadas amostras com 2,5%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25% e 30% de sulfato de cobalto em relação à quantidade de mols de irídio utilizada na síntese.

Para preparação das amostras em forma de pó, as resinas foram depositadas em cápsulas de porcelana, calcinadas em temperatura e tempo pré-determinados e em seguida foram maceradas em almofariz de ágata.

As resinas sofreram inicialmente um tratamento térmico a 110°C durante 1 hora e posteriormente foram calcinadas em duas etapas. Na primeira, após tratamento térmico, a resina era calcinada por 2 horas a 300°C e depois mais 2 horas a 500°C. Em seguida o material era retirado do forno e macerado. Os tempos e temperaturas utilizados no processo de calcinação das amostras tiveram como base trabalhos realizados com outros óxidos sintetizados pelo mesmo método nos quais as temperaturas utilizadas nos tratamentos foram suficientes para eliminar toda matéria orgânica das amostras, dentre eles o trabalho de Rosário et al.⁴¹ sobre a síntese de Nb₂O₅ pelo método de Pechini.



Figura 25: Forno da marca EDGCON 5P utilizado no processo de calcinação das amostras, com capacidade para atingir até 1000°C.

2.2: Planejamento Fatorial empregado no sistema IrO_2 ³³

O uso do Planejamento Fatorial⁴², técnica quimiométrica, na qual pode-se obter informações sobre o estado do sistema através da aplicação de métodos estatísticos, foi de fundamental importância neste trabalho, pois com o método pode-se projetar experimentos de forma que possam fornecer, com menos tempo e com menor custo, as informações procuradas.

Inicialmente buscou-se avaliar o efeito de algumas variáveis sobre a resposta magnética das amostras de IrO_2 e IrO_2 dopadas com Co através da metodologia do planejamento fatorial. De acordo com essa metodologia deve-se inicialmente especificar os níveis (valor superior e inferior) em que cada fator será estudado. A execução de um

Planejamento Fatorial consiste em realizar experimentos em todas as combinações possíveis dos fatores em todos os níveis.

No início do estudo foi empregado o planejamento fatorial para que se avaliassem todas as possíveis configurações que poderiam ser investigadas, de forma a ter uma direção quanto a quais experimentos poderiam nos trazer melhores resultados magnéticos.

Sendo assim, foram avaliadas como variáveis do sistema no Planejamento Fatorial, a proporção molar entre Irídio (Ir), Ácido Cítrico (AC) e Etileno Glicol (EG), temperatura de calcinação e tempo de calcinação. Foram estudadas amostras com composição de Ir:AC: EG iguais a 1: 6 : 24, e 2 : 3 : 12³³, em mols, com temperaturas de calcinação de 300°C e 500°C, por tempos de 3 e 4 horas, bem como a presença de dopante numa concentração fixa de 10 mol% em relação ao Ir como mostra a Tabela 1, abaixo.

Tabela 1: Variáveis de preparação para as amostras de IrO₂ e Co:IrO₂

Variáveis	Nível 1	Nível 2
<i>Composição</i>	1:6:24	2:3:12
<i>Temperatura de Calcinação</i>	300°C	500°C
<i>Tempo de Calcinação</i>	4 horas	3 horas
<i>Co</i>	Sem	10% mol

Para realização do Planejamento Fatorial constrói-se uma matriz em que se especificam cada um dos experimentos, como mostra a Tabela 2. Considerando quatro variáveis estudadas em 2 níveis cada uma, o sistema foi, portanto, inicialmente avaliado com a realização de apenas, 2⁴, 16 experimentos.

Tabela 2: Matriz do Planejamento Fatorial 2⁴

Experimento	Composição	Temperatura de Calcinação	Tempo de Calcinação	% em mol de Co
<i>01</i>	1:6:24	300°C	4h	0
<i>02</i>	1:6:24	300°C	4h	10
<i>03</i>	1:6:24	300°C	3h	0
<i>04</i>	1:6:24	300°C	3h	10
<i>05</i>	1:6:24	500°C	4h	0
<i>06</i>	1:6:24	500°C	4h	10
<i>07</i>	1:6:24	500°C	3h	0
<i>08</i>	1:6:24	500°C	3h	10
<i>09</i>	2:3:12	300°C	4h	0
<i>10</i>	2:3:12	300°C	4h	10
<i>11</i>	2:3:12	300°C	3h	0
<i>12</i>	2:3:12	300°C	3h	10
<i>13</i>	2:3:12	500°C	4h	0
<i>14</i>	2:3:12	500°C	4h	10
<i>15</i>	2:3:12	500°C	3h	0
<i>16</i>	2:3:12	500°C	3h	10

2.3: Caracterização Estrutural

As amostras, na forma de pó, foram caracterizadas por medidas de Difração de Raios X. Foi utilizado um equipamento da marca Rigaku 12500PC, com radiação de CuK α , com comprimento de onda de 1,54 Å. Inicialmente foram realizadas varreduras amplas e posteriormente para execução do refinamento Rietveld foram realizadas varreduras mais detalhadas, com incremento de 0,02° em 2 θ .

As fases presentes nas amostras foram identificadas através das posições dos picos pelo software Crystallographica Search-Match versão 3.0.1.0 da Oxford Cryosystems⁴³. Além

disso, os difratogramas de raios-x foram analisados por refinamento Rietveld^{44,45}, que se utiliza do método de mínimos quadrados para ajustar a altura e largura dos picos de difração aos padrões de sua biblioteca. Estes padrões levam em consideração o tipo de amostra utilizada para obtenção dos picos, além da energia da fonte de raios x.

Com o refinamento Rietveld, foi possível confirmar as fases presentes na amostra, assim como suas concentrações, arranjos cristalinos, tamanho de cristalino e stress sofrido pela rede. Para realização do refinamento Rietveld utilizamos o programa EXPGUI⁴⁶ de uso livre.

Para cálculo de tamanho de cristalito, foi utilizada equação de Scherrer¹⁴, representada da seguinte maneira:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Na qual, D: tamanho de cristalito

λ : comprimento de onda dos raios-x

β = largura a meia altura do pico principal (em rad.)

k = constante (0,9 para cristalitos esféricos)

θ = ângulo de Bragg do pico principal

Os valores de tamanho de cristalito e parâmetros de rede encontrados através do refinamento para as amostras estudadas estão relacionados na Tabela 3 no capítulo 4.

2.4: Caracterização Magnética

2.4.1: Medidas de Magnetização

As medidas magnéticas foram realizadas utilizando a técnica de indução, na estação Magnetic Property Measurement System (MPMS®), dotada de um sensor SQUID⁴⁷ (Superconducting Quantum Interference Device). O sensor SQUID possui um anel supercondutor interrompido por duas junções Josephson, que funcionam como um conversor de fluxo- voltagem. Um circuito fornece uma pequena corrente ao anel e mede a diferença de potencial gerada. Por ser um anel supercondutor, o fluxo de corrente, e conseqüentemente, a tensão gerada, depende do tunelamento nas junções Josephson. Como esse é dependente do fluxo magnético através do anel podemos associar variações nas tensões com momento magnético das amostras. A Figura 26 ilustra esquematicamente a detecção em um Magnetômetro dotado de um SQUID.

As amostras foram medidas na forma de pó. Após pesadas, foram colocadas em cápsulas transparentes que eram costuradas a um canudo de plástico, preso à vareta de mediação do magnetômetro. Além disso, o canudo de medida recebia diversos furos para que se garantisse melhor vácuo na região onde se localizava a amostra. Durante o percurso percorrido pela amostra, a homogeneidade do campo magnético é cerca de 0,2% e a precisão das medidas é da ordem de 10^{-7} emu. Foram utilizadas varreduras de 4 cm para as medidas, coletando-se 41 pontos.

Nas medidas de magnetização em função do campo magnético o campo foi variado de -50kOe a 50kOe, nas medidas de magnetização em função da Temperatura dois procedimentos foram adotados, Field Cooling (FC) e Zero Field Cooling (ZFC). O primeiro consistia em aplicar um campo magnético à amostra e esfriá-la a uma taxa de variação de temperatura constante medindo sua magnetização. Já no segundo resfria-se a amostra sem campo aplicado e em seguida a aquecemos em taxa de variação de temperatura constante,

medindo também a magnetização. Estes procedimentos são cruciais para o estudo de irreversibilidades do sistema.

Foram realizadas medidas de termorremanência onde a amostra foi resfriada sem campo, sendo posteriormente aplicado um campo por três minutos em seguida retirado iniciando-se a variação da temperatura a 2K/min durante a coleta do valor da magnetização.

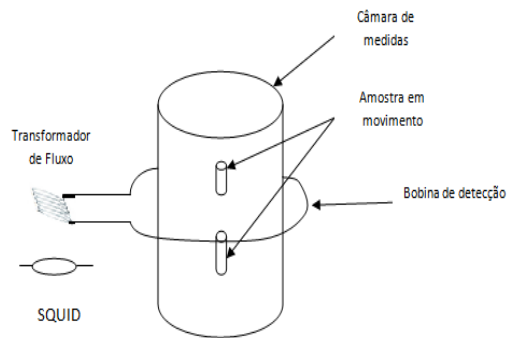


Figura 26: Esquema de medida através de um magnetômetro dotado de um sensor SQUID.



Figura 27: Estação MPMS dotada de um sensor SQUID, utilizada para caracterização magnética das amostras de IrO_2 e Co:IrO_2 .

Capítulo 3: Resultados e Discussões

3.1: Caracterização Estrutural

Com base nos experimentos obtidos através do planejamento fatorial apresentado na Tabela 2, realizou-se um estudo inicial de forma a avaliar quais os melhores tempos e temperaturas a serem utilizadas no processo de calcinação além da proporção ótima entre os reagentes utilizados para obtenção das amostras.

A qualidade das amostras foi avaliada, tanto por medidas de difração de raios-x quanto por medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado e em função da temperatura.

A Figura 27 mostra os resultados de medidas de difração de raios-x para amostras sem dopante, calcinadas em temperaturas e tempos distintos. A primeira foi calcinada a 300°C por 4h (experimento 9), a segunda por 300°C por 2 horas e mais 1 hora a 500°C (experimento 15) e duas amostras a 300°C por 2 horas e a 500°C por 2 horas (experimento 13). Podemos observar que a amostra calcinada a 300°C por 4 horas apresentou formação exclusiva de irídio metálico, indicando que amostras que passassem pelo processo por menos tempo também teriam o mesmo comportamento, sendo assim os experimentos 2, 4, 7, 8, 10, 11, 15 e 16, indicados na Tabela 2 não foram realizados. Além disso, é possível perceber que em amostras calcinadas em duas etapas, a 300°C e a 500°C por duas horas em cada temperatura (experimento 13), há minimização da formação de Ir^o e conseqüentemente maior formação de IrO₂.

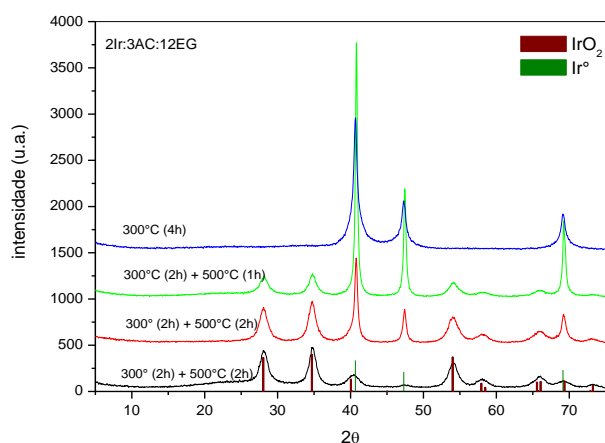


Figura 28: Medida de difração de raios-x utilizada para identificação das fases presentes em amostras iniciais para estudo de tempo e temperatura de calcinação.

Apesar de apresentarem a fase de interesse IrO₂, as amostras apresentadas na Figura 28 ainda possuem grande quantidade de Ir⁰, sendo assim, passamos a investir na melhoria do processo de calcinação das amostras, tentando diminuir o surgimento de fases metálicas e potencializando da oxidação do Ir.

Com base nos resultados iniciais, partimos para tentativas de melhoria do processo de calcinação com amostras do experimento 13, com proporção dos reagentes de 2:3:12. Estas amostras foram sintetizadas sob as mesmas condições da amostra do experimento inicial, sendo posteriormente depositadas em cadinho de porcelana, tratadas a 110°C por 1 hora, depois por 2 horas em 300°C e mais 2 horas em 500°C, de forma a simplificar o entendimento dos processos utilizados posteriormente.

Em seguida, as amostras foram retiradas do forno, maceradas, e divididas em 3 porções que retornaram para o forno e foram tratadas em 3 temperaturas diferentes, 600°C, 700°C e 800°C.

Na Figura 29 podem-se verificar os dados de difração de raios-x dessas amostras, que evidenciam que a amostra calcinada em 700°C apresenta menor quantidade de Ir metálico com melhor cristalinidade.

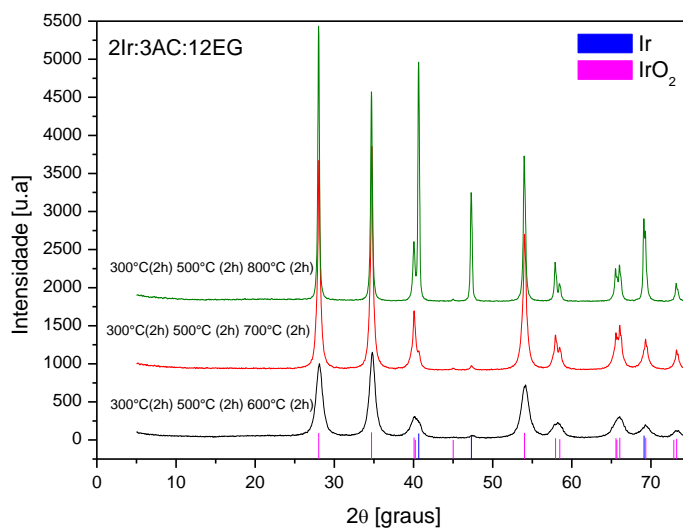


Figura 29: Difratograma de Raios -x de amostras calcinadas em primeira etapa comum e segunda etapa a 600°C, 700°C e 800°C.

Definido o melhor processo de calcinação, passamos a investigar o comportamento de amostras com diferentes concentrações de Co. A Figura 30 apresenta o difratograma de Raios-x de amostras com 0%, 2,5%, 5%, 10%, 15% e 20% de Co, nas quais se pode verificar que o aumento da concentração de Co inibe a formação de fase metálica de Ir.

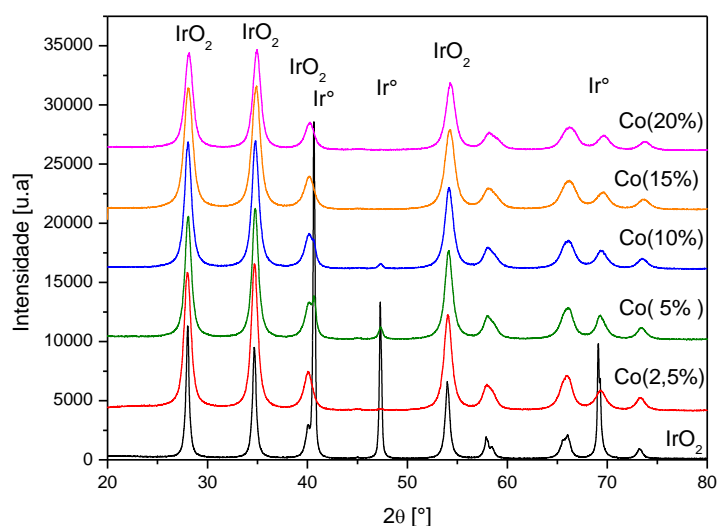


Figura 30: Difratograma de Raios-X de amostras com: 0; 2,5; 5; 10; 15 e 20 mol%Co.

