



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA (PPGFI)

TESE DE DOUTORADO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS NOS
COMPOSTOS $(Y_xR_{1-x})(V_xCr_{1-x})O_4$ ($R = Gd, Tb, Dy, Er$ e Yb)**

ANA CARLA BATISTA DE JESUS

São Cristóvão - SE

2022

ANA CARLA BATISTA DE JESUS

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS NOS
COMPOSTOS $(Y_xR_{1-x})(V_xCr_{1-x})O_4$ ($R = Gd, Tb, Dy, Er$ e Yb)**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe como requisito parcial para obtenção do título de Doutor(a) em Física.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Cristiano Teles de Meneses.

São Cristóvão - SE

2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Programa de Pós-Graduação em Física

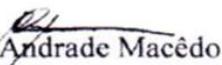
**“Estudo das propriedades magnéticas nos compostos
(Y_xR_{1-x}) (V_xCr_{1-x}) O_4 ($R = Gd, Tb, Dy, Er$ e Yb)”**

por

Ana Carla Batista de Jesus

Tese de doutorado **APROVADA** em sessão pública no dia vinte e seis de agosto do ano dois mil e vinte e dois perante a banca examinadora constituída pelos seguintes professores:


Prof. Dr. Cristiano Teles de Menezes
(DFCI-UFS)


Prof. Dr. Marcelo Andrade Macêdo
(DFI-UFS)


Prof. Dr. Camilo Bruno Ramos de Jesus
(DFCI-UFS)


Prof. Dr. Wallace de Castro Nunes
(IF-UFF)

Prof. Dr. Samuel Gomes de Mercena 
(DF-UFT)

Documento assinado digitalmente
SAMUEL GOMES DE MERCENA
Data: 30/08/2022 10:35:25-0300
Verifique em <https://verificador.itl.br>

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

Dedico este trabalho a minha família,
em especial minha mãe Lúcia.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela vida, saúde, infinito amor e amparo durante a minha caminhada.

A minha mãe Lúcia por ser meu alicerce e estar ao meu lado em todos os momentos da minha vida. Ao meu pai Antônio e meu irmão Antônio Carlos. A minha família e amigos(as). Muito obrigada, amo vocês!

Ao meu orientador Dr. Cristiano, pela orientação, inúmeras discussões, ensinamentos, conselhos e contribuição para minha formação. Muito obrigada!

Ao professor Dr. Gerivaldo pelas inúmeras discussões, direcionamentos e contribuição na realização deste trabalho. Muito obrigada!

Aos meus amigos Jônathas e Helena pelas inúmeras medidas magnéticas que foram essenciais para realização deste trabalho. Muito obrigada!

Ao amigo professor Samuel pela ajuda e tempo dedicado na análise do efeito do campo cristalino nas curvas de magnetização. Muito obrigada!

Ao professor Dr. Kleber Pirota e a Alexandro da Cruz (UNICAMP) pela atenção e ajuda na realização de algumas medidas magnéticas iniciais.

Ao Dr. Flávio Garcia e a Evelyn Santos (CBPF) pela realização de medidas de hipertermia magnética do primeiro projeto de pesquisa do doutorado.

Ao Dr. Bittar e Dr. Pascual por ceder os equipamentos para realização de medidas magnéticas no CBPF e no GPOMS- UNICAMP.

Ao LNNano-CNPEN pelo treinamento e infraestrutura disponibilizada para realização de imagens de MEV referentes ao primeiro projeto de pesquisa.

Ao CMNANO-UFS pela disponibilidade do microscópio para realização das análises de EDS.

A todos os professores que fizeram parte da minha trajetória e que contribuíram para minha formação.

A todos que fazem ou fizeram parte do GPMAT, especialmente o professor Camilo Bruno, Edielma, Fernanda, Helena, Ivani, Jônathas, Jorge, Leandro, Leonardo, Maiara, Marluce, Ramoniele, Renata, Ricardo, Thiago e aos novos membros, pelas experiências compartilhadas e inúmeros momentos de descontração.

Aos grandes amigos (as) Cristiane, Eriaine, Flávio e Samuel, pela amizade, por toda ajuda, experiências compartilhadas, incentivo e inúmeros momentos de descontração. Muito obrigada!

Ao CBPF.

À UNICAMP.

À UFS.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

“Tudo posso Naquele que me Fortalece.” Filipenses 4:13

RESUMO

Neste trabalho foi realizado um estudo das propriedades estruturais e magnéticas de compostos $RCrO_4$ ($R = Gd, Tb, Dy, Er$ e Yb) dopados com íons não magnéticos (V e Y), obtidos pelo método de coprecipitação. As análises de difração de raios X (DRX) aliadas ao refinamento Rietveld confirmam a formação de fase única consistente com a estrutura do tipo zircônia, simetria tetragonal e grupo espacial $I4_1/amd$. Os parâmetros de rede e o volume da cela unitária mudam em função da concentração de V e Y . As análises de Espectroscopia por Energia Dispersiva em Raios X (EDS) comprovam semiquantativamente que as concentrações obtidas para os compostos dopados são próximas das nominais. As medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura ($\chi(T)$) são caracterizadas por histereses térmicas abaixo da temperatura de transição e um evidente deslocamento do máximo de $\chi(T)$ com o aumento da concentração dos dopantes, caracterizando um decréscimo sistemático das temperaturas de transição de 24 a 3 K para as amostras dopadas com V e de 24 a 9 K para as amostras dopadas com Y . Esses resultados evidenciam que a interação magnética $R-O-Cr$ possui um papel importante na determinação das propriedades magnéticas dos compostos $RCrO_4$. As temperaturas de Curie-Weiss indicam um ordenamento antiferromagnético para a sub-rede dos terras raras, ferromagnético para a sub-rede do cromo e indicam que para os compostos $RCrO_4$ os caminhos de interação magnética entre os íons $R-O-Cr$ ao longo do eixo c devem ser dominantes. Embora exista diferentes interações magnéticas nos compostos $RCrO_4$, os efeitos da frustração parecem estar estabilizados, já que todas as amostras apresentaram valores de f próximos de 1. As medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado (M vs H) realizadas em $T = 2$ K exibem um caráter ferromagnético para os compostos $RCrO_4$, mostrando também uma diminuição da magnetização para as amostras dopadas com Y . No entanto, para os compostos com $R = Yb$ é verificado o surgimento de uma anomalia na região de baixo campo, exceto o composto $YbVO_4$.

Palavras-chave: estrutura zircônia, dopagem, íons não magnéticos, propriedades magnéticas.

ABSTRACT

In this work was studied of the structural and magnetic properties of non-magnetic ions (V and Y) doped $R\text{CrO}_4$ ($R = \text{Gd, Tb, Dy, Er and Yb}$) compounds obtained by the co-precipitation method. X-ray diffraction (XRD) analyzes combined with Rietveld refinement confirm the formation of a single phase consistent with the zircon-type structure, tetragonal symmetry and $I4_1/amd$ space group. The lattice parameter and in the unit cell volume changes as a function of both V and Y concentration. The Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) analyzes semiquantitatively shown that the concentrations are close to the nominal value. The T -dependent magnetic susceptibility measurements ($\chi(T)$) are characterized by thermal hysteresis below the transition temperature and an evident displacement of the maximum of $\chi(T)$ with increasing doping concentration, characterizing a systematic decrease in temperatures 24 to 3 K for the V-doped samples and 24 to 9 K for the Y-doped samples. These results show that the R -O-Cr magnetic interaction takes an important role in determining the magnetic properties in these $R\text{CrO}_4$ compounds. The Curie-Weiss temperatures indicate an antiferromagnetic order for the rare earth sublattice, ferromagnetic for the chromium sublattice and indicate that for $R\text{CrO}_4$ compounds the magnetic interaction paths between R -O-Cr ions along the c -axis is dominant. Although there are different magnetic interactions in the $R\text{CrO}_4$ compounds, the effects of frustration seem to be stabilized, since all samples presented f values close to 1. The magnetization measurements as a function of the applied magnetic field (M vs H) performed at $T = 2$ K displays a ferromagnetic character for the $R\text{CrO}_4$ compounds, also showing a decrease in magnetization for the Y-doped samples. However, for the compounds with $R = \text{Yb}$ is verified the appearance of an anomaly in the low field region except for the compound YbVO_4 .

Keywords: zircon structure, doping, non-magnetic ions, magnetic properties.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Estado da Arte	2
1.1.1 GdCrO ₄	4
1.1.2 TbCrO ₄	5
1.1.3 DyCrO ₄	6
1.1.4 ErCrO ₄	6
1.1.5 YbCrO ₄	7
CAPÍTULO 2	8
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	8
2.1 Propriedades Magnéticas.....	8
2.1.1 Paramagnetismo	9
2.1.2 Ferromagnetismo	13
2.1.3 Antiferromagnetismo.....	16
2.2 Interações Magnéticas	18
2.3 Magnetismo em Terras Raras e Metais de Transição	20
2.4 Frustração Magnética	23
CAPÍTULO 3	25
3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	25
3.1 Preparação de Amostras	25
3.2 Difração de Raios X (DRX).....	26
3.2.2 Refinamento Rietveld	28
3.2.3 Tamanho do Cristalito	31
3.3 Medidas de Magnetização	31
CAPÍTULO 4	33
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	33
4.1 Estudo das propriedades estruturais e magnéticas de compostos RCrO ₄ dopados com V	33
4.1.1 Caracterização Estrutural.....	33
4.1.2 Caracterização Magnética.....	40
4.2 Estudo das propriedades estruturais e magnéticas de compostos RCrO ₄ dopados com Y	55