Através da análise de refinamento Rietveld dos difratogramas de raios-x, apresentada na Tabela 3, pode-se quantificar a quantidade de Ir^o presente nas amostras e confirmar que há diminuição da quantidade de Ir^o com o aumento da concentração de Co nas amostras.

Além disso, nenhum pico referente a fases de Co foi verificado para amostras com concentrações de até 20% de Co, sugerindo que os íons Co²⁺ podem estar substituindo os íons Ir⁴⁺ no sistema, sem causar grande *stress* à rede, como se pode verificar comparando os parâmetros de rede das amostras, colunas 4 e 5 da Tabela 3, com os valores teóricos apresentados na Tabela 4.

Tabela 3: Dados obtidos através de refinamento Rietveld de medida de difração de raios-x de Co: IrO₂.

x% de Co [mol]	%Ir	%Co ₃ O ₄	IrO ₂ * a=b [Å]	IrO ₂ * c [Å]	Ir* a=b=c [Å]	Co ₃ O ₄ * a=b=c [Å]	D [nm]
0	42	0	4,509	3,161	3,841	--	28,08
2,5	0,68	0	4,504	3,155	3,957	--	14,61
5	6,80	0	4,502	3,153	3,852	--	14,65
10	3,10	0	4,498	3,146	3,861	--	13,69
15	0	0	4,496	3,151	--	--	12,16
20	0	0	4,493	3,137	--	--	13,59

*Base de dados utilizada para análise dos dados experimentais: JCPDS-ICCD #15-870 para IrO₂, JCPDS-ICCD #46-1044 para Ir^o e JCPDS-ICCD #42-1467 para Co₃O₄. (O erro associado aos valores para a,b e c são da ordem de 10⁻⁵Å)

Tabela 4: Valores teóricos utilizados para comparação dos dados experimentais das medidas de difração de raios-x⁴⁸.

IrO₂		Ir^o	Co₃O₄
a=b[Å]	c[Å]	a=b=c [Å]	a=b=c [Å]
4,498	3,154	3,839	8,084

A Figura 31 apresenta o difratograma de raios-x de amostras com 25% e 30% de Co, no qual é possível verificar que para estas concentrações de Co houve segregação de fase de Co₃O₄, além disso, pequenos picos entre 20° e 25° não foram associados a nenhuma outra fase de Co ou de Ir, indicando o possível surgimento de uma fase mista desses dois elementos, como verificado em situação similar em amostras de TiO₂ dopadas com Co₃O₄ dando origem a fase CoTiO₃, por Serrano *et al*²⁰. Entretanto, não foram encontradas fichas cristalográficas desta fase para que pudéssemos confirmar nossas expectativas.

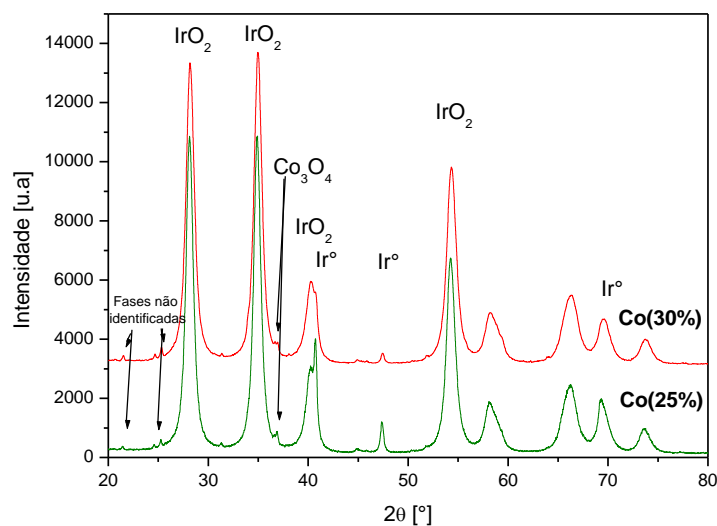


Figura 31: Difratograma de Raios-X de amostras com: 25 e 30mol% de Co.

Através da Tabela 5, que trata dos dados obtidos após refinamento Rietveld dos dados do difratograma de raios-x apresentado na Figura 31, foi possível quantificar a quantidade de

Ir metálico e de Co_3O_4 presente nas amostras como sendo de 3,74% de Ir° e 1,29% de Co_3O_4 para amostra com 25% de Co e 1,40% de Ir metálico e 1,26% de Co_3O_4 para a amostra com 30% de Co.

Tabela 5: Dados obtidos através de refinamento Rietveld da medida de DRX de IrO_2 e $\text{Co}:\text{IrO}_2$, com concentrações entre 0 e 30% de Co.

x% de Co [mol]	%Ir	%Co_3O_4	IrO_2^* a=b [Å]	IrO_2^* c [Å]	Ir^* a=b=c [Å]	Co_3O_4^* a=b=c [Å]	D [nm]
0	42	0	4,509	3,161	3,841	--	28,08
2,5	0,68	0	4,504	3,155	3,957	--	14,61
5	6,80	0	4,502	3,153	3,852	--	14,65
10	3,10	0	4,498	3,146	3,861	--	13,69
15	0	0	4,496	3,151	--	--	12,16
20	0	0	4,493	3,137	--	--	13,59
25	3,74	1,29	4,493	3,137	3,842	8,090	13,46
30	1,40	1,26	4,495	3,144	3,846	8,080	12,52

Além disso, é possível verificar pelas colunas 4 e 5 da Tabela 5 que a rede de IrO_2 não sofreu grandes alterações em seus valores de rede quando comparados às amostras anteriores e aos valores do padrão utilizado na análise de Rietveld, indicando que a dopagem com Co ocorre até uma certa porcentagem e que a partir daí, parte dopa a rede de IrO_2 e parte segrega em forma de Co_3O_4 .

De forma geral, comparando os valores teóricos dos parâmetros de rede das estruturas de IrO₂, Ir^o e Co₃O₄ com os apresentados na Tabela 3, que representam os valores obtidos para as amostras estudadas, vê-se que há pequena distorção na rede dessas estruturas. Os fatos de os cátions Co²⁺ e Ir⁴⁺ terem raio iônico muito próximo e de apresentarem mesmo número de coordenação, ver Tabela 6, indicam que o pequeno *stress* gerado na rede deve ser fruto principalmente da diferença de carga desses íons. Esses são indícios que a dopagem com Co se dá de forma uniforme, com os íons Co²⁺ substituindo os íons Ir⁴⁺ na rede, até 20% de dopante, antes da segregação de fase secundária de óxido de Co.

Tabela 6: Raio iônico e número de coordenação dos íons envolvidos⁴⁸.

Íon	Número de Coordenação	Raio Iônico [°A]
O ²⁻	3	1,36
Co ²⁺	6	0,65
Co ³⁺	6	0,55
Ir ⁴⁺	6	0,63

Este comportamento é um ponto muito importante do trabalho, já que em geral, em óxidos, não há tendência de formação de solução sólida para concentrações de dopante acima de 5%³⁹, e para este sistema, a segregação de fase ocorreu apenas com concentrações muito altas.

Fica ainda evidente que a dopagem com Co, inibe o crescimento de grão, até mesmo quando há segregação de fase, como se pode verificar pela Tabela 3, através da medida de tamanho de cristalito (D).

Observamos que a introdução do Co facilita a conversão de Ir metálico em IrO₂, inclusive praticamente não alterando seus parâmetros de rede. Isso ocorre devido a

proximidade do raio iônico do Co^{2+} e do Ir^{4+} (Tabela 6). Apenas com a introdução de grandes quantidades de Co é que ocorre a segregação do composto Co_3O_4 . Como veremos nas medidas magnéticas esse composto apresenta comportamento metamagnético.

Acreditamos que as amostras com 25% e 30% de Co devem ser compostas por grãos maiores de IrO_2 entremeados por grãos menores de Co_3O_4 , entretanto, medidas de microscopia e de quantificação de Co incorporado à rede ainda precisam ser feitas de forma a validar nossas suposições.

Na seção 3.2 que trata da caracterização magnética das amostras veremos que a segregação de fase de Co em amostras com 25% e 30% de Co dá origem a um novo comportamento magnético a estas amostras que será discutido com detalhes na próxima seção.

3.2: Caracterização Magnética

Para caracterização magnética das amostras foram realizadas medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado em 5 e 300K e medidas de magnetização em função da temperatura entre 2 e 300K.

A Figura 32 apresenta medidas de magnetização como função do campo aplicado e da temperatura de uma amostra de IrO_2 , com proporção entre os reagentes de 1Ir: 6AC: 24EG, calcinada a 300°C por 4 horas (experimento 1). Na curva de magnetização por temperatura, há um pico em torno de 80K, indício da presença de O_2 na região experimental⁴⁹. Já nas curvas de magnetização por campo aplicado, em 5K e 300K fica evidente que esta amostra apresenta comportamento exclusivamente paramagnético, sem apresentar histerese e magnetização remanente significativa.

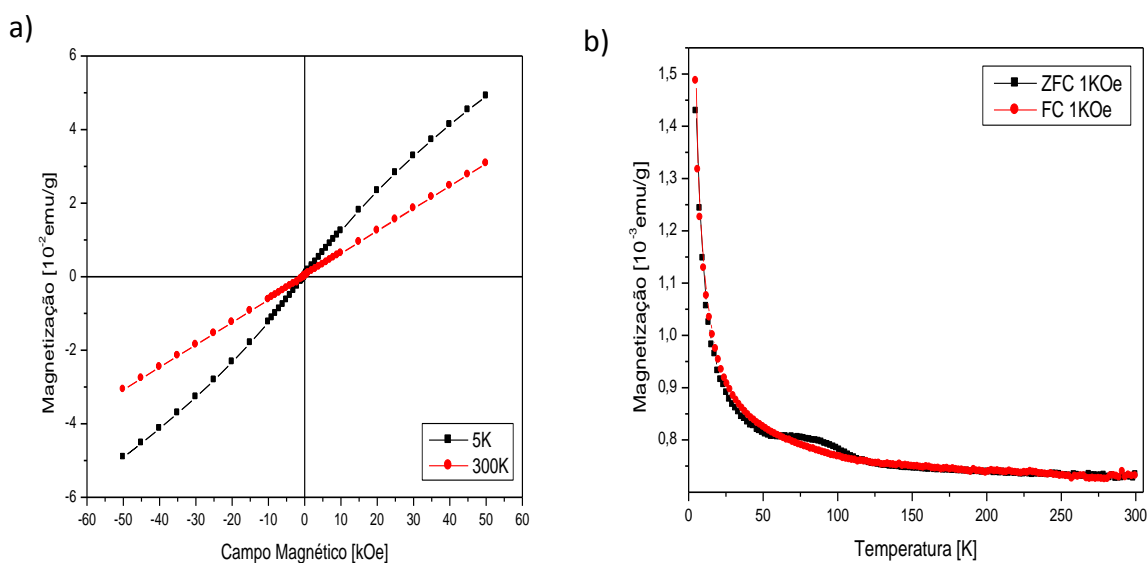


Figura 32: a) Medida de magnetização em função do campo aplicado a 5 e a 300K e b) medida de magnetização em função da temperatura a 1kOe para experimento 1 (sem Co). A amostra foi prensada em com $195,2\text{N/m}^2$ e possui $0,0972\text{g}$.

Na Figura 33, são apresentadas as curvas de magnetização em função do campo aplicado e magnetização em função da temperatura de uma amostra com 10% de Co, calcinada a 300°C por 4h, experimento 2. Pode-se ver pela medida de magnetização por campo aplicado um pequeno campo coercivo em 5K, cerca de 10 Oe, entretanto, em 300K a amostra exibe comportamento paramagnético.

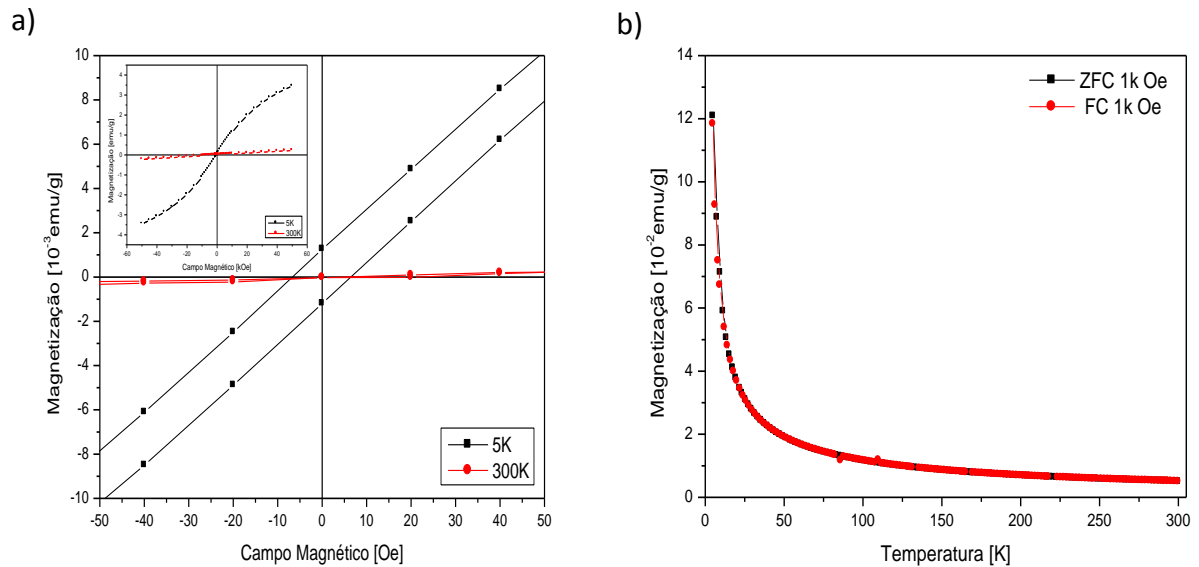


Figura 33: a) Medida de magnetização em função do campo aplicado a 5 e 300K e b) medida de magnetização em função da temperatura a 1kOe para experimento 2 (10% Co em mol). A amostra foi prensada em com $390,4\text{N/m}^2$ e possui $0,0867\text{g}$.

As amostras dos experimentos 1 e 2, foram medidas em forma de pastilha. Cerca de 100 mg de amostra foram colocadas em um pastilhador que recebeu uma pressão de $195,2\text{N/m}^2$ para a amostra obtida pelo experimento 1 e $390,4\text{N/m}^2$ para a amostra obtida pelo experimento 2. As amostras possuíam 2 mm de raio.

Infelizmente, a diferença de pressão se fez necessária já que enfrentamos dificuldades em pastilhar as amostras que esfarelavam, adicionando uma nova variável ao sistema. Como não nos foi possível compreender o que determinava a possibilidade ou não de pastilhamento, visto que em muitos casos, amostras com as mesmas características, mas sintetizadas em momentos diferentes, não pastilhavam. Sendo assim, investimos apenas no estudo de amostras em pó.

A seguir serão apresentados os resultados das medidas de magnetização em função do campo aplicado e temperatura para amostras que passaram por calcinação em duas etapas, a primeira com tratamento térmico a 110°C por 1 hora, depois a 300°C por 2 horas e a 500°C por 2 horas. Na segunda etapa, após retirada do forno e macerada, as amostras retornaram ao forno e passaram por novo processo de calcinação a 700°C por 2 horas.

A Figura 34 apresenta as curvas de magnetização em função do campo aplicado para amostra sem dopante. Em ambas as temperaturas a amostra apresentou comportamento paramagnético.

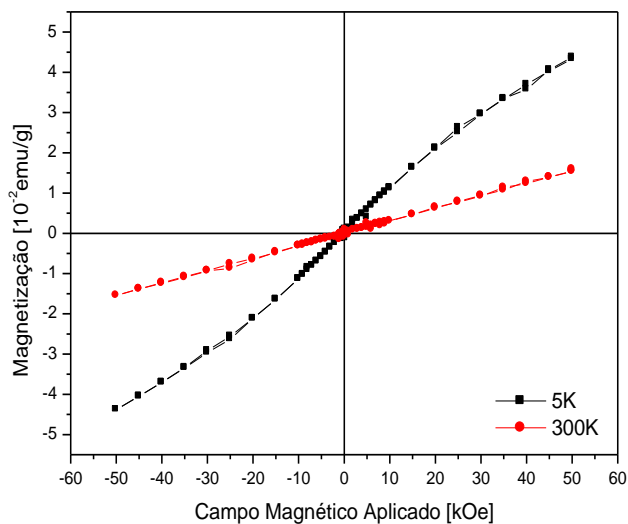


Figura 34: Medida de magnetização por campo magnético aplicado em amostra de IrO_2 de 0,0533g.

A seguir são apresentadas as curvas de magnetização em função da temperatura para campos de 100, 200, 500 e 1 kOe para a amostra sem dopante, Figura 35 e Figura 36, respectivamente.

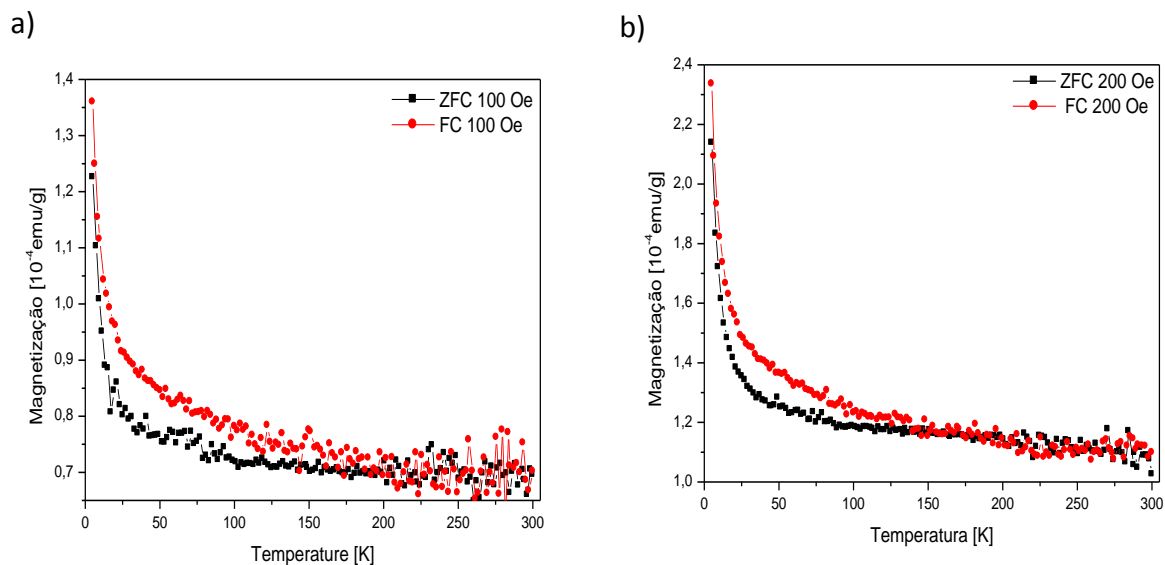


Figura 35: Medidas de magnetização em função da temperatura de amostra de IrO_2 com 0,0533g em a) 100 Oe e b) 200 Oe.

As diferenças entre as curvas ZFC e FC em campos magnéticos de 100, 200 e 500 Oe mostram que nesses campos a saturação ainda não foi atingida, situação que é apresentada na Figura 36(b), evidenciando o comportamento paramagnético da amostra de IrO_2 não dopada.

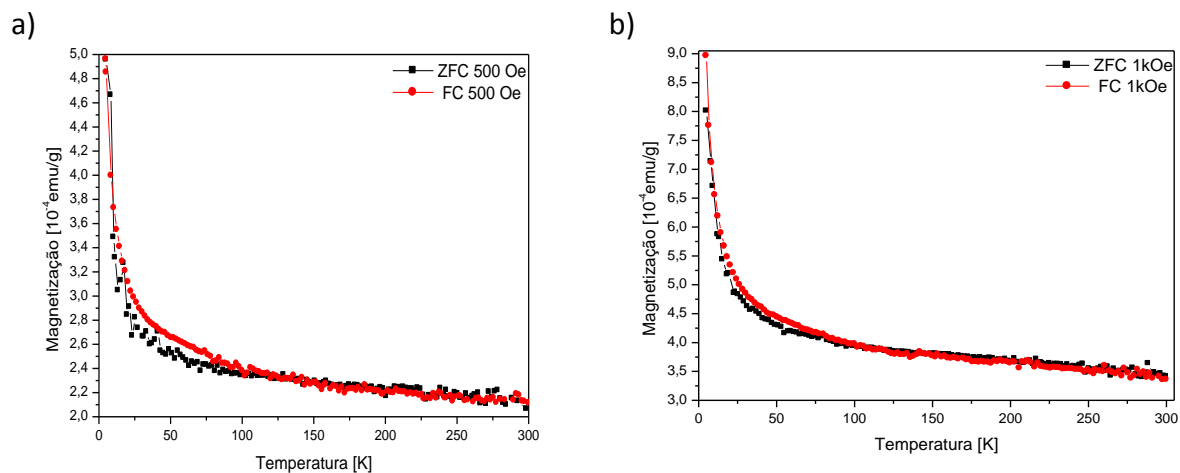


Figura 36: Medidas de magnetização em função da temperatura de amostra de IrO_2 com 0,0533g em a) 500 Oe e em b) 1kOe para amostra de IrO_2 .

Na Figura 37, são apresentadas as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado a 5K e 300K para a amostra com 2,5% de Co. Em ambas as temperaturas a amostra apresentou comportamento paramagnético.

Fica evidente pela Figura 37(b) que não há campo coercivo significativo tanto em alta como em baixa temperatura, confirmando que apesar da presença do dopante não há mudança significativa nas propriedades magnéticas do material.

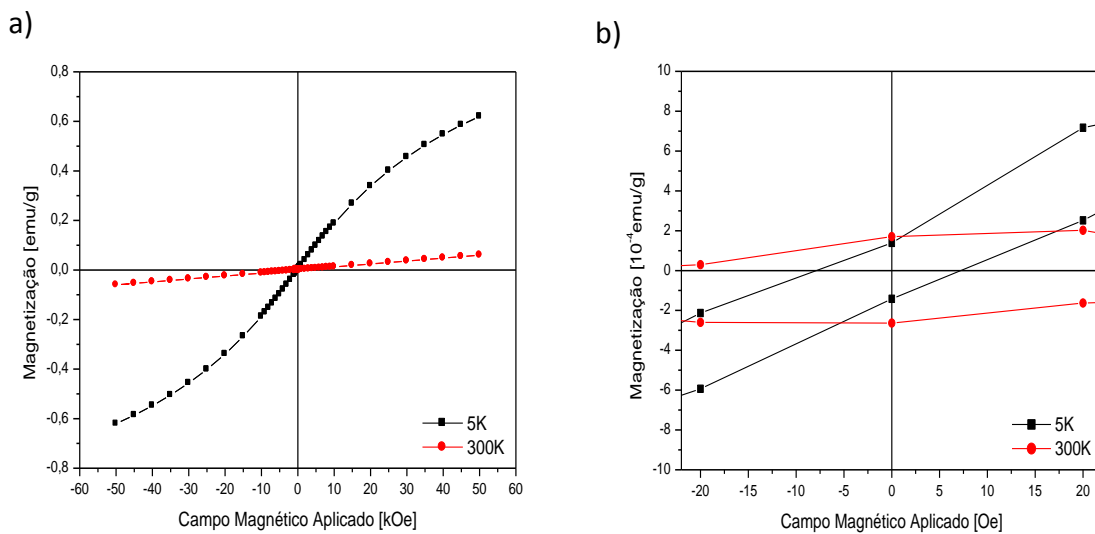


Figura 37: Medida de magnetização em função do campo magnético aplicado para amostra de $\text{Co}(2,5\%): \text{IrO}_2$ com 0,0407g.

Na Figura 38 são apresentadas as curvas de magnetização em função da temperatura realizadas em 10 Oe e 20 Oe para a amostra com 2,5% de Co. É possível verificar que mesmo medidas em baixos campos, na qual acredita-se que estaríamos longe do limite de saturação da amostra, a mesma apresenta comportamento paramagnético em todo o range de temperatura investigado.

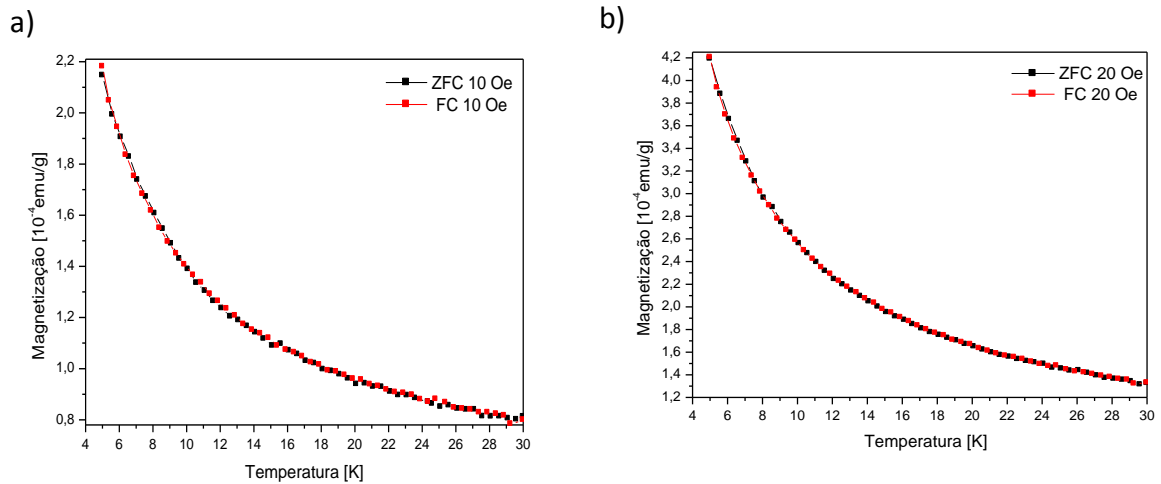


Figura 38: Medidas de magnetização em função da temperatura em a) 10 Oe e b) 20 Oe para amostra de Co(2,5%): IrO₂ com 0,0407g.

Nas Figuras 39(a),(b) e 40 são apresentadas as medidas de magnetização em função da temperatura em 50 Oe, 100 Oe e 1kOe para a amostra com 2,5% de Co. As medidas confirmam o paramagnetismo da amostra, mesmo com a presença de dopante.

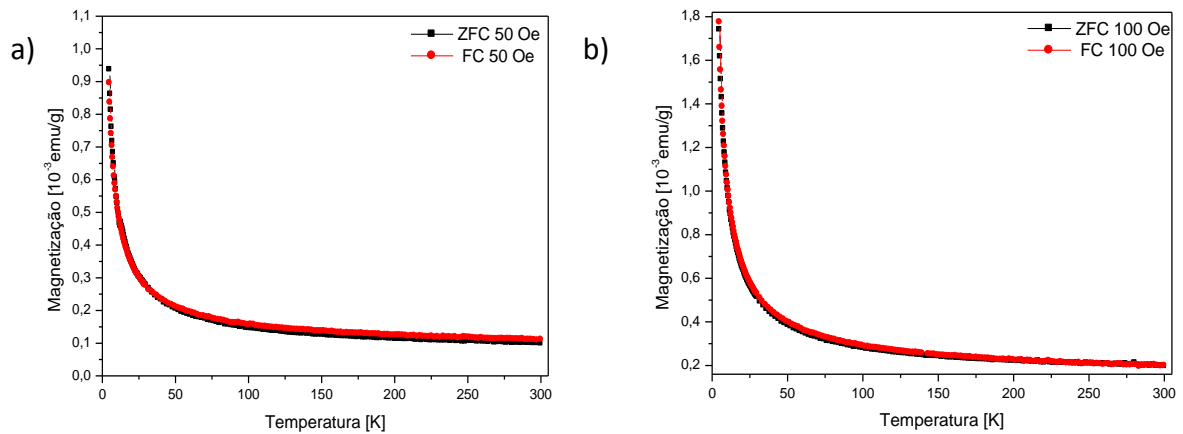


Figura 39: Medidas de magnetização em função da temperatura em a) 50 Oe e b) 100 Oe para amostra de Co(2,5%): IrO₂ com 0,0407g.

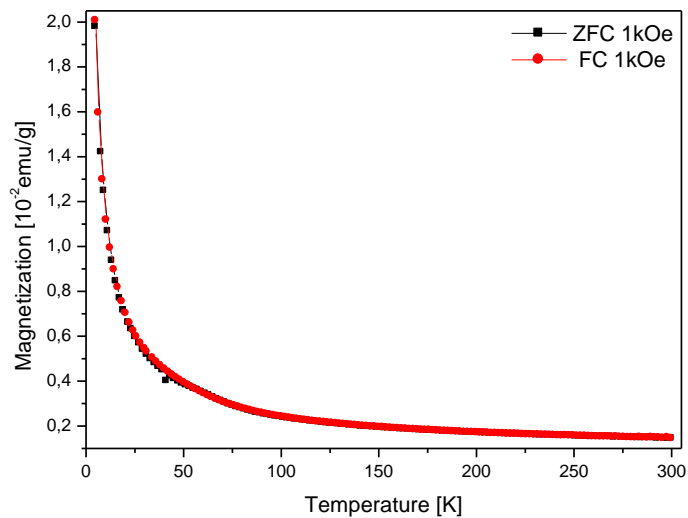


Figura 40: Medidas de magnetização em função da temperatura em 1k Oe para amostra de Co(2,5%): IrO₂ com 0,0407g.

A Figura 41 (a) apresenta as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado a 5K e 300K da amostra com 5% de Co. Como se pode ver pela Figura 41(b) também não se observou campo coercivo significativo nesta amostra.

As análises de caracterização estrutural, Tabela 3, indicaram a possibilidade de que os cátions Co²⁺ estejam substituindo os cátions Ir⁴⁺ na rede cristalina sem causar alterações nas propriedades magnéticas. Além disso, nesta amostra houve pequena formação de fase de irídio metálico e manteve-se o comportamento paramagnético.