4.2.1 Caracterização Estrutural.....	55
4.2.2 Caracterização Magnética.....	59
CAPÍTULO 5	68
5 CONCLUSÕES	68
CAPÍTULO 6	70
6 PERSPECTIVAS	70
REFERÊNCIAS	71
APÊNDICE A – RESULTADOS PARCIAIS DOS COMPOSTOS $RV_xCr_{1-x}O_4$ e $R_{1-x}Y_xCrO_4$ ($R = Tb$ e Er)	78
APÊNDICE B – RESULTADOS PARCIAIS DOS COMPOSTOS $RMn_xCr_{1-x}O_4$, $R = Pr$, Nd , Gd e Dy e $0 \leq x \leq 1$	84
APÊNDICE C – PRODUÇÃO CIENTÍFICA	90

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Representação da cela unitária de uma estrutura cristalina do tipo zircônia DyCrO_4 . As esferas representam os átomos: Dy (verde), Cr (azul) e O (vermelho) [7].	4
Figura 2.1: Representação da função de Langevin de um material paramagnético, para valores grandes e pequenos de a [51].	11
Figura 2.2: Relação entre momento efetivo e sua componente na direção do campo. Adaptada da ref. [51].	13
Figura 2.3: Representação da variação da magnetização e do inverso da susceptibilidade ($1/\chi$) em função da temperatura. FM = ferromagnético e PM = paramagnético. Adaptada da ref.[52].	14
Figura 2.4: Representação de uma curva de histerese característica de um material FM. Adaptada da ref. [63].	16
Figura 2.5: Representação dos momentos magnéticos de um material antiferromagnético com sub-redes interpenetrantes A e B de íons magnéticos idênticos [51].	17
Figura 2.6: Representação da susceptibilidade (χ) e do inverso da susceptibilidade ($1/\chi$) em função da temperatura para um material antiferromagnético. Adaptada da ref. [51].	17
Figura 2.7: Representação dos diferentes tipos de antiferromagnetismo A, C e G para uma estrutura cristalina cúbica. Adaptada da ref. [66].	18
Figura 2.8: Tabela periódica evidenciando os elementos terras raras (destacado em amarelo) e metais de transição (destacado em vermelho). Adaptada da ref. [73].	21
Figura 2.9: Representação da configuração antiferromagnética entre os primeiros <i>spins</i> vizinhos para uma: (a) rede quadrada não frustrada e (b) rede triangular geometricamente frustrada.	24
Figura 2.10: Representação do inverso da susceptibilidade em função da temperatura para: (a) sistema sem frustração e (b) sistema com frustração magnética. Adaptada da Ref. [82].	24
Figura 3.1: Fluxograma do processo de obtenção das amostras sintetizadas por coprecipitação. O destaque em azul representa a síntese das amostras dopadas.	26
Figura 3.2: Ilustração geométrica da Lei de Bragg. Adaptada da ref. [88].	27
Figura 4.1: (a) Padrões de DRX calculado (Y_{calc}) e experimental (Y_{obs}) para os compostos $\text{GdV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$, $0 \leq x \leq 1$. A linha azul é a diferença entre Y_{calc} e Y_{obs} . As barras verticais verdes indicam as posições dos picos para o GdCrO_4 (ICSD 51903).	34

- Figura 4.2:** (a) Padrões de DRX calculado (Y_{calc}) e experimental (Y_{obs}) para os compostos $\text{DyV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$, $0 \leq x \leq 1$. A linha azul é a diferença entre Y_{calc} e Y_{obs} . As barras verticais verdes indicam as posições dos picos para o DyCrO_4 (ICSD 167716).35
- Figura 4.3:** Padrões de DRX calculado (Y_{calc}) e experimental (Y_{obs}) para os compostos $\text{YbV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$, $0 \leq x \leq 1$. A linha azul é a diferença entre Y_{calc} e Y_{obs} . As barras verticais verdes indicam as posições dos picos para o YbCrO_4 (ICSD 51906).36
- Figura 4.4:** Parâmetros de rede (a , b e c) extraídos do refinamento Rietveld para os compostos (a) RCrO_4 ($R = \text{Gd, Tb, Dy, Er e Tb}$), (b) $\text{GdV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$, (c) $\text{DyV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$ e (d) $\text{YbV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$, $0 \leq x \leq 1$37
- Figura 4.5:** (a) Representação esquemática de duas celas unitárias da estrutura do tipo zircônia tetragonal ZrSiO_4 (ICSD 15759) construída usando o programa VESTA. (b) disposição dos íons visualizados ao longo do plano a - c com caminhos de interação: R - O - R (J_1), R - O - Cr ao longo do eixo c (J_2), R - O - Cr no plano a - b (J_3) e Cr - O - Cr (J_4). As esferas representam os átomos: O (vermelho), Si / Cr ou V (roxo) e Zr / R (cinza).39
- Figura 4.6:** Espectro de EDS para o composto $\text{YbV}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_4$40
- Figura 4.7:** (a) Curvas de Suscetibilidade ZFC/FC medidas em $H = 100$ Oe para os compostos RCrO_4 , onde $R = \text{Gd, Tb, Dy, Er e Yb}$. (b) Dependência da temperatura de transição com o terra rara (R).42
- Figura 4.8:** Curvas do momento magnético em função do campo aplicado realizadas em 2 K para os compostos RCrO_4 , onde $R = \text{Gd, Tb, Dy, Er e Yb}$. O destaque mostra a ampliação das curvas na região de baixo campo.43
- Figura 4.9:** Curvas de suscetibilidade ZFC/FC medidas em $H = 100$ Oe para os compostos (a) $\text{GdV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$, (b) $\text{DyV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$ e (c) $\text{YbV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$, $0 \leq x \leq 1$45
- Figura 4.10:** Curvas de susceptibilidade em função da temperatura nos modos ZFC/FC medidas em 1 kOe (em preto) e inverso da susceptibilidade para os compostos $\text{GdV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$, $0 \leq x \leq 1$. As linhas sólidas em vermelho são ajustes lineares realizados na região de alta temperatura. Nos destaques das figuras estão as derivadas das curvas FC em função da temperatura ($d\chi/dT$). (f) curvas ZFC/FC de todas as amostras.47
- Figura 4.11:** Curvas de susceptibilidade em função da temperatura nos modos ZFC/FC medidas em 1 kOe (em preto) e inverso da susceptibilidade para os compostos $\text{DyV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$, $0 \leq x \leq 1$. As linhas sólidas em vermelho são ajustes lineares realizados na região de alta temperatura. Nos destaques das figuras estão as derivadas das curvas FC em função da temperatura ($d\chi/dT$). (f) curvas ZFC/FC de todas as amostras.48

Figura 4.12: Curvas de susceptibilidade em função da temperatura nos modos ZFC/FC medidas em 1 kOe (em preto) e inverso da susceptibilidade para os compostos $\text{YbV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$, $0 \leq x \leq 1$. As linhas sólidas em vermelho são ajustes lineares realizados na região de alta temperatura. Nos destaques das figuras estão as derivadas das curvas FC em função da temperatura (dy/dT). (f) curvas ZFC/FC de todas as amostras..... 49

Figura 4.13: Dependência da temperatura de transição com o dopante para os compostos $\text{RV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$, onde $R = \text{Gd}, \text{Dy}$ e Yb e $0 \leq x \leq 1$. A reta pontilhada representa a extrapolação linear em $R = \text{Yb}$ 51

Figura 4.14: Parâmetro de frustração magnética f para os compostos $\text{RV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$, onde $R = \text{Gd}, \text{Dy}$ e Yb e $0 \leq x \leq 1$. A linha tracejada indica a posição onde $f = 1$ 52

Figura 4.15: Curvas do momento magnético em função do campo aplicado realizadas em 2 K para os compostos (a) $\text{GdV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$, (b) $\text{DyV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$ e (c) $\text{YbV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$, $0 \leq x \leq 1$. Os destaques das figuras mostram a ampliação das curvas na região de baixo campo..... 54

Figura 4.16: (a) Padrões de DRX calculado (Y_{calc}) e experimental (Y_{obs}) para os compostos $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_4$, $0 \leq x \leq 1$. A linha azul é a diferença entre Y_{calc} e Y_{obs} . As barras verticais verdes indicam as posições dos picos para o GdCrO_4 (ICSD 51903). (b) Ampliação do pico mais intenso referente à família de planos {020}. 56

Figura 4.17: (a) Padrões de DRX calculado (Y_{calc}) e experimental (Y_{obs}) para os compostos $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_4$, $0 \leq x \leq 1$. A linha azul é a diferença entre Y_{calc} e Y_{obs} . As barras verticais verdes indicam as posições dos picos para o DyCrO_4 (ICSD 167716). (b) Ampliação do pico mais intenso referente à família de planos {020}. 56

Figura 4.18: (a) Padrões de DRX calculado (Y_{calc}) e experimental (Y_{obs}) para os compostos $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_4$, $0 \leq x \leq 1$. A linha azul é a diferença entre Y_{calc} e Y_{obs} . As barras verticais verdes indicam as posições dos picos para o YbCrO_4 (ICSD 51906). (b) Ampliação do pico mais intenso referente à família de planos {020}. 57

Figura 4.19: Parâmetros de rede (a , b e c) extraídos do refinamento Rietveld para os compostos (a) $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_4$, (b) $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_4$ e (c) $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_4$, $0 \leq x \leq 1$ 57

Figura 4.20: Espectro de EDS para o composto $\text{Yb}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{CrO}_4$ 59

Figura 4.21: Curvas de suscetibilidade ZFC/FC medidas em $H = 100$ Oe para os compostos (a) $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_4$, (b) $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_4$ e (c) $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_4$, $0 \leq x \leq 1$ 60