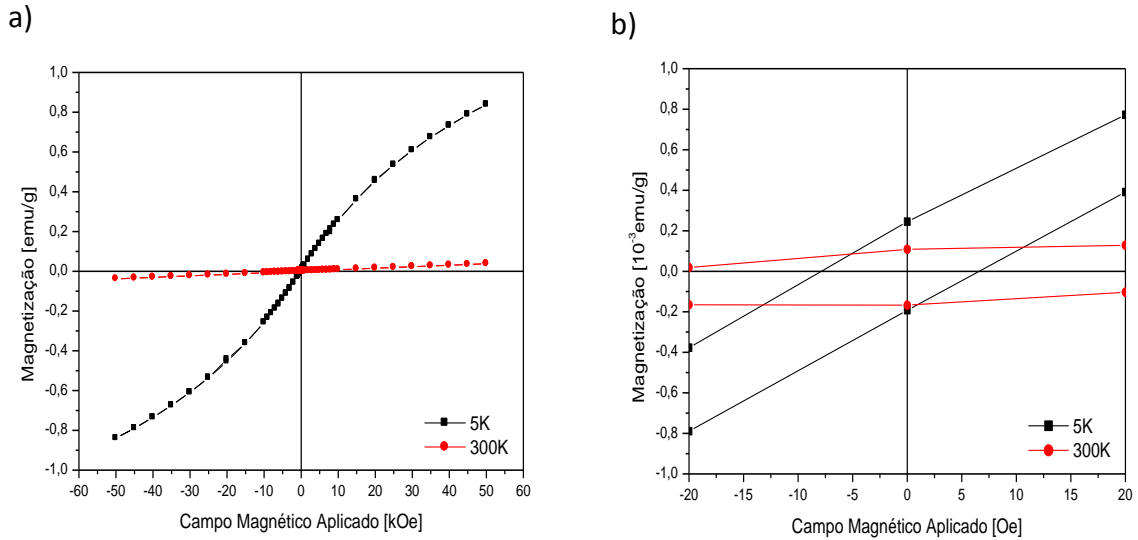


Figura 41: Medida de magnetização em função do campo magnético aplicado em amostra de Co(5%): IrO₂ com 0,0642g.

Podemos verificar pela Figura 42 que na amostra com 5% de Co começam a aparecer indícios de irreversibilidade nas curvas de magnetização por temperatura, indicando o início de uma mudança no comportamento magnético das amostras com o aumento da concentração de Co. Para esta amostra as curvas ZFC e FC não se sobrepõem de 2 a 3,8K, para campos de 10 e 20 Oe.

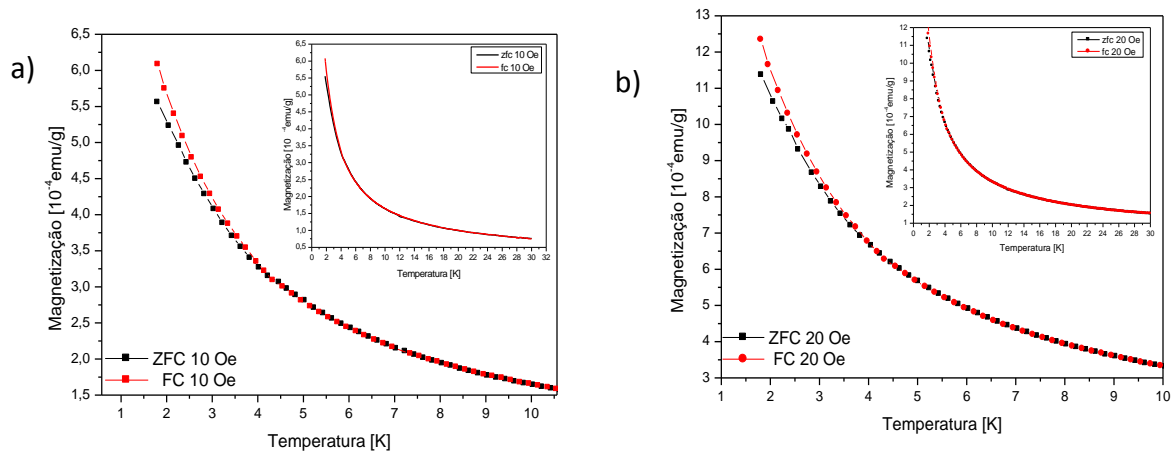


Figura 42: Medidas de magnetização em função da temperatura em a) 10 Oe e b) 20 Oe para amostra de Co(5%): IrO₂ com 0,0642g.

Na Figura 43, fica evidente que em campos de 50 Oe e 100 Oe a saturação da amostra já foi atingida não se verificando irreversibilidade entre as curvas ZFC e FC o mesmo se verifica na Figura 44 para os campos de 500 e 1000 Oe.

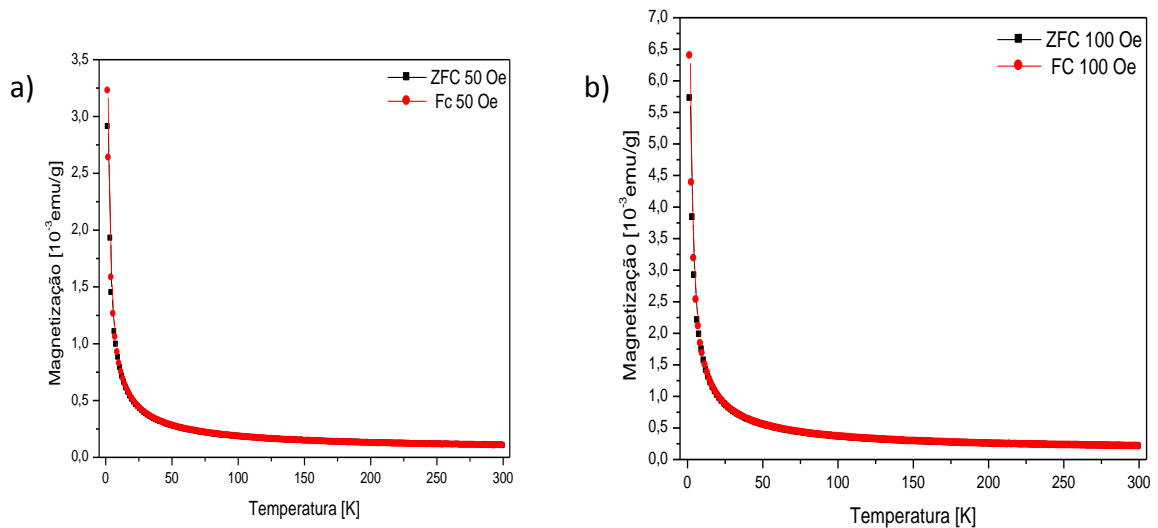


Figura 43: Medidas de magnetização em função da temperatura em a) 50 Oe e b) 100 Oe para amostra de Co(5%): IrO₂ com 0,0642g.

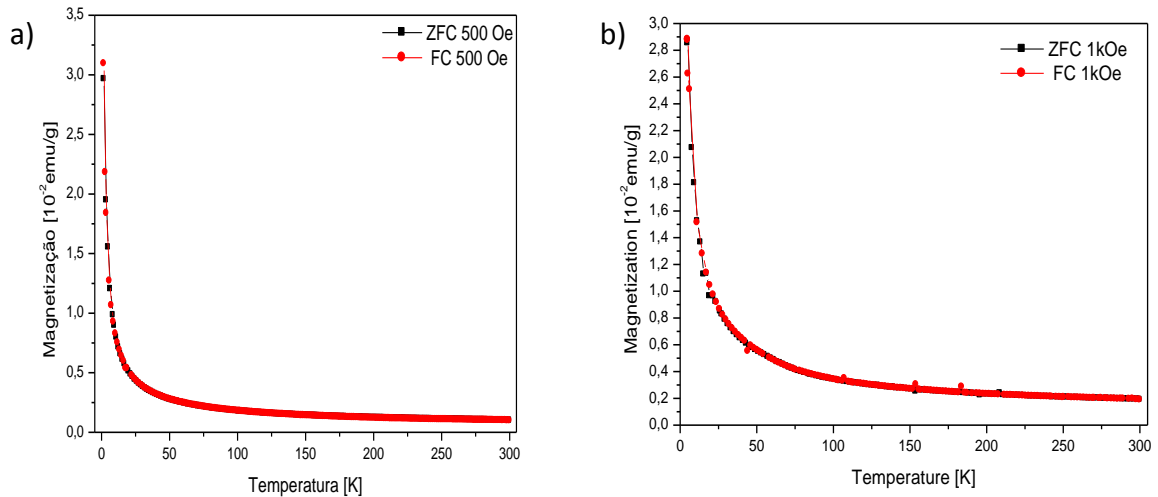


Figura 44: Medidas de magnetização em função da temperatura em a) 500 Oe e b) 1k Oe para amostra de Co(5%): IrO₂ com 0,0642g.

Para a amostra com 10% de Co surge um campo coercivo significativo de cerca de 40 Oe a 5K e magnetização remanente de 2×10^{-3} emu/g, como mostrado na Figura 45(b). Entretanto, a curva de magnetização por campo magnético aplicado medida a 300K continua a apresentar comportamento paramagnético, como se pode verificar pela Figura 45(a).

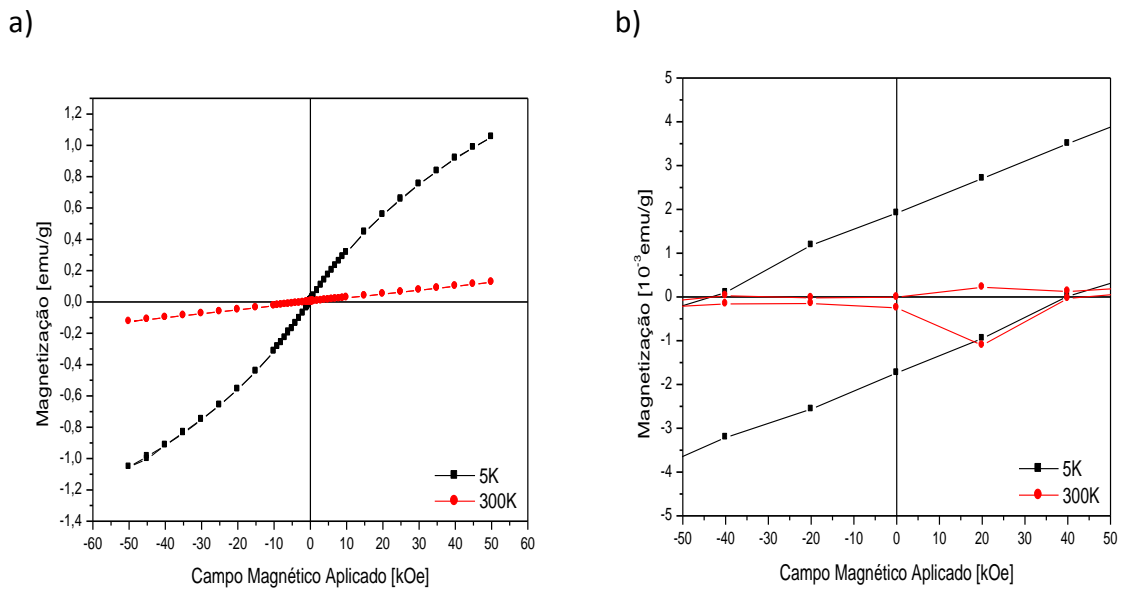


Figura 45: Medida de magnetização em função do campo aplicado em amostra de Co(10%): IrO₂ com 0,05g.

Comparando o comportamento das amostras dopadas vemos que com o aumento da concentração de dopante, as diferenças entre as curvas ZFC e FC crescem assim como a temperatura na qual a reversibilidade termina vai se tornando maior. Para a amostra com 5% de Co as curvas ZFC e FC não se sobrepõem de 2 a 3,8K, já na amostra com 10% de Co, o mesmo acontece até cerca de 5K. Na Figuras 46 e 47, que apresentam os dados de magnetização como função da temperatura, medidas com 10, 20, 50 e 100 Oe verifica-se este comportamento.

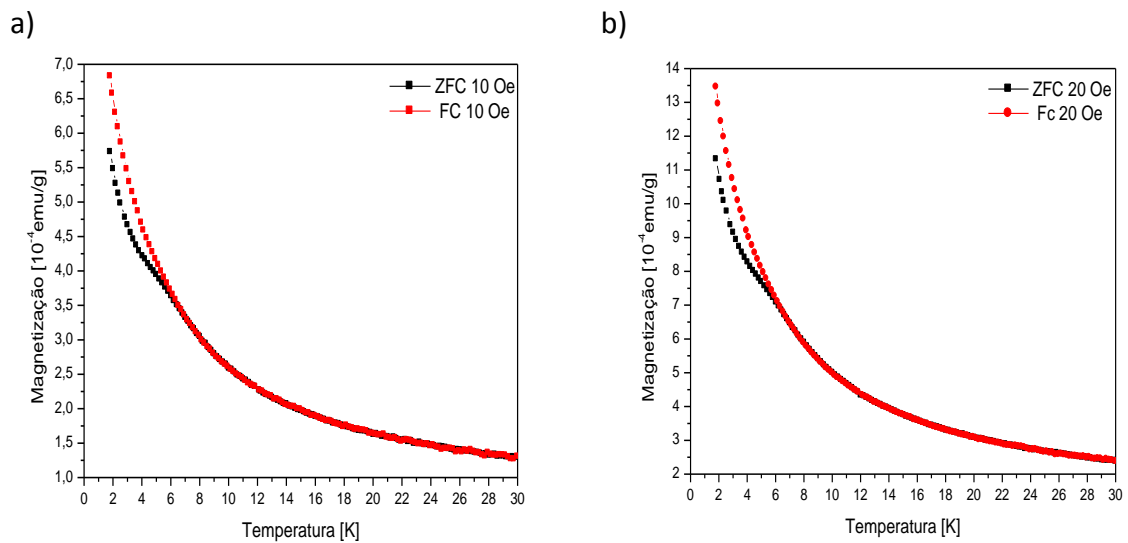


Figura 46: Medidas de magnetização em função da temperatura em a) 10 Oe e b) 20 Oe para amostra de $\text{Co}(10\%):\text{IrO}_2$ com 0,05g.

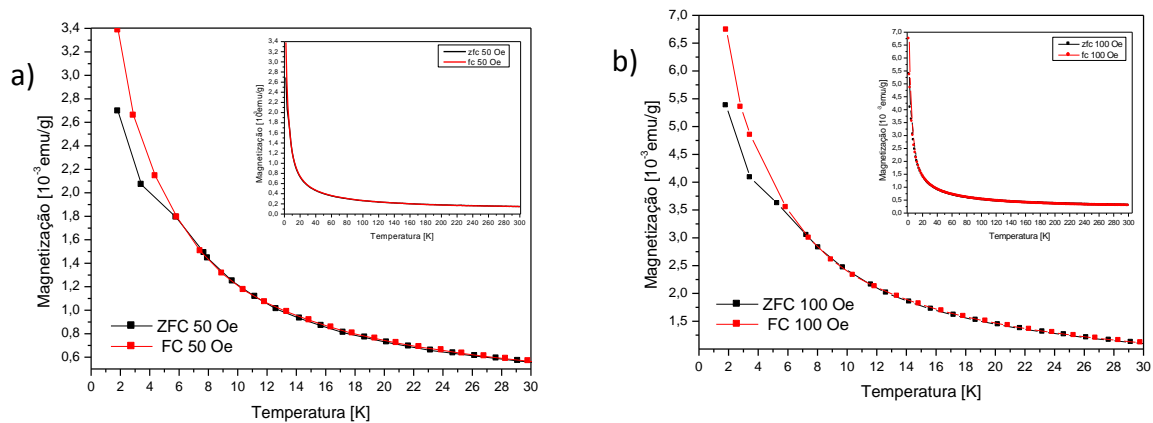


Figura 47: Medidas de magnetização em função da temperatura em a) 50 Oe e b) 100 Oe para amostra de $\text{Co}(10\%):\text{IrO}_2$ com 0,05g.

Para medidas de magnetização realizadas com 1kOe, Figura 48, a amostra não apresenta irreversibilidade entre as medidas ZFC e FC. A Figura 48(b) mostra que esta amostra apresenta termorremanência de $2,7 \times 10^{-3}$ emu/g em 5K indo a zero em 7K.

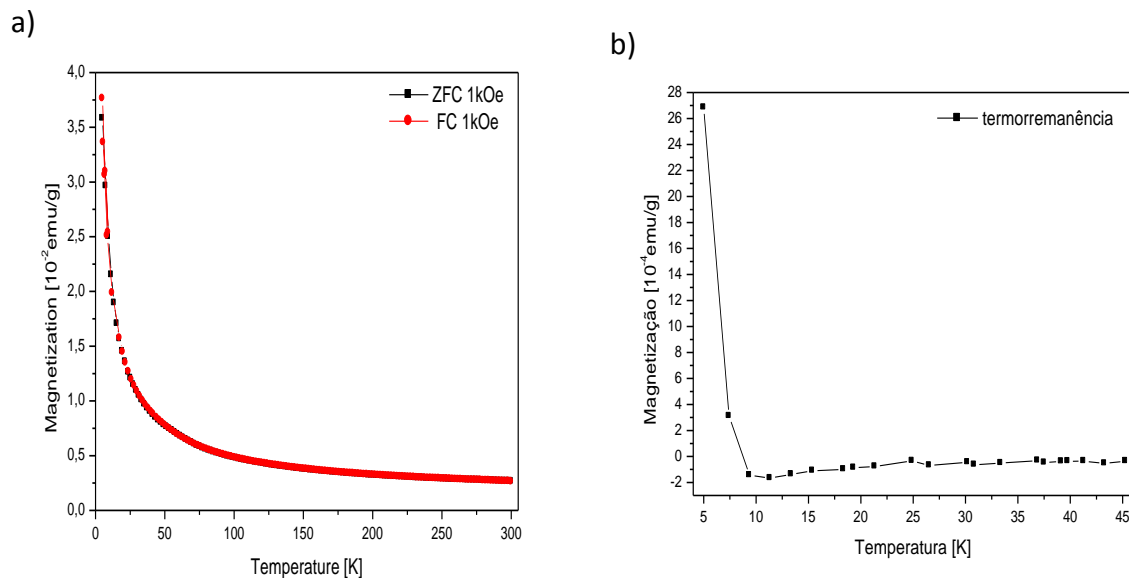


Figura 48: Medida de magnetização em função da temperatura em a) 1k Oe e b) medida de termorremanência para amostra de Co(10%): IrO₂ com 0,05g.

Na Figura 49 pode-se verificar que o aumento da concentração de dopante nas amostras implica em aumento significativo do campo coercivo. Em amostras com 15% de Co observa-se um $H_c = 150$ Oe e magnetização remanente de $9,7 \times 10^{-3}$ emu/g, indicando surgimento de uma fase magnética para amostras com concentrações a partir de 15% de dopante.

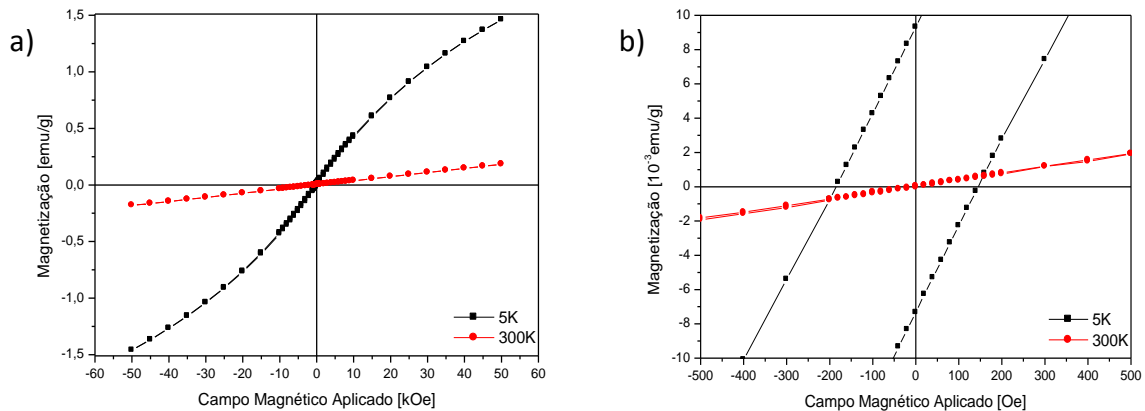


Figura 49: Medida de magnetização em função do campo magnético aplicado para amostra de Co(15%)IrO₂ com 0,1068g.

Apesar de possuir H_c significativo em 5K a amostra com 15% de Co não se observa campo coercivo em 300K, como verificado para as todas as amostras, inclusive com concentrações mais altas de dopante. Para esta amostra a irreversibilidade acontece entre 2 e 7K como pode-se verificar pela Figura 50 na medida de magnetização em função da temperatura com campos de 10 e 20 Oe. Para medidas com campos de 50 e 100 Oe essa irreversibilidade é observada marginalmente. Para campo de 1kOe nenhuma irreversibilidade é observada, Figura 50(a).

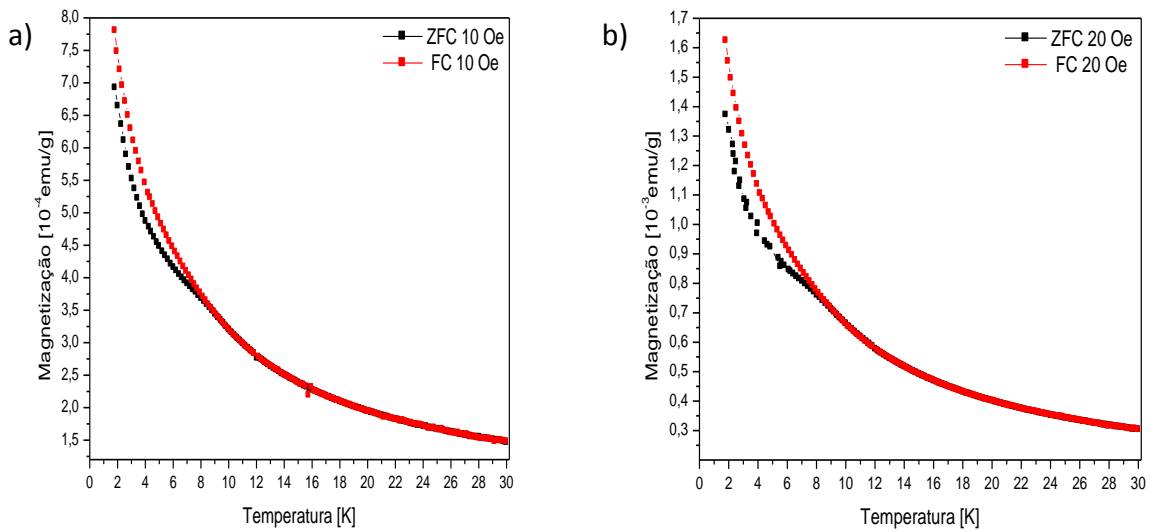


Figura 50: Medidas de magnetização em função da temperatura em a) 10 Oe e b) 20 Oe para amostra de Co(15%): IrO₂ com 0,1068g.

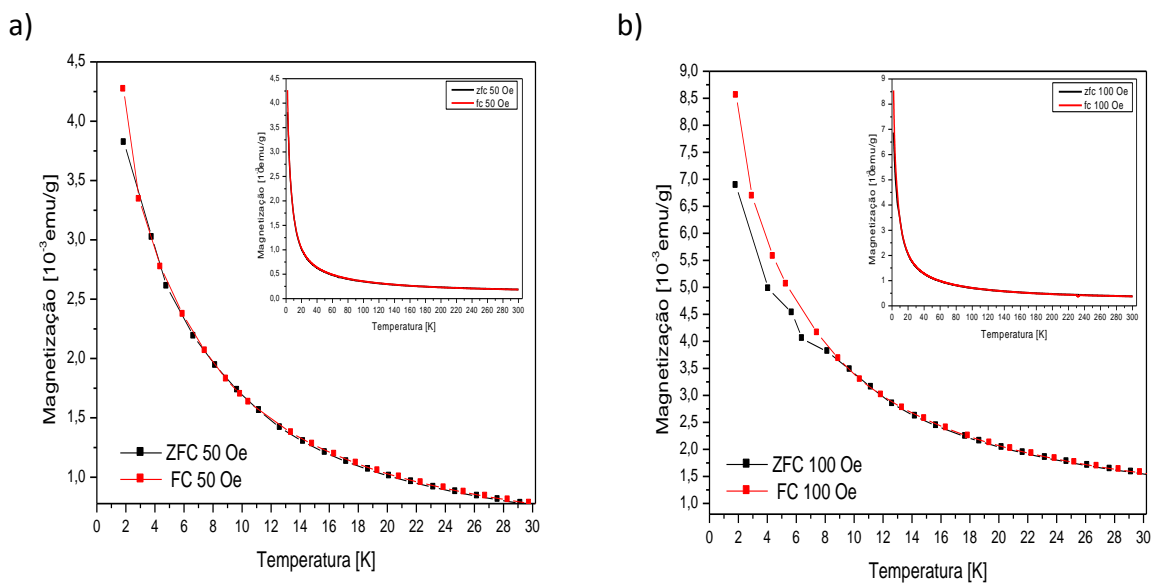


Figura 51: Medidas de magnetização em função da temperatura em a) 50 Oe e b) 100 Oe para amostra de Co(15%): IrO₂ com 0,1068g.

Na Figura 52(b) observamos uma termorremanência com $11,5 \times 10^{-2}$ emu/g em 5K que vai a zero em 8K.

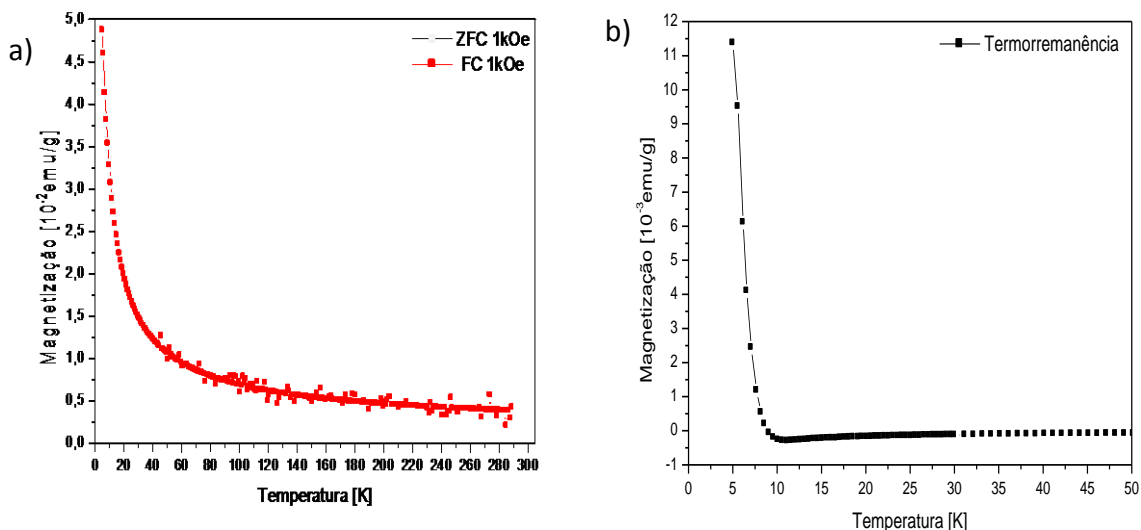


Figura 52: Medida de magnetização em função da temperatura em a) 1k Oe e b) medida de termorremanência para amostra de Co(15%): IrO₂ com 0,1068g.

Para a amostra com 20% de Co o sistema continua a apresentar paramagnetismo a 300K, entretanto um aumento no H_c com relação às demais amostras com porcentagens menores de Co foi verificado. Esta amostra apresenta H_c de 400 Oe a 5K com magnetização remanente de $1,5 \times 10^{-2}$ emu/g como mostram as Figura 53 (a) e (b).

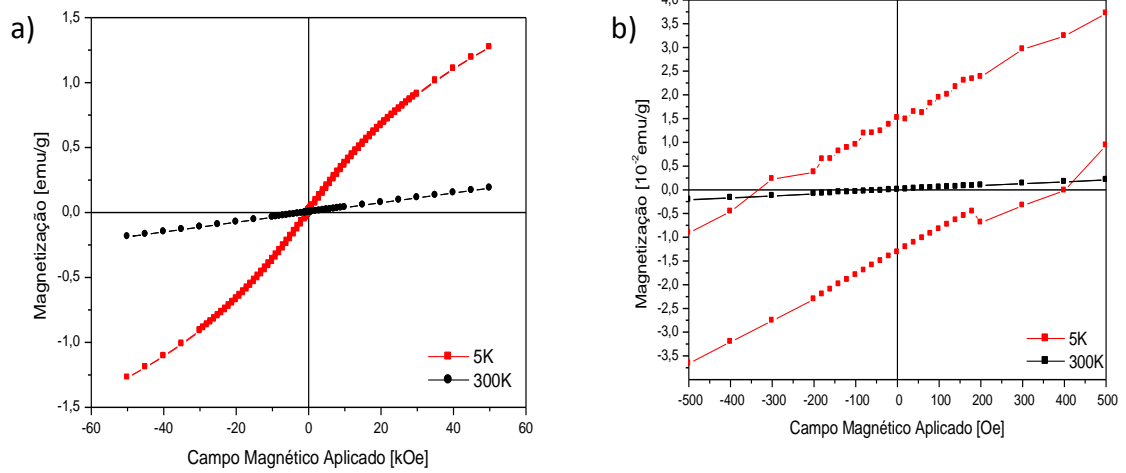
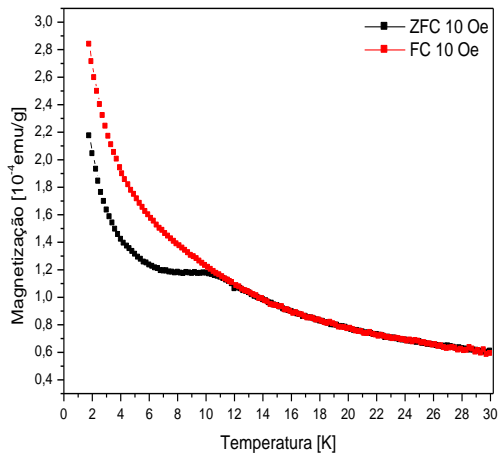


Figura 53: Medida de magnetização em função do campo magnético aplicado para amostra de Co(20%):IrO₂ com 0,1066g.