Figura 4.22: Curvas de susceptibilidade em função da temperatura nos modos ZFC/FC medidas em 1 kOe (em preto) e inverso da susceptibilidade para os compostos $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_4$, $0 \leq x \leq 1$. As linhas sólidas em vermelho são ajustes lineares realizados na região de alta

temperatura. Nos destaques das figuras estão as derivadas das curvas FC em função da temperatura (dy/dT). (f) curvas ZFC/FC de todas as amostras.....	61
Figura 4.23: Curvas de susceptibilidade em função da temperatura nos modos ZFC/FC medidas em 1 kOe (em preto) e inverso da susceptibilidade para os compostos $Dy_{1-x}Y_xCrO_4$, $0 \leq x \leq 1$. As linhas sólidas em vermelho são ajustes lineares realizados na região de alta temperatura. Nos destaques das figuras estão as derivadas das curvas FC em função da temperatura (dy/dT). (f) curvas ZFC/FC de todas as amostras.....	62
Figura 4.24: Curvas de susceptibilidade em função da temperatura nos modos ZFC/FC medidas em 1 kOe (em preto) e inverso da susceptibilidade para os compostos $Yb_{1-x}Y_xCrO_4$, $0 \leq x \leq 1$. As linhas sólidas em vermelho são ajustes lineares realizados na região de alta temperatura. Nos destaques das figuras estão as derivadas das curvas FC em função da temperatura (dy/dT). (f) curvas ZFC/FC de todas as amostras.....	63
Figura 4. 25: Dependência da temperatura de transição com o dopante para os compostos $R_{1-x}Y_xCrO_4$, onde $R = Gd, Dy$ e Yb e $0 \leq x \leq 1$	64
Figura 4.26: Parâmetro de frustração magnética f para os compostos $R_{1-x}Y_xCrO_4$, onde $R = Gd, Dy$ e Yb e $0 \leq x \leq 1$. A linha tracejada indica a posição onde $f=1$	65
Figura 4.27: Curvas do momento magnético em função do campo magnético aplicado realizadas em 2 K para os compostos (a) $Gd_{1-x}Y_xCrO_4$, (b) $Dy_{1-x}Y_xCrO_4$ e (c) $Yb_{1-x}Y_xCrO_4$, onde $0 \leq x \leq 1$. Os destaques das figuras mostram a ampliação das curvas na região de baixo campo.	67
Figura A.1: Padrões de DRX calculado (Y_{calc}) e experimental (Y_{obs}) para os compostos $RV_xCr_{1-x}O_4$ ($x = 0,0; 0,5$ e $1,0$) e $R_{0,5}Y_{0,5}CrO_4$, (a) $R = Tb$ e (b) $R = Er$. A linha azul é a diferença entre Y_{calc} e Y_{obs} . As barras verticais verdes indicam as posições dos picos para o $TbCrO_4$ (ICSD 166175) e $ErCrO_4$ (ICSD 95166).	78
Figura A.2: Curvas de Suscetibilidade ZFC/FC medidas em $H = 100$ Oe para os compostos (a) $TbV_xCr_{1-x}O_4$, (b) $Tb_{1-x}Y_xCrO_4$, (c) $ErV_xCr_{1-x}O_4$ e (d) $Er_{1-x}Y_xCrO_4$, $x = 0,0; 0,5$ e $1,0$. Os destaques das figuras mostram as curvas ZFC/FC medidas em $H = 1kOe$	80
Figura A.3: Curvas de susceptibilidade em função da temperatura nos modos ZFC/FC medidas em 1 kOe (em preto) e inverso da susceptibilidade para os compostos $TbV_xCr_{1-x}O_4$ ($x = 0,0; 0,5$ e $1,0$) e $Tb_{0,5}Y_{0,5}CrO_4$. As linhas sólidas em vermelho são ajustes lineares realizados na região de alta temperatura. Nos destaques das figuras estão as derivadas das curvas FC em função da temperatura (dy/dT).	81

- Figura A.4:** Curvas de susceptibilidade em função da temperatura nos modos ZFC/FC medidas em 1 kOe (em preto) e inverso da susceptibilidade para os compostos $\text{ErV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$ ($x = 0,0; 0,5$ e $1,0$) e $\text{Er}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{CrO}_4$. As linhas sólidas em vermelho são ajustes lineares realizados na região de alta temperatura. Nos destaques das figuras estão as derivadas das curvas FC em função da temperatura ($d\chi/dT$). 81
- Figura A.5:** Curvas do momento magnético em função do campo magnético aplicado realizadas em 2 K para os compostos (a) $\text{TbV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$, (b) $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_4$, (c) $\text{ErV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$ e (d) $\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_4$, $x = 0,0; 0,5$ e $1,0$. Os destaques das figuras mostram a ampliação das curvas na região de baixo campo. 83
- Figura B.1:** Padrões de DRX calculado (Y_{calc}) e experimental (Y_{obs}) para os compostos $\text{GdMn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$, $0 \leq x \leq 0,20$. A linha azul é a diferença entre Y_{calc} e Y_{obs} . As barras verticais verdes indicam as posições dos picos para o GdCrO_4 (ICSD 51903). 85
- Figura B.2:** Padrões de DRX calculado (Y_{calc}) e experimental (Y_{obs}) para os compostos (a) $\text{DyMn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$, (b) $\text{NdMn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$ e (c) $\text{PrMn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$, $0,0 \leq x \leq 0,1$. A linha azul é a diferença entre Y_{calc} e Y_{obs} . As barras verticais verdes indicam as posições dos picos para o DyCrO_4 (ICSD 167716), NdCrO_4 (ICSD 90461) e PrCrO_4 (ICSD 93349). 86
- Figura B.3:** (a) Curvas ZFC e FC realizadas em $H = 100$ Oe para os compostos $\text{GdMn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$ ($0,0 \leq x \leq 0,1$). No destaque estão as derivadas das curvas FC em função da temperatura ($d\chi/dT$). (b) Inverso da susceptibilidade em função da temperatura. Os símbolos pretos representam os dados experimentais e a linha sólida vermelha é o ajuste usando a lei de Curie-Weiss. 88
- Figura B.4:** Curvas do momento magnético em função do campo magnético aplicado obtidas em 15 K para os compostos $\text{GdMn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,10$). 89

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Valores do raio iônico, momento angular de <i>spin</i> , momento angular orbital, momento angular total, fator g_J de Landé e momento efetivo teórico para os íons de terra rara 3+. Tabela adaptada das Ref. [62,63,73].	22
Tabela 4.1: Parâmetros de rede, volume da cela unitária e fator de confiança S extraído do refinamento Rietveld e o tamanho médio dos cristalitos para os compostos $RV_xCr_{1-x}O_4$ ($R = Gd, Dy$ e Yb ; $0 \leq x \leq 1$).	38
Tabela 4.2: Resultados obtidos da análise semiquantitativa de EDS para os compostos $RV_{0,5}Cr_{0,5}O_4$ ($R = Gd, Dy$ e Yb).	40
Tabela 4.3: Temperatura de Néel ou Curie ($T_{N,C}$), Constante de Curie-Weiss (θ), Momento magnético efetivo experimental ($\mu_{\text{eff}}^{\text{exp}}$) e teórico ($\mu_{\text{eff}}^{\text{teo}}$), para os compostos $RV_xCr_{1-x}O_4$, onde $R = Gd, Dy$ e Yb e $0 \leq x \leq 1$.	50
Tabela 4.4: Parâmetros de rede, volume da cela unitária e fator de confiança S extraído do refinamento Rietveld e o tamanho médio dos cristalitos para os compostos $R_{1-x}Y_xCrO_4$ ($R = Gd, Dy$ e Yb ; $0 \leq x \leq 1$).	58
Tabela 4.5: Resultados obtidos da análise semiquantitativa de EDS para os compostos $R_{0,5}Y_{0,5}CrO_4$ ($R = Gd, Dy$ e Yb).	59
Tabela 4.6: Temperatura de Curie ou Néel ($T_{N,C}$), Constante de Curie-Weiss (θ), Momento magnético efetivo experimental ($\mu_{\text{eff}}^{\text{exp}}$) e teórico ($\mu_{\text{eff}}^{\text{teo}}$), para os compostos $R_{1-x}Y_xCrO_4$, onde $R = Gd, Dy$ e Yb e $0 \leq x \leq 1$.	64
Tabela A.1: Parâmetros de rede, volume da cela unitária e fator de confiança S extraídos do refinamento Rietveld para os compostos $RV_xCr_{1-x}O_4$ e $R_{1-x}Y_xCrO_4$, ($R = Tb$ e Er e $x = 0,0; 0,5$ e $1,0$).	79
Tabela A.2: Temperatura de Néel ou Curie ($T_{N,C}$), Constante de Curie-Weiss (θ), Momento magnético efetivo experimental ($\mu_{\text{eff}}^{\text{exp}}$) e teórico ($\mu_{\text{eff}}^{\text{teo}}$), para os compostos $RV_xCr_{1-x}O_4$ e $R_{1-x}Y_xCrO_4$, onde $R = Tb$ e Er e $x = 0,0; 0,5$ e $1,0$.	82
Tabela B.1: Parâmetros estruturais (parâmetros de rede e volume da cela unitária) e fator de confiança S extraídos do refinamento Rietveld para os compostos $RMn_xCr_{1-x}O_4$, $R = Gd, Dy$ e Nd e $0,0 \leq x \leq 0,1$.	87
Tabela B.2: Temperatura de Curie ou Néel ($T_{N,C}$), Constante de Curie-Weiss (θ), Momento magnético efetivo experimental ($\mu_{\text{eff}}^{\text{exp}}$) e teórico ($\mu_{\text{eff}}^{\text{teo}}$), para os compostos $GdMn_xCr_{1-x}O_4$, $0,0 \leq x \leq 0,1$.	89

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

A zircônia ($ZrSiO_4$) é um mineral presente em diversas rochas ígneas, sedimentares e metamórficas e apresenta uma alta durabilidade física e química [1]. Inúmeros compostos são isoestruturais a zircônia e possuem composição química RXO_4 . Sendo que R pode ser ocupado por íons terras raras, ítrio (Y) ou escândio (Sc) e X por átomos de fósforo (P), vanádio (V), cromo (Cr) ou arsênio (As) [2–4].

Os compostos com estrutura do tipo zircônia se destacam devido as suas propriedades estruturais, magnéticas e ópticas [2,5–7]. Por exemplo, alguns vanadatos de terras raras RVO_4 apresentam propriedades luminescentes, podendo apresentar potencial para aplicação em dispositivos fotoeletrônicos e na biomedicina [8–12]. Já alguns cromatos de terras raras $RCrO_4$ ($R = Gd, Dy, Ho$ e Er) apresentam um alto efeito magnetocalórico (MCE) em baixa temperatura, podendo ser utilizados no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, mais especificamente em refrigeradores magnéticos para liquefação de hidrogênio na indústria de combustíveis ou em refrigeradores domésticos e industriais [13–15]. Recentemente, esse alto MCE também foi observado nos compostos $GdVO_4$ e $TbVO_4$ em baixas temperaturas [16,17].

Em geral, os métodos de síntese utilizados para preparação dos compostos $RCrO_4$ são a reação do estado sólido [13,14,18], sol-gel [19], síntese hidrotérmica [20,21] e coprecipitação [6,22]. Os compostos do tipo zircônia $RCrO_4$ podem ser constituídos por dois íons magnéticos (R^{3+} e Cr^{5+}) e apesar de pertencer a uma família de materiais com possíveis aplicações, têm sido pouco explorados. Esse fato pode estar relacionado à dificuldade na preparação de amostras em única fase, devido à instabilidade no estado de oxidação 5+ do cromo [23]. O Cr^{5+} é incomum e sensível a altas temperaturas e quando tratado acima de 700 °C é reduzido para o Cr^{3+} , apresentando fases muito mais estáveis com uma estrutura do tipo perovskita [19,22].

É conhecido que os efeitos da diluição em sistemas magneticamente ordenados é uma ferramenta muito importante para investigação de fenômenos físicos, como a percolação de correlações magnéticas e fases magneticamente ordenadas [24–26]. O processo de dopagem pode induzir vacâncias de oxigênio e/ou defeitos extrínsecos, acarretando em um alto grau de desordem nos óxidos e possíveis alterações nas propriedades estruturais e/ou magnéticas dos materiais. Essa característica tem desempenhado um papel muito importante nas propriedades físicas de diferentes classes de óxidos de metais de transição, como Supercondutores de Alta Temperatura (HTSC), Magnetoresistência Colossal (CMR) e compostos ferroelétricos [27,28].

No caso particular dos compostos $R\text{CrO}_4$, os momentos magnéticos de R ($4f$) e Cr ($3d$) podem interagir dando origem a um estado fundamental magnético, de modo que se torna interessante estudar a contribuição individual de cada íon. Isso pode ser realizado por meio de um processo de dopagem com um íon não magnético. Apesar da existência de alguns trabalhos sobre os cromatos, $R\text{CrO}_4$, assim como, de composições cujo os íons R e Cr são substituídos por outro íon não magnético, a discussão do ponto de vista microscópico das propriedades magnéticas ainda é inconsistente. Portanto, isso nos despertou uma grande motivação de estudar detalhadamente as propriedades estruturais e magnéticas dos compostos $R\text{CrO}_4$ ($R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}$ e Yb) dopados com V^{5+} e Y^{3+} obtidos pelo método de coprecipitação, bem como complementar o que vem sendo abordado na literatura, principalmente em relação as diferentes interações magnéticas presentes nos compostos com estrutura do tipo zircônia. Neste sentido, propomos um estudo das propriedades estruturais desses compostos utilizando medidas de difração de raios X em temperatura ambiente e análises de refinamento Rietveld. Além disso, também foi realizado um estudo detalhado das propriedades magnéticas por meio de medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado e em função da temperatura nos modos ZFC/FC.

Esta tese foi organizada em seis capítulos, em que o primeiro traz a introdução do trabalho, a motivação e o que vem sendo estudado sobre esses materiais (estado da arte). O segundo capítulo apresenta uma fundamentação teórica detalhada das propriedades magnéticas presente nos conjuntos de amostras estudados. O terceiro capítulo descreve (de forma teórica e experimental) o método de preparação das amostras e as técnicas utilizadas na caracterização de todos os compostos. O quarto capítulo mostra todos os resultados e discussões obtidas dos sistemas de amostras estudados. O quinto capítulo descreve as conclusões obtidas e o sexto apresenta as perspectivas.

Alguns resultados dos compostos ErCrO_4 e TbCrO_4 dopados com V^{5+} e Y^{3+} bem como resultados iniciais dos compostos $\text{RMn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$ ($R = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Nd}$ e Pr e $0,0 \leq x \leq 0,1$) são apresentados nos Apêndices A e B, respectivamente. Além disso, durante o período do doutorado foi possível publicar alguns trabalhos que se encontram no Apêndice C.

1.1 ESTADO DA ARTE

A família de compostos com fórmula química RXO_4 podem cristalizar em dois tipos de estrutura de acordo com o raio iônico dos elementos. Por exemplo, os compostos $R\text{CrO}_4$ que contém íons terras raras com raio iônico grande ($R = \text{La}$ e Pr), cristalizam em uma estrutura do tipo monoclinica com grupo espacial $\text{P}2_1/n$. Já os compostos que contém íons terras raras com

raio iônico pequeno (demais terras raras, exceto o Ce) cristalizam em uma estrutura do tipo zircônia com simetria tetragonal e grupo espacial $I4_1/amd$ [29,30]. O $PrCrO_4$ é um caso particular, pois pode assumir as duas estruturas (dimórfico) [31].

Quando os compostos RXO_4 são tratados em condições de alta pressão (geralmente maiores do que 4 GPa) a estrutura pode ser modificada. O material transita de uma estrutura do tipo zircônia (grupo espacial = $I4_1/amd$) para uma estrutura do tipo *scheelite* (grupo espacial = $I4_1/a$) [32–34]. Os primeiros indícios dessa transição estrutural foram mostrados no trabalho de Reid e Ringwood [35]. Eles observaram que a zircônia $ZrSiO_4$ é convertida para uma estrutura do tipo *scheelite* ($CaWO_4$) em 900 °C e 12 GPa sem mudança na coordenação dos átomos de Zr, Si ou O. No entanto, em pressões mais altas do que 12 GPa, o silício aumenta o seu número de coordenação para seis. No trabalho de Kusaba e colaboradores [36], é relatado que essa transição ocorre de forma que a direção [110] na estrutura zircônia se torna a direção [100] na *scheelite*, aumentando em 10 % a sua densidade. Além disso, a transição é irreversível e acarreta em mudanças drásticas nas propriedades magnéticas do material. Por exemplo, Santos-Garcia e colaboradores [33], mostram um comportamento antiferromagnético (AFM) no composto $GdCrO_4$ do tipo *scheelite* e ferromagnético (FM) no composto $GdCrO_4$ do tipo zircônia.

Na estrutura do tipo zircônia, os íons R^{3+} , X^{5+} e O^{2-} ocupam os sítios espaciais 4a (0, 3/4, 1/8), 4b (0, 1/4, 3/8) e 16h (0, y, z), respectivamente, sendo que os íons R^{3+} são coordenados por oito átomos de oxigênio formando um poliedro conhecido como bidisfenóide (RO_8) e os íons Cr^{5+} são coordenados por quatro átomos de oxigênio no interior de um tetraedro (CrO_4) como mostrado na Figura 1.1. Os poliedros RO_8 se conectam entre si ao longo dos eixos a e b compartilhando bordas O-O e se alinham alternativamente com o tetraedro de CrO_4 ao longo do eixo c , de forma que os tetraedros são espacialmente isolados pelos poliedros. Isso faz com que a estrutura apresente caminhos de interação peculiares, onde os íons R^{3+} são mediados pela ligação direta de poliedros ($R^{3+} - O^{2-} - R^{3+}$) ou através do tetraedro CrO_4 ($R^{3+} - O^{2-} - Cr^{5+} - O^{2-} - R^{3+}$) [37–39].

Nos compostos $YCrO_4$ e RVO_4 as propriedades magnéticas são devidas aos íons Cr^{5+} e R^{3+} , respectivamente, já que Y^{3+} e V^{5+} são diamagnéticos. O $YCrO_4$ apresenta um ordenamento ferromagnético de longo alcance com $T_C \leq 9,2$ K [40,41]. Já análises de difração de nêutrons confirmam que os compostos RVO_4 ordenam antiferromagneticamente em $T_N \approx 3$ K [3,16,42]. No caso dos cromatos $RCrO_4$, alguns trabalhos mostram que quando $R = Dy, Gd, Ho$ e Tm geralmente existe um ordenamento ferromagnético com $T_C < 24$ K [43–46]. No entanto, quando $R = Pr, Nd, Sm, Eu$ e Lu existe um ordenamento AFM com $T_N < 26$ K [30,31,39,47,48].

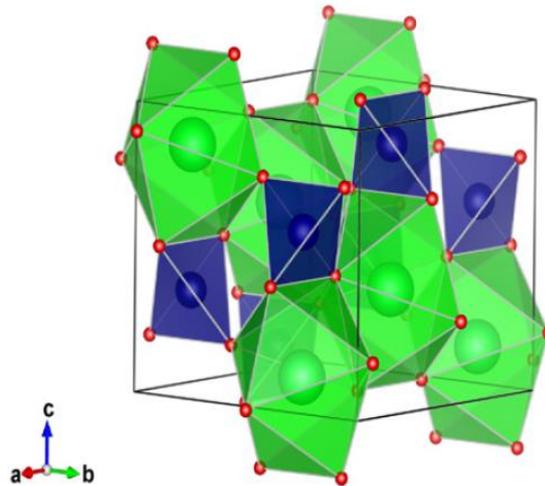


Figura 1.1: Representação da célula unitária de uma estrutura cristalina do tipo zircônia DyCrO_4 . As esferas representam os átomos: Dy (verde), Cr (azul) e O (vermelho) [7].