Entretanto, para medidas com 10 e 20 Oe observamos que esta amostra apresenta irreversibilidade entre as curvas ZFC e FC que ocorre entre 2 e 10K, como se pode verificar pelas Figuras 54 (a) e (b). Na curva ZFC fica clara uma transição de fase que a medida que o campo é aumentado não é mais observada, como mostram as Figuras 55 (a) e (b), cujos campos aplicados nas medidas foram de 50 e 100 Oe, respectivamente.

a)



b)

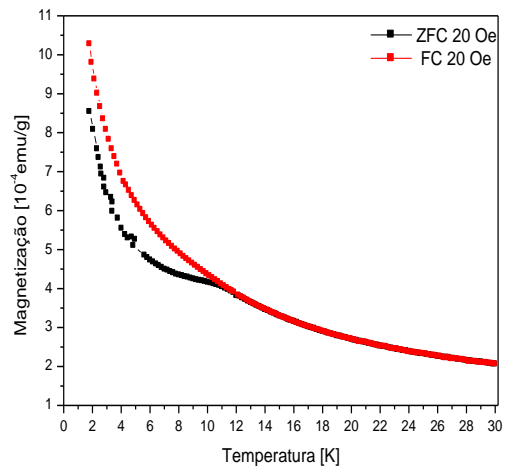
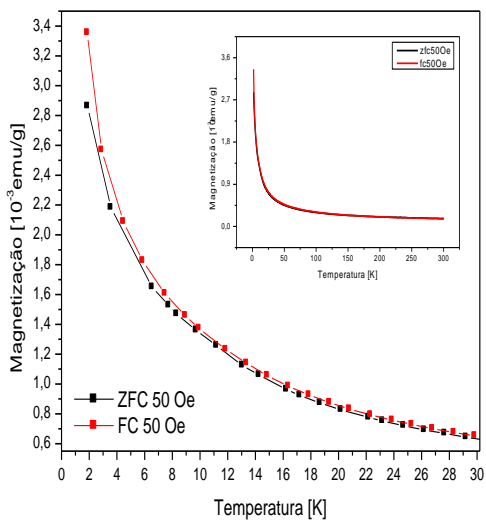


Figura 54: Medidas de magnetização em função da temperatura em a) 10 Oe e b) 20 Oe para amostra de Co(20%): IrO₂ com 0,1066mg.

a)



b)

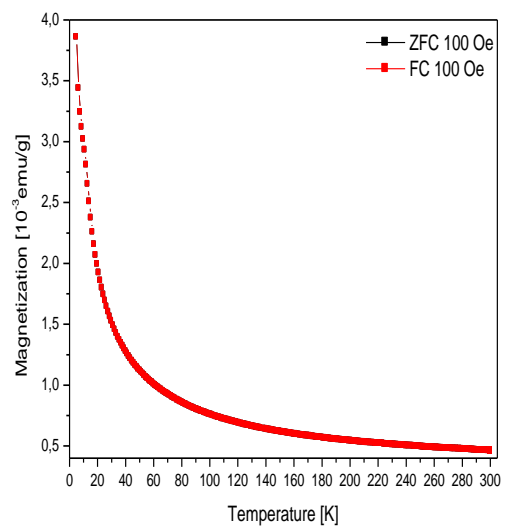


Figura 55: Medidas de magnetização em função da temperatura em a) 50 Oe e b) 100 Oe para amostra de Co(20%): IrO₂ com 0,1066g.

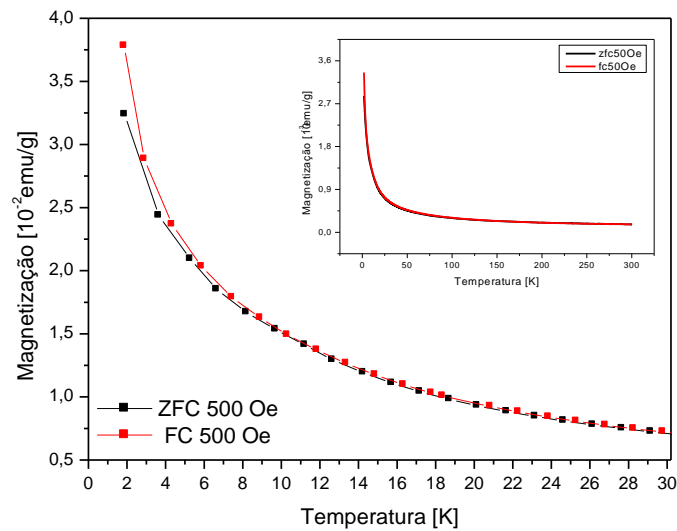


Figura 56: Medida de magnetização em função da temperatura em 500 Oe para amostra de Co(20%):IrO₂ com 0,1066g.

A Figura 57 apresenta as curvas de magnetização em função do campo aplicado a 5K para a amostra com 25% de Co, pela Figura 57(b) fica evidente que esta amostra tem campo coercivo de 250 Oe e magnetização remanente de $1,75 \times 10^{-2}$ emu/g, um aumento significativo em relação às amostras com menor concentração de Co. Além disso, fica claro também uma mudança na magnetização para altos campos magnéticos.

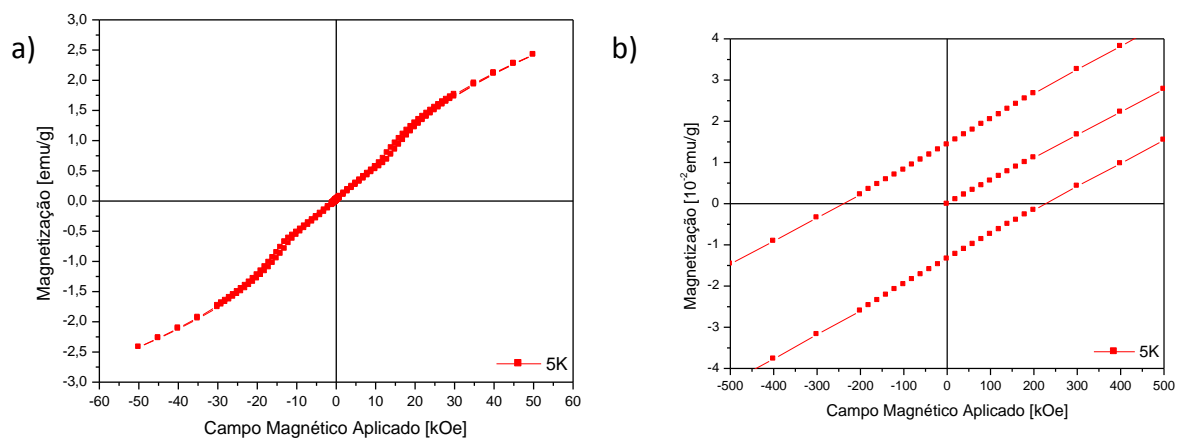


Figura 57: Medida de magnetização em função do campo magnético aplicado para amostra com Co(25%):IrO₂.

Na Figura 58 podemos observar que na derivada da magnetização em função do campo magnético aplicado em 5K observou-se um pico com máximo em torno de 16 kOe. Este tipo de comportamento é indicação de que a partir desse campo ocorre uma transição de fase tipo metamagnética, ou seja, ocorre um reordenamento dos momentos magnéticos da amostra.

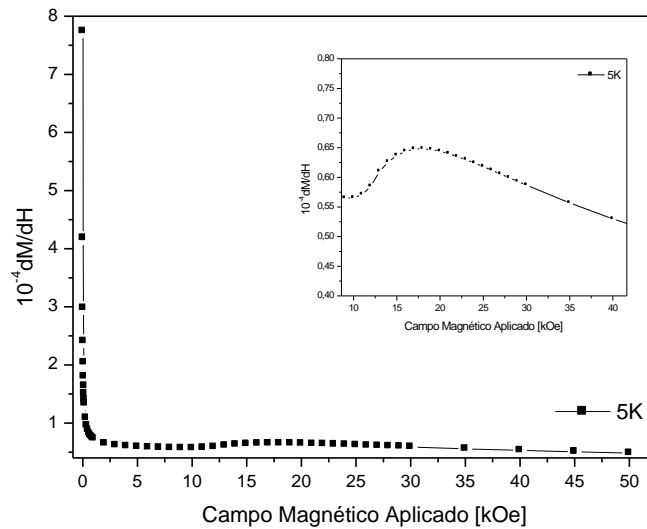


Figura 58: Curva da derivada da magnetização em função do campo magnético aplicado, a 5K, para amostra de $Co(25\%):IrO_2$ com 0,0533g.

A Figura 59 apresenta a magnetização em função da temperatura medida a 10 e 100 Oe para a amostra com 25% de Co, na qual fica evidente a mudança de comportamento magnético em relação às amostras com menor concentração de Co. Com 25% de Co as curvas de magnetização em função da temperatura apresentam um pico em torno de 13K, tanto nas medidas ZFC quanto FC.

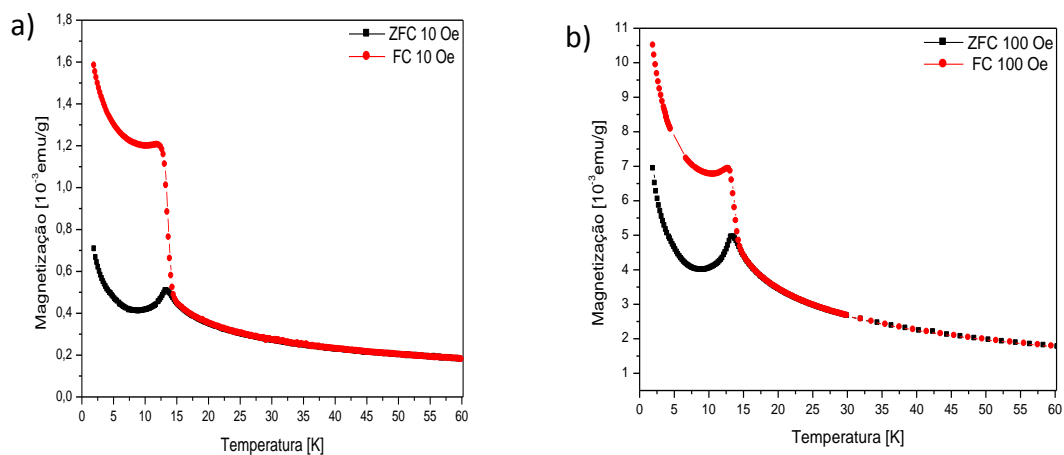


Figura 59: Medidas de magnetização em função da temperatura em a) 10 Oe e b) 100 Oe para amostra de $\text{Co}(25\%)\text{IrO}_2$ com 0,0533g.

O pico nas medidas de ZFC e FC persistem em campos de 1kOe, Figura 60, na medida de termorremanência verifica-se um decréscimo na magnetização que muda sua taxa em 4K, indo rapidamente a 0 com o aumento da temperatura, no entorno da transição em 13K.

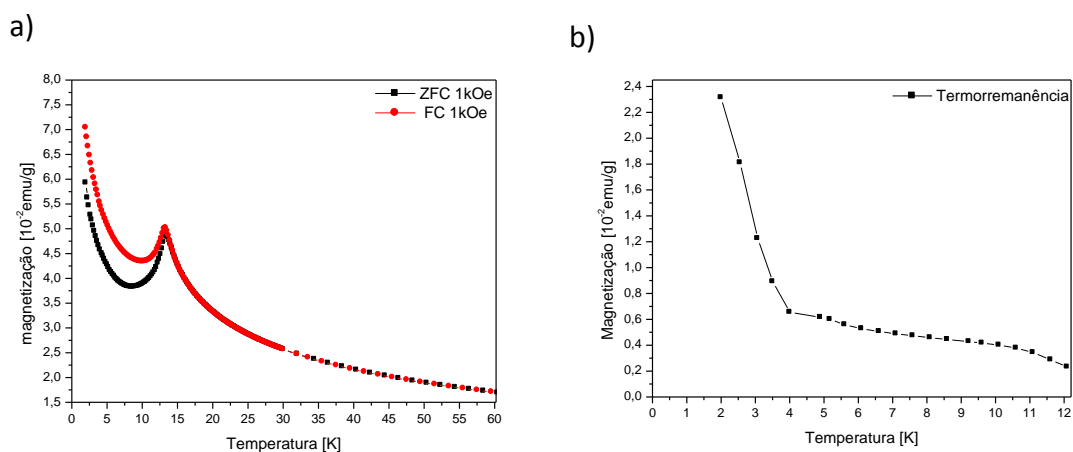


Figura 60: Medida de magnetização em função da temperatura em a) 1k Oe e b) medida de termorremanência para amostra de $\text{Co}(25\%)\text{IrO}_2$ com 0,0533g.

As Figuras 61 (a) e (b), mostram a medida de magnetização ZFC e FC, respectivamente realizada a 1kOe com a subtração da contribuição paramagnética de altas temperaturas, ressaltando a transição de fase metamagnética.

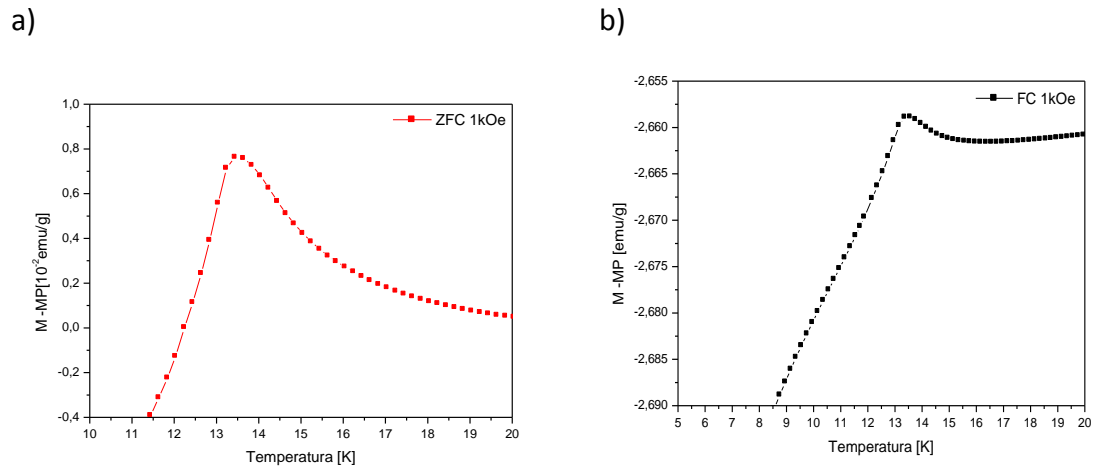


Figura 61: Medida de magnetização em função da temperatura, sem contribuição paramagnética, a 1kOe em a) ZFC e b) FC para amostra de Co(25%):IrO₂ com 0,0533g.

Na Figura 62 fica evidente que o aumento do campo aplicado vai eliminando o pico evidenciado na medida da derivada da magnetização em relação ao campo magnético aplicado, ou seja, o aumento do campo inverte os momentos desalinhados e os coloca na mesma orientação do campo aplicado levando o sistema a estado paramagnético.

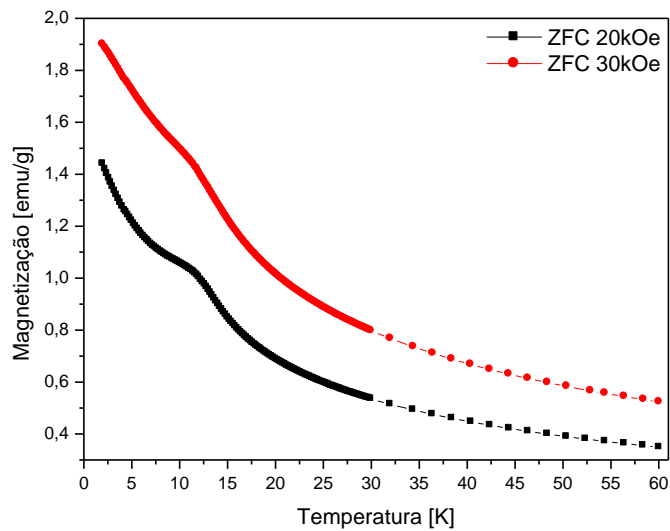
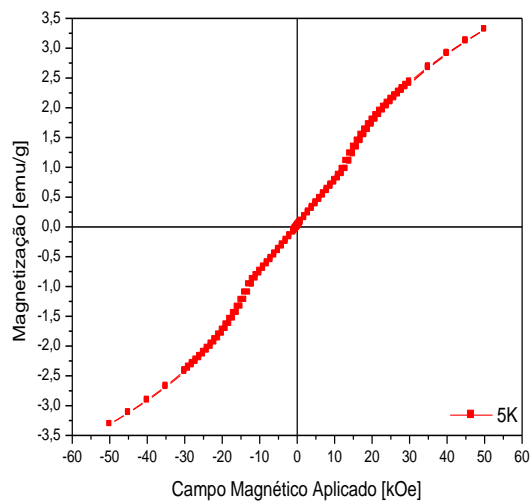


Figura 62: Medida de Magnetização em função da Temperatura em 20 e 30 kOe para amostra de Co(25%):IrO₂ com 0,0533g.

Na Figura 63 é apresentada a medida de magnetização para a amostra com 30% de Co. Observou-se comportamento similar à amostra com 25% de Co, entretanto com menor intensidade, o que dificulta a identificação do campo crítico característico da transição antiferro/ferromagnética, característica da fase metamagnética. Além disso, pode-se observar que esta amostra possui H_c de 200 Oe e magnetização remanente de 2×10^{-2} emu/g. A diminuição do campo coercivo pode ser devida a menor segregação de fase de Co nesta amostra com relação a de 25% de Co. Um estudo mais aprofundado sobre fatores que influenciam a segregação de fase nas amostras com altas concentrações de Co ainda precisa ser feito de forma a garantir que amostras com maior quantidade de Co, segreguem fase proporcionalmente.

a)



b)

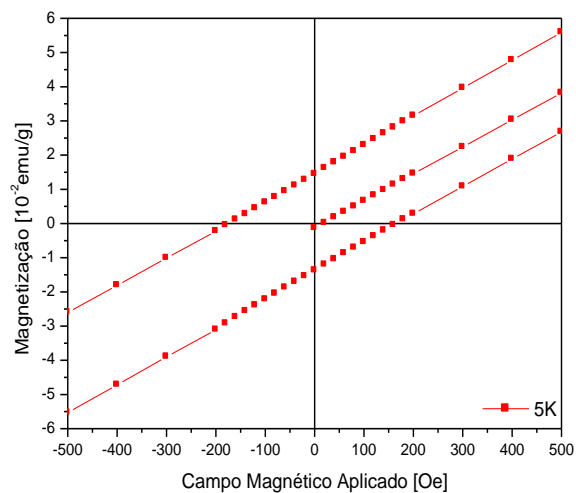


Figura 63: Medida de magnetização em função do campo magnético aplicado para amostra de $\text{Co}(30\%):\text{IrO}_2$ com 0,0582g.

Na Figura 64 observamos o mesmo comportamento na derivada da magnetização como função do campo em torno de 16kOe.

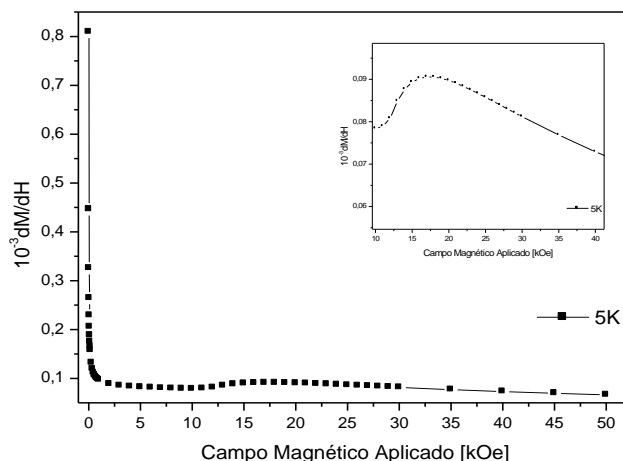


Figura 64: Curva da derivada da magnetização em função do campo magnético aplicado, a 5K, para amostra de $\text{Co}(30\%):\text{IrO}_2$ com 0,0582g.

De acordo com os resultados das curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado, fica claro que a presença da fase Co_3O_4 dá origem à transição metamagnética nas amostras de IrO_2 sintetizadas pelo método de Pechini. Na Figura 65 são apresentadas as curvas de magnetização em função da temperatura para a amostra com 30% de Co, onde é possível ver um pico em $T=14\text{K}$ tanto nas medidas ZFC quanto FC.

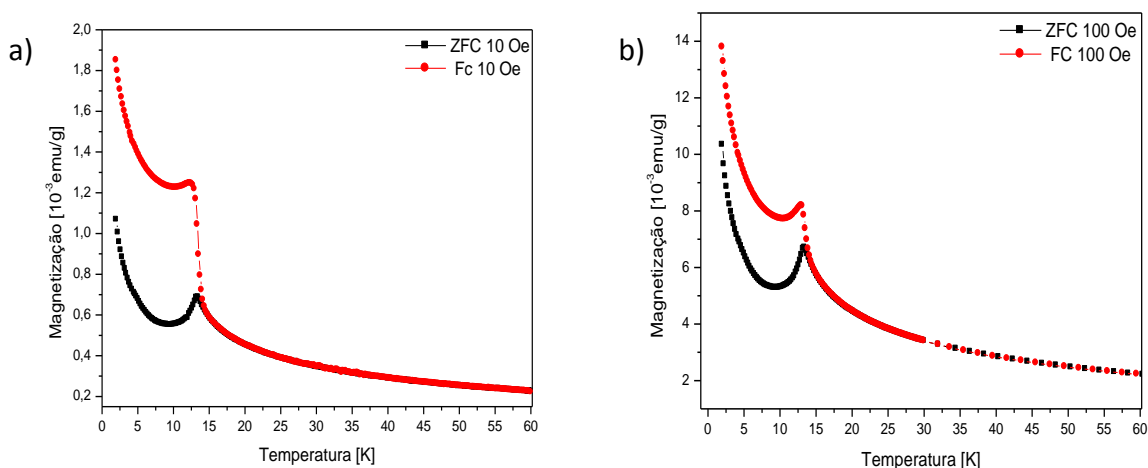


Figura 65: Medidas de magnetização em função da temperatura em a) 10 Oe e b) 20 Oe para amostra de $\text{Co}(30\%)\text{IrO}_2$ com 0,0582g.

Na Figura 66(a), apesar da execução da medida de magnetização com 1kOe o pico nas medidas ZFC e FC não desaparece e as curvas se aproximam, indicando que os momentos magnéticos saturam mas mantêm a ordem magnética do sistema. Na Figura 66(b) observa-se a termorremanência de $2,74 \times 10^{-2}$ emu/g que vai a zero entorno de 13K.

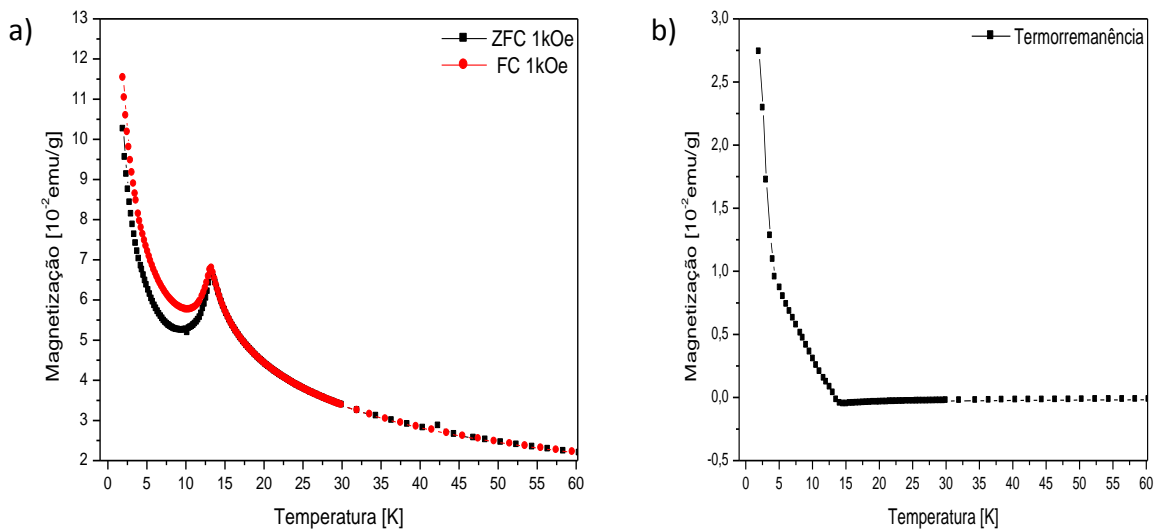


Figura 66: a) Medida de magnetização em função da temperatura a 10 Oe e b) medida de termorremanência para amostra de Co(30%)IrO₂ com 0,0582g.

A seguir são apresentadas as curvas de Magnetização em função do campo a 1kOe com a subtração da contribuição paramagnética, indicando que existe ordem magnética intrínseca ao sistema.

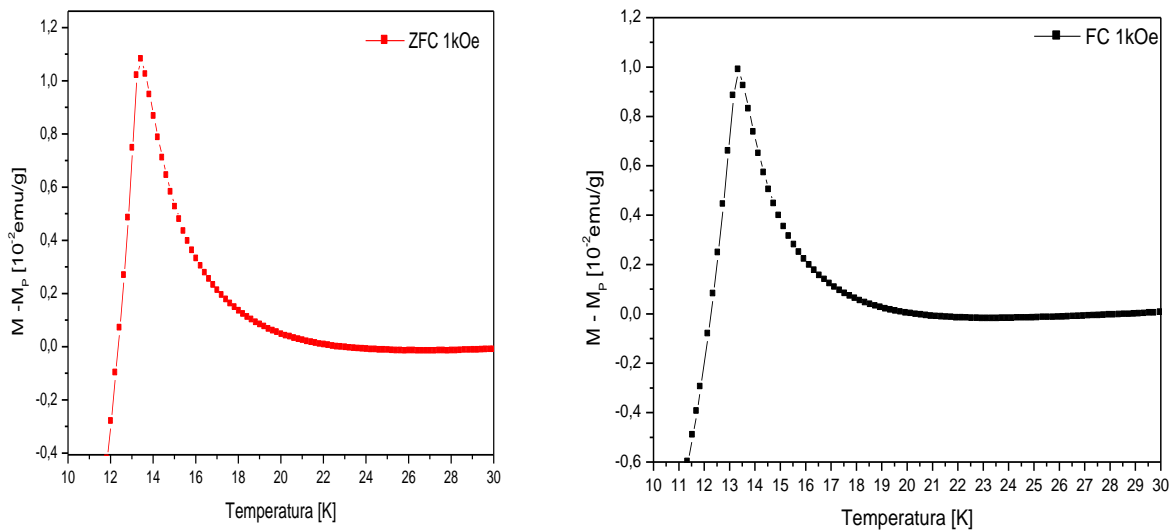


Figura 67: Medida de magnetização em função da temperatura, sem contribuição paramagnética, a 1kOe em a) ZFC e b) FC para amostra de Co(30%)IrO₂ com 0,0582g.

Assim como para amostra com 25% de Co, a amostra com 30% de Co também apresentou comportamento metaestável, pela Figura 68 é possível verificar também que o aumento do campo aplicado vai eliminando o pico evidenciado na medida da derivada da magnetização em relação ao campo magnético aplicado, neste caso também, o aumento do campo inverte os momentos desalinhados e os coloca na mesma orientação do campo aplicado levando o sistema a estado paramagnético.

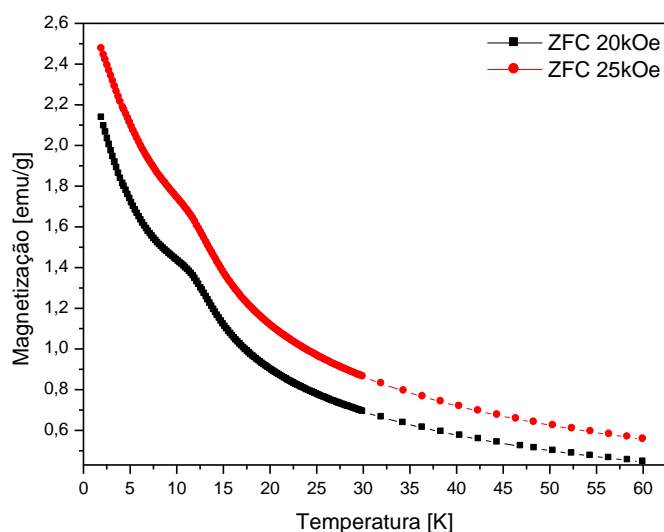


Figura 68: Medida de Magnetização em função da Temperatura em 20 e 25 kOe para amostra Co(30%)IrO₂ com 0,0582g.

De forma geral, para as amostras com 25% e 30% de Co é perceptível uma mudança no comportamento magnético e estrutural. Além da segregação de fase de Co estas amostras apresentam irreversibilidade tanto na curva ZFC quanto na curva FC, ambas se aproximam à medida que há um aumento do campo aplicado o que indica que apesar de caminhar para saturação a fase magnética presente na amostra se mantém. Pode-se verificar também um aumento grande na termorremanência em relação às amostras com menor concentração de dopante indo a zero em 14K.

As curvas de magnetização em função do campo aplicado de todas as amostras foram ajustadas à função de Brillouin expressa pela equação 20. Na Tabela 5 são apresentados os valores encontrados para Magnetização de saturação (M_s), J (momento angular total), M_0 (magnetização adicional) e o número de momentos magnéticos por unidade de massa (n).

$$M = M_s \left(\frac{2J+1}{2J} \coth \left(\frac{(2J+1)g\mu_B JH}{2Jk_B T} \right) - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{g\mu_B JH}{2Jk_B T} \right) \right) + M_0 \quad (20)$$

Em que $M_S = ngJ\mu_B$.

Tabela 5: Valores obtidos através de ajuste da função de Brillouin às curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado (1kOe).

mol% Co	T [K]	Ms [emu/g]	J	Mo [emu/g]	n [g ⁻¹]	μ_B /átomo de Co
0	5	0,44	1,19	1,00E-5	1,96E+19	---
2,5	5	0,70	1,01	2,70E-4	3,62E+19	3,36
5	5	0,96	1,01	2,80E-4	5,10E+19	2,05
10	5	1,09	1,07	1,18E-3	5,49E+19	1,67
15	5	1,43	1,12	7,62E-3	6,89E+19	0,77
20	5	1,29	1,10	1,69E-2	6,33E+19	0,51
25	5	2,19	1,15	1,70E-2	1,30E+20	2,07
30	5	3,05	1,12	1,81E-2	1,47E+20	1,83

Pela Tabela 5, fica evidente que J varia pouco em torno de 1 e que Mo cresce, assim como n , com o aumento da concentração de Co.

A sétima coluna da Tabela 5, apresenta o valor de n em magnétons de Bohr por átomos de Co presentes na amostra. É importante ressaltar que consideramos que o comportamento magnético das amostras é exclusivamente originado pelos átomos de Co e seu arranjo e interação com a rede. Além disso, perdas de massa tanto da resina quanto do pó durante o processo de síntese, de queima ou de caracterização foram desconsideradas, de forma que os resultados apresentados são aproximações grosseiras que visam um entendimento apenas qualitativo do sistema. Para obtenção dos dados apresentados na Tabela

5 foi excluída a contribuição paramagnética dos átomos de Ir, sendo que a amostra sem Co apresentou $0,09\mu_B/\text{átomos de Ir}$.

Na Figura 69, podemos ver como se dá o decréscimo dos momentos magnéticos/átomos de Co com o aumento da concentração de Co. Até 20% de Co, apesar de pequenas inflexões, o decréscimo acontece de forma contínua. Quando avaliamos as amostras com 25% e 30% de Co, verificamos que há um novo patamar e que não há grande diferença entre o número de momentos magnéticos dessas amostras. Considerando que esta mudança seja fruto da segregação de fase de Co_3O_4 , é justificável que não haja mudança no do número de momentos magnéticos/átomos de Co nas amostras com 25% e 30% de Co, visto que, a análise das medidas de raios-x indicam que a porcentagem de Co_3O_4 presentes nestas amostras é praticamente a mesma.