A seguir, será descrito de forma mais detalhada uma revisão do que vem sendo estudado na literatura sobre os compostos presente nesta tese. Como será mostrado, existem algumas contradições entre os trabalhos quanto aos ordenamentos magnéticos para alguns terras raras. Isso ocorre por conta da forte competição das sub-redes R^{3+} e Cr^{5+} , que ordenam em temperaturas próximas, fazendo com que a ordem magnética do estado fundamental nesses sistemas seja ainda um assunto em aberto.

1.1.1 GdCrO_4

Dentre os cromatos de terra rara, o GdCrO_4 é o que apresenta a condição magnética mais simples de analisar, pois para o Gd existe apenas a contribuição de *spin* e praticamente não há anisotropia magnética bem como efeitos de campo elétrico cristalino (CEF). Os poucos trabalhos já publicados na literatura mostram que o composto GdCrO_4 do tipo zircônia apresenta ordenamento ferromagnético abaixo de $T_C = 22 \text{ K}$ [14,38,49].

Os trabalhos de Palácios e de Cheng [14,38] mostram um alto efeito magnetocalórico para o composto GdCrO_4 , sendo que a variação máxima de entropia magnética foi de $\Delta S = 29 \text{ J/kg.K}$ (em 22 K e 9 T) e $\Delta S = 23 \text{ J/kg.K}$ (em 22 K e entre 0-5 T), respectivamente. A origem desse efeito deve estar associada a competição das interações FM e AFM das sub-redes dos íons Cr^{5+} e R^{3+} , respectivamente. Além disso, no trabalho de Palácios e colaboradores [38] também é relatado que quando a sub-rede do Cr é ordenada ferromagneticamente ($T_C = 8,5 \text{ K}$), ela polariza ferromagneticamente a sub-rede do Gd. Eles consideram que as interações Gd-Gd são pequenas e que apesar das interações Cr-Cr serem mais fortes do que as do Gd-Cr, o Cr^{5+}

possui um papel importante nas interações com o Gd^{3+} , aumentando a temperatura de ordenamento do composto.

No trabalho de Melero e colaboradores [49] foi realizado um estudo das propriedades magnéticas do $GdCrO_4$ e a partir de espectroscopia Mossbauer foi verificado que apenas 20 % da sub-rede do Gd^{3+} ordena em $T_C = 22$ K, enquanto que os 80 % restantes permanecem paramagnéticos até cerca de 10 K. Já no trabalho de Indra e colaboradores [39] foi verificado a partir de análises de refinamento Rietveld em padrões de DRX (obtidos em baixa temperatura) que os compostos $(R,Y)CrO_4$ ($R = Sm, Gd$ e Ho) apresentam uma transição estrutural de uma estrutura centrossimétrica (grupo espacial: $I4_1/amd$) para uma estrutura não centrossimétrica (grupo espacial: $I\bar{4}2d$), induzida por uma distorção no tetraedro de CrO_4 . Essa quebra da centrossimetria pode ser a origem do ordenamento ferroelétrico presente nesses compostos.

Por fim, no trabalho de Mohanty e colaboradores [19] foi estudado a mudança de fase do composto $GdCrO_4$ com estrutura do tipo zircônia (obtido em 600 °C) para o composto $GdCrO_3$ com estrutura do tipo perovskita, quando submetido a um aumento da temperatura de calcinação (1000 °C). Análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) mostram uma estrutura porosa e com uma indistinguibilidade entre os grãos para o composto tratado em 600 °C e amostras com tamanhos de cristalitos na faixa de micrômetros para o composto tratado em 1000 °C. Do ponto de vista magnético, o $GdCrO_4$ ordena ferromagneticamente com $T_C = 24$ K e o $GdCrO_3$ ordena antiferromagneticamente com $T_N = 171$ K.

1.1.2 $TbCrO_4$

O composto $TbCrO_4$ ainda é pouco explorado na literatura e os trabalhos existentes dão ênfase ao estudo da transição estrutural do composto. Por exemplo, nos trabalhos de Puche e Pascual [34,50] foi realizado um estudo de uma transição de uma estrutura do tipo zircônia para *scheelite*, quando o composto $TbCrO_4$ é submetido a uma pressão de 4 GPa e uma temperatura de 550 °C. Ambos mostram um ordenamento antiferromagnético com $T_N = 29$ K para *Scheelite* (confirmado por análises de difração de nêutron e medidas de calor específico) e ferromagnético com $T_C = 22$ K para zircônia. A mudança no comportamento magnético de ambas estruturas é atribuída às alterações nos ângulos de ligação da interação de supertroca Tb-O-Cr. Além disso, também é relatado a presença de uma transição metamagnética¹ em 15 K para o $TbCrO_4$ do tipo *scheelite* com um campo crítico de 2,6 T.

¹ É um efeito que pode ocorrer em alguns materiais AFM. Nesse caso, ocorre uma transição da configuração dos spins AFM para FM com a aplicação de um campo magnético externo crítico [51,52].

1.1.3 DyCrO₄

Alguns trabalhos sobre o DyCrO₄ com estrutura do tipo zircônia relatam a presença de uma anomalia em aproximadamente 7 K em curvas de $\chi(T)$ DC e AC. Essa anomalia está associada a um estado de *spin glass* abaixo dessa temperatura, decorrente de competições das interações AFM e FM presente nesses compostos [13,18,37]. Nos trabalhos de Giri e Long [18,37] são sugeridas duas temperaturas de transição muito próximas, $T_N = 21$ K e $T_C = 23$ K para o composto DyCrO₄. No entanto, análises de difração de nêutrons e medidas de calor específico mostram que esse composto exibe apenas uma única transição ferromagnética em $T_C = 23$ K, de modo que os momentos magnéticos do Cr⁵⁺ e do Dy³⁺ se alinham colinearmente entre si [13,53].

Similarmente ao que foi mostrado no TbCrO₄, também existem estudos da transição da estrutura zircônia para *scheelite* no composto DyCrO₄ [7,23]. No trabalho de Maitra e Ray [7] foi realizado uma análise usando cálculos teóricos da estrutura eletrônica e das propriedades magnéticas do DyCrO₄ para ambas as fases. A partir desses dados, eles estabeleceram um ordenamento ferrimagnético para a fase zircônia e antiferromagnético para a fase de *scheelite*.

Recentemente, Shen e colaboradores [54] publicaram um trabalho no qual foi realizado um estudo de compostos Dy_{1-x}Bi_xCrO₄ ($x = 0; 0,05; 0,1$) com estrutura do tipo *scheelite*. Os resultados mostram que o aumento da inserção do íon não magnético Bi³⁺ acarretou em: expansão nos parâmetros de rede, redução do campo crítico para o qual ocorre a transição metamagnética e redução dos efeitos magnetoelétrico linear e magnetodielétrico. Porém, a inserção de Bi (em até 10%) não acarretou em alteração da temperatura de transição em relação ao composto DyCrO₄ ($T_N = 24$ K).

1.1.4 ErCrO₄

No caso do ErCrO₄ com estrutura do tipo zircônia os trabalhos apresentam uma inconsistência quanto o ordenamento magnético do composto. Por exemplo, para Puche e colaboradores [55], existem interações FM na sub-rede do Cr abaixo de 25 K. Porém, quando a temperatura diminui ($T_N = 15$ K), as interações de supertroca AFM do tipo Er–O–Cr–O–Er tornam-se predominantes. No trabalho de Srinath e colaboradores [20] também foi observado um ordenamento antiferromagnético em $T_N = 16$ K em nanopartículas de ErCrO₄ com tamanhos de 20 nm (estimadas por análises de DRX e microscopia eletrônica de varredura). No entanto, análises de difração de nêutrons em outros trabalhos revelam que existe uma transição ferromagnética em $T_C = 15$ K para o composto ErCrO₄ [2,14,56].

1.1.5 YbCrO₄

Em relação ao composto YbCrO₄, no trabalho de Jimenez e colaboradores [57] foi realizada uma investigação da influência do Cr⁵⁺ nas propriedades magnéticas do YbCrO₄, a qual revela um ordenamento ferrimagnético abaixo de 25 K. Os autores relataram que o Cr⁵⁺ contribui para o aumento da temperatura de ordenamento magnético de $T_N = 93 \text{ mK}$ (YbVO₄) para $T_C = 25 \text{ K}$ (YbCrO₄) e para a polarização dos momentos magnéticos do Yb³⁺ ao longo do plano a - b em $T < T_C$. Já no trabalho de Puche e colaboradores [5] foi realizado um estudo em óxidos de RCrO₄ ($R = \text{Pr, Gd, Tb, Tm e Yb}$), onde também está inserido o YbCrO₄. Todos os compostos apresentam ordenamento antiferromagnético, sendo que para o YbCrO₄ a $T_N = 25 \text{ K}$. Além disso, as curvas de susceptibilidade magnética no modo ZFC em baixo campo ($H < 200 \text{ Oe}$) apresentam o fenômeno de magnetização reversa, que consiste na mudança da magnetização para valores negativos abaixo de uma determinada temperatura. O surgimento desse comportamento pode ser explicado pela interação de uma componente ferromagnética fraca devido a inclinação (*canting*) dos momentos magnéticos dos íons Cr⁵⁺ e Yb³⁺ no estado AFM. Nesse mesmo estudo, também foram observadas transições metamagnéticas em campos magnéticos relativamente fracos, variando de 225 Oe no caso do GdCrO₄ a 1600 Oe para o YbCrO₄.

CAPÍTULO 2

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo serão descritos alguns conceitos fundamentais para o entendimento dos sistemas estudados neste trabalho. Inicialmente, serão detalhadas algumas das propriedades magnéticas gerais, como: paramagnetismo, ferromagnetismo e antiferromagnetismo. Em seguida, será realizada uma revisão sobre as interações magnéticas, o magnetismo presente nos terras raras e metais de transição e por fim uma descrição sobre a frustração magnética.

2.1 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

O estudo dos materiais magnéticos teve início há milhares de anos na Grécia com a descoberta do primeiro mineral magnético conhecido como magnetita (Fe_3O_4). Esse mineral possui a capacidade de atrair fragmentos de ferro e a origem do seu nome está associada ao fato de ser encontrado na região da Magnésia [51]. Com o passar dos anos, o desenvolvimento acelerado da tecnologia tem acarretado em um aumento dos estudos de materiais magnéticos em diversas áreas, já que eles apresentam uma grande variedade de aplicações tecnológicas [9,16,58,59].

As propriedades magnéticas dos materiais estão associadas a estrutura eletrônica dos átomos. Sendo que, o momento magnético que cada átomo possui surge devido o movimento do elétron em torno do núcleo (momento angular orbital (\vec{L})) e o momento eletrônico do *spin* (\vec{S}), também conhecido como momento intrínseco do elétron. A contribuição desses dois momentos (interação *spin*-órbita) dá origem a um momento magnético total ($\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$) [51]. Os materiais que apresentam as camadas eletrônicas completamente preenchidas não apresentam propriedades magnéticas, já que a soma total dos momentos dos elétrons é nula. Portanto, as propriedades magnéticas da matéria surgem dos momentos magnéticos de elétrons que estão em camadas eletrônicas incompletas [51,60]. Do ponto de vista macroscópico, a natureza magnética de um material é dada pelo vetor magnetização \vec{M} , que é representado pela razão entre o somatório dos momentos de dipolo magnético ($\vec{\mu}_i$) e o volume V (deve ser grande o suficiente para que \vec{M} seja uma boa média local) como mostrado na equação 2.1:

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i \quad (2.1)$$

Quando um material magnético é submetido a um campo magnético externo (\vec{H}), é induzido um campo magnético \vec{B} , como mostrado na equação 2.2.

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (2.2)$$

Onde μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo.

Já a resposta magnética do material à aplicação de um campo magnético externo é obtida por meio da susceptibilidade magnética (χ), definida na equação 2.3, para o caso em que a magnetização é induzida na mesma direção do campo magnético aplicado [51,61]:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2.3)$$

A susceptibilidade magnética é uma grandeza que permite caracterizar os materiais magnéticos em diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos [60,62]. Dentre essas propriedades magnéticas, o diamagnetismo está presente em todos os materiais. No entanto, na maioria dos casos o efeito pode ser desprezível por ser um efeito fraco, quando comparado a outros efeitos magnéticos presente no material [62]. Os materiais diamagnéticos possuem camadas eletrônicas totalmente preenchidas, porém se um campo magnético é aplicado sobre um elétron, a expressão semiclássica para a suscetibilidade magnética desses materiais é dada por [63]:

$$\chi = -\frac{n\mu_0 e^2 \langle r^2 \rangle}{6m_e} \quad (2.4)$$

Onde n é o número de elétrons no volume considerado, e é a carga do elétron, m_e é a massa do elétron e $\langle r^2 \rangle$ é o valor quadrático médio do raio da órbita do elétron. Sendo assim, na presença de um campo magnético externo os materiais diamagnéticos apresentam susceptibilidade pequena, negativa ($\chi < 0$) e independente da temperatura [60,61]. A seguir, serão apresentadas características de algumas propriedades magnéticas, como: paramagnetismo, ferromagnetismo e antiferromagnetismo.

2.1.1 Paramagnetismo

As substâncias paramagnéticas (PM) apresentam momentos magnéticos permanentes (camadas eletrônicas semipreenchidas) independentes entre si e não interagentes. Na ausência de um campo magnético aplicado, a agitação térmica faz com que esses momentos apontem em

direções aleatórias, resultando em uma magnetização nula. No entanto, ao aplicar um campo magnético externo, os momentos magnéticos tendem a se alinhar na direção desse campo, resultando em uma magnetização diferente de zero e uma susceptibilidade positiva [61,62,64].

A dependência da susceptibilidade com a temperatura em materiais paramagnéticos é dada por uma relação conhecida como lei de Curie:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.5)$$

Onde C é a constante de Curie e T é a temperatura [51].

A teoria do paramagnetismo pode ser analisada de um ponto de vista clássico ou quântico. Para o primeiro caso, o momento de dipolo magnético de cada átomo ou molécula pode assumir qualquer direção em relação ao campo magnético aplicado. Já no segundo caso, o momento magnético pode assumir apenas direções discretas, devido à quantização espacial do momento angular.

Do ponto de vista clássico, a teoria do paramagnetismo foi elaborada por Langevin em 1905, considerando que a magnetização de materiais paramagnéticos pode ser representada segundo a equação 2.6 [64]:

$$M = n\mu \left(\coth a - \frac{1}{a} \right) \quad (2.6)$$

Onde $n\mu$ é a magnetização de saturação (M_s), ou seja, os momentos magnéticos estão perfeitamente alinhados na mesma direção do campo magnético aplicado e o termo entre parênteses é conhecido como função de Langevin $L(a)$. Sendo assim, a equação 2.6 pode ser reescrita como:

$$\frac{M}{M_s} = \coth a - \frac{1}{a} = L(a) \quad (2.7)$$

Em que $a = \frac{\mu H}{k_B T}$. Para valores pequenos de a ($a \ll 1$) essa função pode ser expandida em uma série de potências:

$$L(a) = \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \frac{2a^5}{945} - \dots \quad (2.8)$$

O comportamento de $L(a)$ em função de a é mostrado na Figura 2.1. Quando a é pequeno, ou seja, em situações de baixos campos ou altas temperaturas, $L(a)$ tende a uma linha

reta com inclinação de $a/3$ e M varia linearmente com H . No entanto, para valores grandes de a , ou seja, para altos campos ou baixas temperaturas, ocorre a saturação da curva.

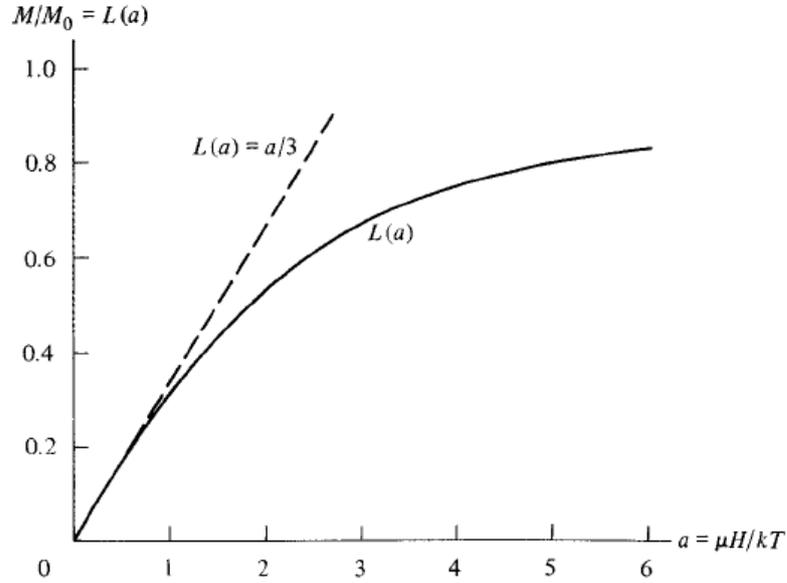


Figura 2.1: Representação da função de Langevin de um material paramagnético, para valores grandes e pequenos de a [51].

Quando a é pequeno, a magnetização M pode ser representada como na equação 2.9:

$$M = \frac{n\mu a}{3} = \frac{n\mu^2 H}{3k_B T} \quad (2.9)$$

A susceptibilidade fica:

$$\chi = \frac{n\mu^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (2.10)$$

Onde a constante de Curie é $C = \frac{n\mu^2}{3k_B T}$ [51].

Do ponto de vista quântico, a magnetização de um material paramagnético pode ser descrita pela equação 2.11 [63,64]:

$$M = Ng_J \mu_B \left[\frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} a\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{a}{2J}\right) \right] \quad (2.11)$$

Onde g_J é conhecido como fator de Landé (equação 2.12), J é o momento angular total, μ_B é o magnéton de Bohr, $a = \frac{g_J \mu_B H}{k_B T}$ e $Ng_J \mu_B = M_s$. Além disso, o termo entre chaves é conhecido como função de Brillouin $B_J(a)$.

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.12)$$

$$B_J(a) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}a\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{a}{2J}\right) \quad (2.13)$$

A equação 2.11 pode ser reescrita como:

$$M = M_S B_J(a) \quad (2.14)$$

Quando $J \rightarrow \infty$ a função de Brillouin é igual a função de Langevin (equação 2.7). No entanto, quando a é pequeno a função de Brillouin pode ser expandida em uma série como na equação 2.15 e a susceptibilidade magnética está de acordo com a lei de Curie como mostrado na equação 2.16:

$$B_J(a) = \frac{J+1}{3J} a - \frac{[(J+1)^2 + J^2](J+1)}{90J^3} a^3 + \dots \quad (2.15)$$

$$\chi = \frac{n\mu_0\mu_{eff}^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (2.16)$$

Onde $C = \frac{n\mu_0\mu_{eff}^2}{3k_B}$ e μ_{eff} é o momento efetivo (momento magnético líquido do átomo) dado pela equação 2.17 [62,64]:

$$\mu_{eff} = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B \quad (2.17)$$

Ou ainda descrito como um número efetivo (n_{eff}) de magnétons de Bohr:

$$\mu_{eff} = n_{eff} \mu_B \quad (2.18)$$

Onde $n_{eff} = g_J \sqrt{J(J+1)}$.