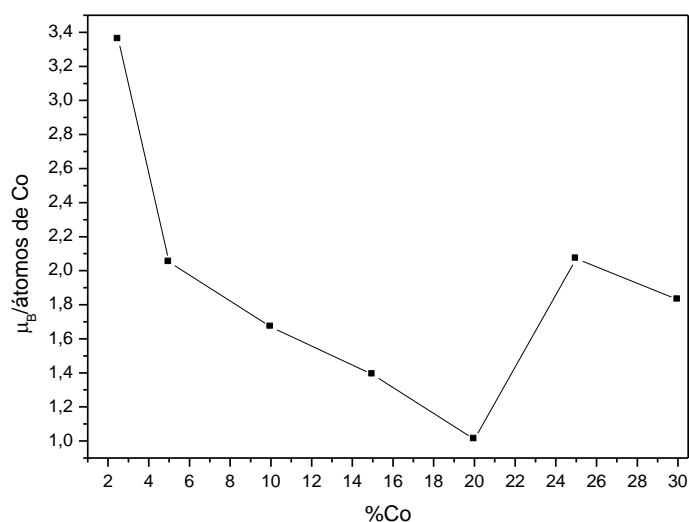


Figura 69: Curva de crescimento do número de momentos magnéticos em função da concentração de Co em amostras de IrO_2 .

A Tabela 7 apresenta os valores de θ , de M_0 e da constante de Curie obtidas pela equação 21 para as amostras estudadas, todas medidas em campo de 1kOe. Podemos ver uma diminuição no valor de θ à medida que a concentração de Co aumenta nas amostras, exceto para a amostra sem dopante.

$$M = \frac{C.H}{T-\theta} + M_oH \quad (21)$$

Tabela 6: Valores obtidos através de ajuste da equação de Magnetização em função da temperatura às medidas de Field Cooling a 1kOe.

mol% Co	H [Oe]	Constante de Curie	θ [K]	Mo
0	1000	6,24E-6	-7,00	3,20E-7
2,5	1000	1,40E-4	-2,60	1,00E-6
5	1000	2,02E-4	-2.61	1,35E-6
10	1000	3,10E-4	-3,82	1,80E-6
15	1000	4,30E-4	-4,41	2,59E-6
20	1000	4.45E-4	-4.98	2.99E-6
25	1000	6,93E-4	-5,15	6,03E-6
30	1000	9,58E-4	-5,37	6,82E-6

O aumento no valor da constante de Curie observado através do ajuste de Curie-Weiss para estas amostras confirma o crescimento no número de momentos magnéticos por unidade de massa verificado pelo ajuste da curva de Brillouin, reforçando a ideia de que os íons de Co^{2+} estão sendo incorporados à rede. Além disso, os ajustes às curvas de magnetização por temperatura à função do tipo Curie-Weiss indicam que os momentos magnéticos dessas amostras tem tendência de alinhamento antiferromagnético. Além disso, amostras com 25% e 30% de Co tem comportamento metaestável oscilando entre o estado ferromagnético e antiferromagnético.

Capítulo 4: Conclusões

Com este trabalho foi possível avaliar as propriedades magnéticas e estruturais de Co:IrO₂ sintetizado via método de Pechini.

Quanto às características estruturais ficou evidente que até 20% de Co a estrutura cristalina de IrO₂ suporta bem a dopagem, com íons Co²⁺ substituindo os íons Ir⁴⁺ uniformemente, sem causar forte *stress* à rede, definindo assim o limite de solubilidade de Co na rede de IrO₂.

Também foi verificado que em amostras com concentrações de 25% e 30% de Co há segregação de fase não identificada entre 20° e 25°, sendo provável a formação de fase intermediária do tipo CoIrO₃, que ainda precisa ser melhor investigada.

Pelas medidas de Difração de Raios-X ficou evidente que um estudo do processo de calcinação sob atmosfera controlada se faz necessário, visto que por refinamento Rietveld constatou-se a presença de irídio metálico em quase todas as amostras estudadas.

Medidas de microscopia para análise dos grãos e de quantificação de Co ainda precisam ser feitas para que possam confirmar nossas suposições quanto à estrutura do sistema.

Uma comparação entre os valores teóricos dos parâmetros de rede das estruturas de IrO₂, Ir^o e Co₃O₄ e os valores obtidos pelo refinamento Rietveld, nos mostra que há pequena distorção na rede dessas estruturas. Os fatos de os cátions Co²⁺ e Ir⁴⁺ terem raio iônico muito próximo e de apresentarem mesmo número de coordenação justificam o pequeno *stress* gerado na rede que acaba sendo fruto principalmente da diferença de carga desses íons. Esses são indícios que a dopagem com Co se deu de forma uniforme, com os íons Co²⁺ substituindo os íons Ir⁴⁺ na rede, até 20% de dopante, antes da segregação de fase secundária de Co. Este comportamento é um ponto muito importante do trabalho, já que em geral, em óxidos, não há tendência de formação de solução sólida para concentrações de dopante acima de 5%, e para este sistema, a segregação de fase ocorreu apenas com concentrações muito altas.

Fica ainda evidente que a dopagem com Co, inibe o crescimento de grão, até mesmo quando há segregação de fase, como se pode verificar através da medida de tamanho de cristalito.

Quanto à caracterização magnética fica claro que com o aumento da concentração de Co, as amostras tem seu comportamento alterado chegando ao estado metamagnético com concentrações de 25% e 30% de Co.

É importante salientar que os estudos realizados neste trabalho são inéditos, não há na literatura estudo de amostras de Co:IrO₂ sintetizadas pelo método de Pechini que evidenciem suas propriedades magnéticas. De forma que este trabalho nos estimula a realizar um estudo futuro de amostra de Co₃O₄ sintetizada pelo método de Pechini, imprescindível para que possamos compreender o comportamento magnético de uma amostra composta exclusivamente por este óxido que possam confirmar nossas expectativas que indicam que este óxido é responsável pelo magnetismo apresentado em amostras com altas concentrações de Co.

Capítulo 5: Referências Bibliográficas

- ¹ J. M. D. Coey. Diluted magnetic oxides. **Solid State and Materials Science**, v. 10, p. 83-92. 2006.
- ² Stephen Blundell. **Magnetism in Condensed Matter**, Oxford University Press 2007.
- ³ K. H. J. Buschow, Frank R. Boer. **Physics of Magnetism and magnetic materials**, New York: Kluwer Academic/Plenum, 2003.
- ⁴ Masuo Hosokawa. **Nanoparticle technology Handbook**, Elsevier, 2007.
- ⁵ Y. Shapira and S. Foner. Magnetic Phase Diagram of MnF₂ from Ultrasonic and Differential Magnetization Measurements. **Physical Review B**, v. 1, p. 3083-3096, 1970.
- ⁶ R. J. Birgeneau, G. Shirane, M. Blumet and W. C. Koehler. **Physical Review Letters**, v. 33, p. 1098-1101, 1974.
- ⁷ N. M. R. Peres. Spin flop transition in doped antiferromagnets. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 15, p. 7271-7286, 2003.
- ⁸ E. Climent-Pascual, J. R. de Paz, J. M. Gallardo-Amores, R. Sáez-Puche. Ferromagnetism VS. antiferromagnetism of dimorphic HoCrO₄ oxide. **Solid State Sciences**, v.9, p. 574-579. 2007.
- ⁹ A. M. Abdel Hakeem. Room-temperature ferromagnetism in Zn_{1-x}Mn_xO. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322, n.º 6, p. 709-714. 2010.
- ¹⁰ R. Hanafin, S. Sanvito. Oxygen defect origin of ferromagnetism in ZnCoO. **Journal of Magnetism and Magnetic Material**, v. 322, n.º 9-12, p. 1209-1211. 2010.
- ¹¹ T. Dietl, H. Onho, F. Matsukara, J. Cibert, and D. Ferrand. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. **Science**, v. 287, p. 1019-1022. 2000.
- ¹² K. Ueda, H. Tabata and T. Kawai. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films. **Applied Physics Letters**. v. 79, n.º 7, p. 988-990. 2001.

-
- ¹³ Q. Xu, S. Zhou, H. Schmidt. Magnetic properties of ZnO nanopowders. **Journal of Alloys and Compounds**, v.487, p. 665-667. 2009.
- ¹⁴ Cullity, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**, Addison-Wesley, California, p.102. 1978.
- ¹⁵ B. A. Hamad. First-principle calculations of structural and electronic properties of rutile-phase dioxides (MO₂), M = Ti, V, Ru, Ir and Sn. **European Physics Journal. B**, v. 70, p. 163–169. 2009.
- ¹⁶ Y. Igarashi, K. Tani, M. Kasai, K. Ahikaga, T. Ito. Submicron Ferroelectric Capacitors Fabricated by Chemical Mechanical Polishing Process for High-Density Ferroelectric Memories. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 39, p. 2083-2086. 2000.
- ¹⁷ W. D. Ryden, A. W. Lawson. Magnetic Susceptibility of IrO₂ and RuO₂. **The journal of Chemical Physics**, v. 52, n.º 12, p.6058-6061. 1970.
- ¹⁸ Fachinformationszentrum Karlsruhe. **Software FindIt**, versão 1.3.1, German. 2003.
- ¹⁹ K. Karthik, S. K. Pandian, K. S. Kumar, N. V. Jaya. Influence of dopant level on structural, optical and magnetic properties of C0-doped anatase TiO₂ nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 256, p. 4757-4760. 2010.
- ²⁰ A. Serrano, E. Fernandez Pinel, A. Quesada, I. Lorite, M. Plaza, F. Jiménez-Villacorta, J. de La Venta, M. S. Martín-González, J. L. Costa-Krämer, J. F. Fernandez, J. Llopis, and M. A. García. Room-temperature in the mixture of the TiO₂ and Co₃O₄ powders. **Physical Review B**, v. 79, 144405. 2009
- ²¹ T. Mousavand, T. Naka, H. Sato, S. Ohara, M. Umetsu, S. Takami, T. Nakane, A. Matsushita and T. Adschiri. Crystal size and magnetic field effects in Co₃O₄ antiferromagnetic nanocrystals. **Physical Review B**, v. 79, 144411. 2009.
- ²² J. S. Stickler, S. Kern, A. Wold, and G. S. Heller. Magnetic Resonance and Susceptibility of Several Ilmenite Powders. **Physical Review Letters**, v. 164, p. 765.1967.
- ²³ W. L. Roth. The Magnetic Structure of Co₃O₄. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 25, p. 1-10.1964.

-
- ²⁴ V. Fernandes, J. J. Klein, N. Mattoso, D. H. Mosca, E. Silveira, E. Ribeiro, W. H. Schreiner, J. Varalda and A. J. A. de Oliveira. Room temperature ferromagnetism in Co-doped CeO₂ films on Si(001). **Physical Review B**, v. 75, 121304(R). 2007.
- ²⁵ B. Vodungbo, F. Vidal, Y. Zheng, M. Marangolo, D. Demaille, V. H. Etgens, J. Varalda, A. J. A de Oliveira, f. Maccherozzi and G. Panaccione. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20, p. 125222.2008.
- ²⁶ Q. Y. Wen, H. W. Zhang, Y. Q. Song, Q. H. Yang, H. Zhu and J. Q. Xiao. Room-temperature ferromagnetism in pure and Co doped CeO₂ powders. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 19, 246205. 2007.
- ²⁷ B. Vodbungo, Y. Zheng, F. Vidal, D. Demaille, V. H. Etgens and D. H. Mosca. Room temperature ferromagnetism of Co doped CeO_{2-δ} diluted magnetic oxide: Effect of oxygen and anisotropy. **Applied Physics Letters**, v. 90, p. 062510. 2007.
- ²⁸ A. tiwari, V. M. Bhosle, S. Ramachandran, N. Sudhakar, J. Narayan, S. Budak and A. grupta. Ferromagnetism in Co doped CeO₂: Observation of a giant magnetic moment with a high Curie temperature . **Applied Physics Letters**, v. 88, 142511. 2006.
- ²⁹ J. F. Kang, G. C. Xiong, G. J. Liang, Y. Y. Wang and R. Q Han. Epitaxial growth of CeO₂(1 0 0) films on Si(1 0 0) substrates by dual ion beams reactive sputtering, **Solid State Communications**, v. 108, p. 225.1998.
- ³⁰ M. P. Pechini. Patente dos EUA, No. 3.330.697, julho, 1967.
- ³¹ S. M. Zanetti, E. R. Leite and E. Longo. Na alternative chemical route for synthesis of SrBi₂TaO₉ thin films. **Journal of Materials Research**,v. 15, p. 2091-2095.2000.
- ³² A. J. Terezo and E. C. Pereira. Preparation and characterization of Ti/RuO₂-Nb₂O₅ electrodes obtained by polymeric precursor method. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 4507. 1999.
- ³³ A. J. Terezo and E. C. Pereira. Fractional factorial design applied to investigate properties of Ti/IrO₂-Nb₂O₅ electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 4351-4358. 2000.
- ³⁴ P. A. Lessing. Mixed cation oxide powders via polymeric precursors. **Ceramic Bulletin**, v. 68, p. 1002-1007. 1989.

-
- ³⁵ A. V. do Rosário. Investigação da formação da fase óxido e estudo da influência da microestrutura e morfologia nas propriedades eletrocromicas de filmes finos de Nb₂O₅. **Tese de Doutorado, UFScar**, 148 p. 2002.
- ³⁶ R. J. Borg, G. J. Dienes. **The Physical Chemistry of Solids**. Ca, Academic Press., 584p. 1992.
- ³⁷ C. Kittel. **Introduction to Solid State Physics**, 7^a edição, Nova Iorque John Wiley & Sons, 145p. 1996.
- ³⁸ N. W. Ashcroft, N. D. Mermin. **Solid State Physics**. Nova Iorque, Saunders College Publishing, 826p.1976.
- ³⁹ W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann. **Introduction on Ceramics**, 2^a edição, Nova Iorque John Wiley & Sons, 1032p. 1976.
- ⁴⁰ C. Barry Carter and M. Grant Norton. **Ceramic Materials Science and Engineering**, Springer. 2007.
- ⁴¹ A. V. Rosário, E. C. Pereira. The effect of composition variables on precursor degradation and their consequence on Nb₂O₅ film properties prepared by the Pechini Method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.38, p. 233-240. 2006.
- ⁴² B. Barros Neto, I. S. Scarminio, R. E. Bruns. **Planejamento e otimização de experimentos**. Editora da UNICAMP, 303p. 1995.
- ⁴³ Oxford Cryosystems. New commercial products – Crystallographica Search Match. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, p. 379-380, 1999.
- ⁴⁴ R. A. Yung, **The Rietveld Method**. Monographs on Crystallography, v. 5, Oxford Science Pub.. 1993.
- ⁴⁵ A. C. Larson, R. B. Von Dreele, **General Structure Analysis System (GSAS)**, Los Alamos National Laboratory Repor LAUR, 86-748. 2000.
- ⁴⁶ B. H. toby. EXPGUI a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, p.210. 2001.

⁴⁷ M. McElfresh. **Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements**. Disponível em: <<http://www.qdusa.com/sitedocs/appNotes/mpms/FundPrimer.pdf>>. Acessado em 12 de junho de 2009.

⁴⁸ D. R. Lide. **Handbook of Chemistry and Physics** , 73^a edição, CRC Press, 1992-1993.

⁴⁹ MPMS Application Note 1014-210, **Oxygen Contamination**, Disponível em <<http://www.qdusa.com/sitedocs/appNotes/mpms/1014-210.pdf>> Acessado em 10 de agosto de 2008.