A componente do momento efetivo na direção do campo magnético é dada pela equação 2.19 e a relação entre μ_{eff} e μ_H é apresentada na Figura 2.2 [51]:

$$\mu_H = g_J J \mu_B \quad (2.19)$$

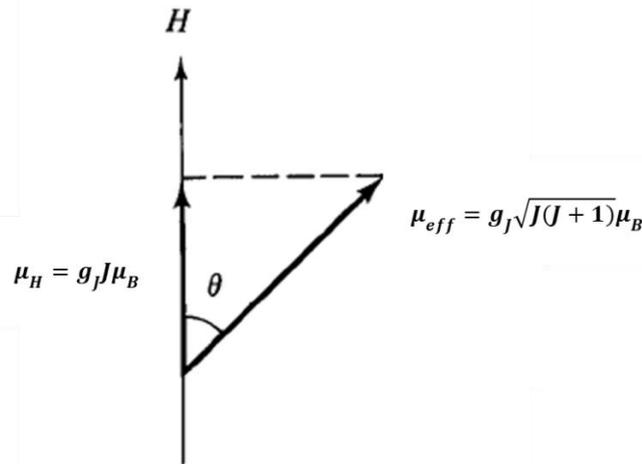


Figura 2.2: Relação entre momento efetivo e sua componente na direção do campo. Adaptada da ref. [51].

2.1.2 Ferromagnetismo

Abaixo de uma temperatura crítica conhecida como temperatura de Curie (T_C), os materiais ferromagnéticos (FM) apresentam uma magnetização espontânea mesmo na ausência de um campo magnético aplicado. Isso se deve ao fato de que as interações entre os momentos de dipolos magnéticos desses materiais são maiores do que a energia térmica do sistema, resultando em um alinhamento dos momentos magnéticos em uma mesma direção e uma susceptibilidade alta e positiva [51,62].

A primeira teoria moderna do ferromagnetismo foi proposta por Pierre Weiss em 1906 [63]. Essa teoria foi baseada no paramagnetismo clássico de Langevin, mas em seguida foi estendida a teoria geral de Brillouin dos momentos magnéticos localizados. Segundo Weiss, cada momento magnético atômico sofre a ação de um campo magnético efetivo conhecido como campo molecular (H_m), criado por momentos magnéticos vizinhos, favorecendo o alinhamento dos momentos na direção do campo. O campo molecular é diretamente proporcional à magnetização (equação 2.20) e é responsável pela magnetização espontânea presente em sistemas ferromagnéticos [60,61].

$$H_m = \gamma M \quad (2.20)$$

Onde γ é a constante de campo molecular. Então, o campo total (H_t) no material é:

$$H_t = H + H_m = H + \gamma M \quad (2.21)$$

O modelo proposto por Weiss do campo molecular não era consistente para explicar as altas temperaturas de transição de alguns materiais ferromagnéticos. Então, por volta de 1928

Heisenberg mostrou por meio da mecânica quântica que o campo molecular está relacionado com a interação de troca entre os momentos magnéticos, que será abordada mais detalhadamente na seção 2.2.

A susceptibilidade magnética na região onde $T > T_C$ (estado paramagnético) é dada por uma expressão conhecida como lei de Curie-Weiss (equação 2.22). Essa equação possui um termo adicional θ (temperatura de Curie-Weiss) em relação a equação de Curie, que considera as interações entre os momentos magnéticos [51,63,65].

$$\chi = \frac{M}{\rho H_t} = \frac{\rho CH}{T - \rho\gamma C} = \frac{C}{T - \theta} \tag{2.22}$$

Onde $\theta = \rho\gamma C$. Quando $\theta > 0$ a interação é ferromagnética e quando $\theta < 0$ a interação é antiferromagnética. Já em $T = \theta$ existe uma divergência na susceptibilidade, que corresponde a temperatura de transição onde o sistema sai de um estado ordenado (FM) para um estado desordenado (PM).

A Figura 2.3 mostra o comportamento da magnetização M e do inverso da susceptibilidade ($1/\chi$) em função da temperatura. Quando $T = 0$, os momentos magnéticos estão alinhados em uma mesma direção e $M = M_s$. Com o aumento da temperatura a energia térmica supera a energia responsável por manter os momentos alinhados e a magnetização é reduzida até zero (em $\theta = T_C$). Acima de T_C , o inverso da susceptibilidade varia linearmente com a temperatura.

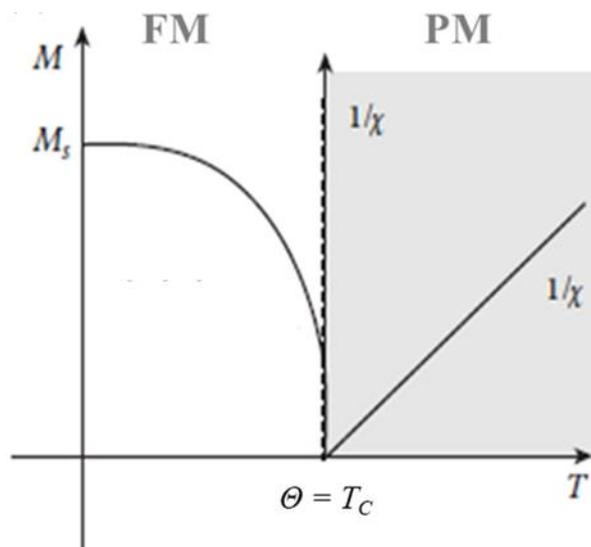


Figura 2.3: Representação da variação da magnetização e do inverso da susceptibilidade ($1/\chi$) em função da temperatura. FM = ferromagnético e PM = paramagnético. Adaptada da ref.[52].

Embora os materiais ferromagnéticos apresentem uma magnetização espontânea mesmo na ausência de um campo magnético aplicado, a sua magnetização total pode ser nula. Segundo Weiss, esses materiais são divididos em pequenas regiões conhecidas como domínios magnéticos, onde a magnetização está saturada em uma determinada direção e no estado desmagnetizado a soma vetorial da magnetização dos diferentes domínios resulta em uma magnetização nula. A região intermediária entre os domínios adjacentes com diferentes direções de magnetização é chamada de parede de domínio ou parede de Bloch e a largura dessa parede é determinada por meio de um equilíbrio entre contribuições energéticas [51,52,64].

A curva de magnetização em função do campo magnético aplicado (M vs H) característica de materiais ferromagnéticos ($T < T_C$) é determinada pelo comportamento dos domínios magnéticos. Essas curvas são conhecidas como ciclo de histerese ou histerese magnética e podem ser representadas como na Figura 2.4. O segmento a é conhecido como curva virgem e corresponde a resposta de um material que inicialmente encontra-se desmagnetizado quando submetido a um campo magnético externo. Aumentando-se o campo magnético, a magnetização aumenta continuamente (devido as rotações dos momentos magnéticos e deslocamentos das paredes de domínios) até que todos os momentos magnéticos estejam alinhados em uma mesma direção, atingindo a magnetização de saturação. Com a diminuição do campo, a magnetização também diminui mas não volta pela curva virgem e quando $H = 0$, ainda existe um valor finito de magnetização, denominado de magnetização remanente (M_r). Aumentando o campo no sentido oposto, a magnetização diminui gradualmente e é completamente anulada quando é aplicado um determinado campo, conhecido como campo coercivo (H_c). Os materiais FM podem ser classificados como duros ou moles e esses podem ser identificados pelo formato do ciclo de histerese. Os materiais magneticamente duros possuem ciclos de histerese largos, já que o campo coercivo é alto e não são fáceis de desmagnetizar. Já os materiais magnéticos moles apresentam uma rápida resposta magnética a campos magnéticos variáveis e possuem ciclos de histerese bem mais estreitos. É importante ressaltar também que quando o sistema encontra-se no estado desordenado, ou seja, $T > T_C$ a M vs H apresenta uma magnetização variando linearmente com o campo magnético aplicado, sem a presença de M_r e H_c [61].

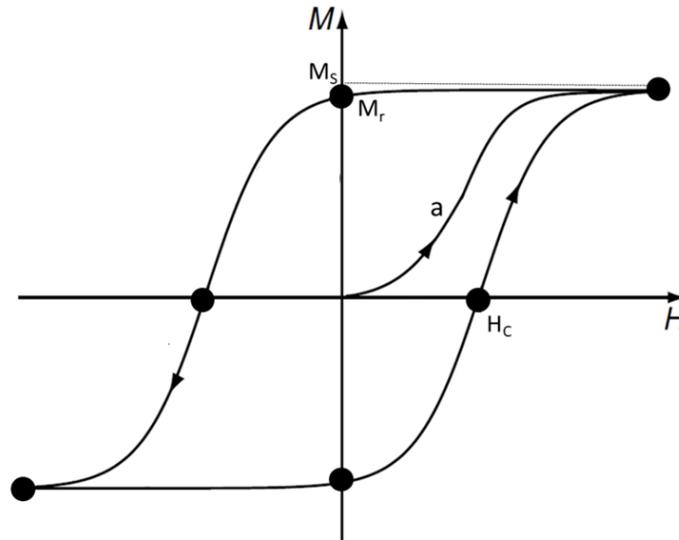


Figura 2.4: Representação de uma curva de histerese característica de um material FM. Adaptada da ref. [63].

2.1.3 Antiferromagnetismo

A teoria do antiferromagnetismo (AFM) foi desenvolvida por Néel em 1932, utilizando a teoria do campo molecular de Weiss. No entanto, a primeira imagem da estrutura magnética de materiais antiferromagnéticos só foi obtida em 1949, por meio de experimentos de difração de nêutrons [51,64].

Em um material AFM a interação de troca entre os momentos magnéticos vizinhos é negativa, resultando em um alinhamento antiparalelo entre os momentos magnéticos adjacentes e uma magnetização líquida nula. Sendo que, abaixo de uma temperatura crítica conhecida como temperatura de Néel (T_N) o material é AFM e acima ($T > T_N$) é PM e obedece a lei de Curie-Weiss (equação 2.22).

A Figura 2.5 mostra duas sub-redes interpenetrantes A e B de íons magnéticos idênticos. Os momentos de dipolos magnéticos de cada sub-rede estão magnetizados espontaneamente (pelo campo molecular da outra sub-rede) sem campo aplicado e de forma antiparalela, fazendo com que não apresente magnetização espontânea líquida [63]. Para um material AFM o valor de θ é negativo, sugerindo a existência de um campo molecular também negativo. Sendo assim, considerando que a única interação possível nas sub-redes mostradas na Figura 2.5 é entre os vizinhos mais próximos AB, o campo molecular $H_{m,A}$ atuando na sub-rede A é proporcional e na direção oposta à magnetização da sub-rede B. De forma similar, o campo molecular $H_{m,B}$ atuando na sub-rede B é proporcional e na direção oposta à magnetização da sub-rede A. Portanto, as equações que representam $H_{m,A}$ e $H_{m,B}$ são $H_{m,A} = -\gamma M_B$ e $H_{m,B} = -\gamma M_A$, respectivamente. Na teoria de Weiss, $T_N = \theta$, mas na prática foi observado que θ é um

pouco maior do que T_N . Essa inconsistência vem do resultado de interações de vizinhos próximos que não foram incluídas por Weiss.

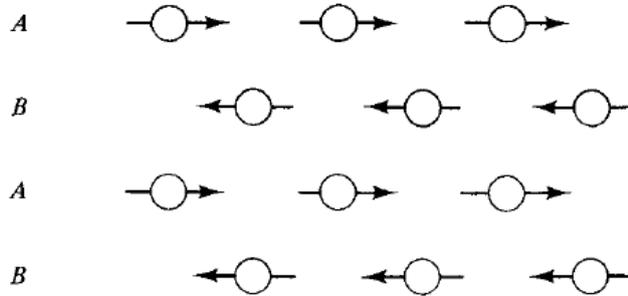


Figura 2.5: Representação dos momentos magnéticos de um material antiferromagnético com sub-redes interpenetrantes A e B de íons magnéticos idênticos [51].

As substâncias antiferromagnéticas apresentam uma susceptibilidade pequena, positiva e que varia de uma maneira peculiar com a temperatura como mostrado na Figura 2.6. A susceptibilidade cresce com o aumento da temperatura e atinge o valor máximo em T_N . No entanto, acima dessa temperatura a mesma obedece a lei de Curie-Weiss, pois a energia térmica do sistema é maior do que a energia que mantém os momento alinhados (energia de troca). Acima de T_N , o inverso da susceptibilidade apresenta um comportamento semelhante ao de um material ferromagnético, porém a extrapolação da curva coincide com um valor negativo de θ [51,52,62,64].

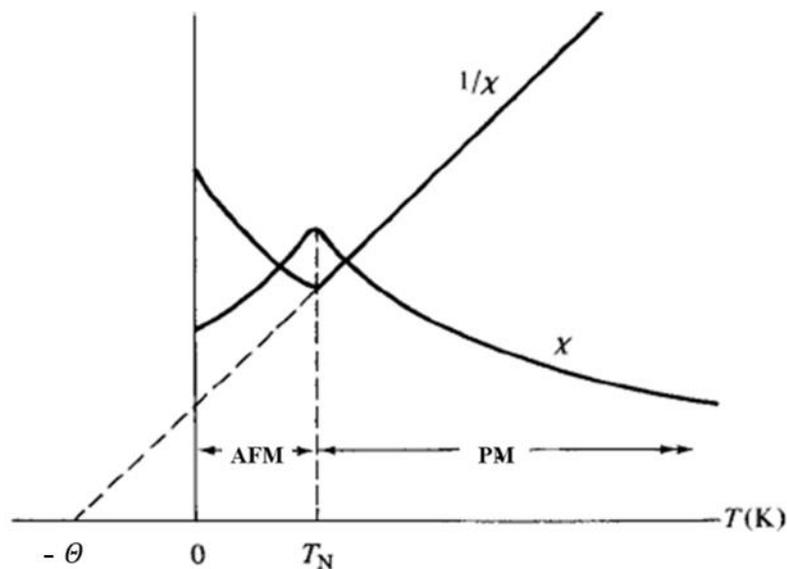


Figura 2.6: Representação da susceptibilidade (χ) e do inverso da susceptibilidade ($1/\chi$) em função da temperatura para um material antiferromagnético. Adaptada da ref. [51].

Nos materiais antiferromagnéticos existem diferentes formas de alinhamento antiparalelo dos momentos magnéticos na sub-rede, mantendo a magnetização nula. Essa

particularidade faz com que existam diferentes tipos de antiferromagnetismo, sendo os mais comuns os tipos A, C e G, como mostrado na Figura 2.7. As diferentes formas de alinhamento dos momentos magnéticos também dependem do tipo de rede cristalina que eles estão arranjos [62].

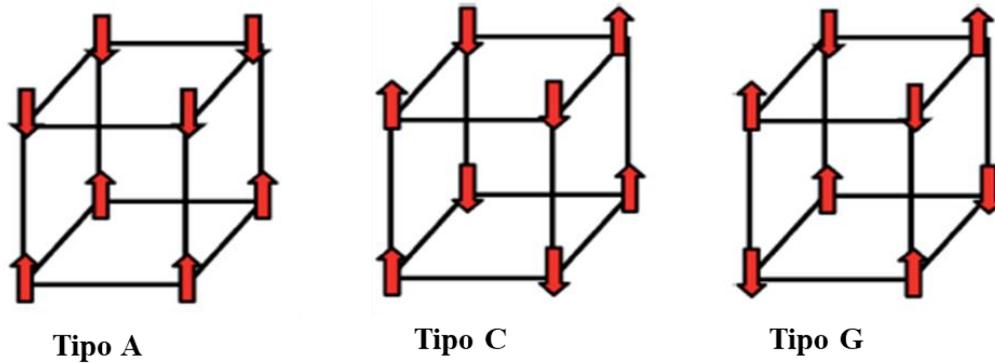


Figura 2.7: Representação dos diferentes tipos de antiferromagnetismo A, C e G para uma estrutura cristalina cúbica. Adaptada da ref. [66].

Alguns materiais antiferromagnéticos com anisotropia magnetocristalina² muito forte podem apresentar alguns efeitos interessantes como por exemplo, o metamagnetismo. Para entender esse efeito considere um material com uma forte anisotropia e que possui uma configuração de sub-redes A e B como na Figura 2.5. Ao aplicar um campo magnético externo (H) paralelo a sub-rede A, a magnetização inicialmente será muito pequena. Porém, para um valor alto e crítico de H (conhecido como campo crítico), os *spins* antiparalelos mudarão para a direção do campo aplicado e o material atingirá a saturação, se comportando como se fosse um ferromagnético. Portanto, ocorrerá uma transição abrupta de uma configuração AFM para FM, ocasionada apenas pelo aumento do campo magnético externo em uma temperatura constante [51,52].

2.2 INTERAÇÕES MAGNÉTICAS

As interações dipolares e de troca são importantes para o ordenamento magnético dos materiais. No entanto, a energia entre dois dipolos magnéticos $\vec{\mu}_1$ e $\vec{\mu}_2$ separados por uma distância r (equação 2.23) mostra que a interação dipolar é insuficiente para o ordenamento magnético de longo alcance da maioria dos materiais magnéticos [62].

² Preferência dos momentos magnéticos se alinharem em uma determinada direção cristalográfica (conhecida como eixo fácil), sendo a anisotropia magnetocristalina resultado do acoplamento *spin*-órbita. Também existem outros tipos de anisotropia, por exemplo, a anisotropia de forma (eixo de fácil magnetização depende da forma dos materiais), anisotropia de superfície (quebra de simetria na superfície de materiais com tamanhos reduzidos), *etc* [51,65,67].

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left[\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - \frac{3}{r^2} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}) \right] \quad (2.23)$$

Em geral, a interação de troca é a responsável pelo ordenamento magnético de longo alcance dos materiais. Essa interação possui origem eletrostática, resulta do princípio de indistinguibilidade dos elétrons e é uma consequência do princípio de exclusão de Pauli³ [51,60]. Considerando um modelo simples com dois elétrons indistinguíveis que possuem coordenadas espaciais r_1 e r_2 e encontram-se nos estados $\psi_a(\vec{r}_1)$ e $\psi_b(\vec{r}_2)$, respectivamente. A troca das coordenadas quânticas dos elétrons gera uma diferença de energia entre os estados singlete (a função de onda do elétron possui a parte espacial simétrica e a parte de *spin* antissimétrica, $S = 0$) e tripleto (parte espacial antissimétrica e parte de *spin* simétrica, $S = 1$) e a energia ou integral de troca é descrita como na equação 2.24:

$$J = \frac{E_S - E_T}{2} = \int \psi_a^*(\vec{r}_1) \psi_b^*(\vec{r}_2) \hat{H} \psi_a(\vec{r}_2) \psi_b(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.24)$$

Onde E_S e E_T correspondem as energias dos estados singletos e tripletos, respectivamente. O termo \hat{H} é conhecido como equação de Heisenberg e pode ser representado como na equação 2.25. Quando $J > 0$, o estado tripleto é favorecido energeticamente ($E_S > E_T$), acarretando em um acoplamento ferromagnético. No entanto, quando $J < 0$, o estado singlete é favorecido ($E_S < E_T$), acarretando em um acoplamento antiferromagnético [51,62,63].

$$\hat{H} = -2 \sum_{i>j} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \quad (2.25)$$

A interação de troca entre elétrons de átomos vizinhos pode ocorrer de forma direta ou indireta. No primeiro caso, não é necessário a presença de íons intermediários e ocorre uma superposição direta entre os orbitais, entretanto essa interação não é eficaz em vários materiais magnéticos. Já no segundo caso, a interação de troca necessita da presença de íons intermediários e é subdividida em interação de supertroca, dupla troca e RKKY (vem dos nomes Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida e está presente em metais).

A interação de supertroca é uma interação de troca indireta entre íons magnéticos mediados por íons não magnéticos e é muito importante no ordenamento magnético de longo alcance de óxidos de metais de transição (orbitais d). Nesse caso, o íon mediador é o oxigênio (orbital $2p$) e a interação entre os orbitais $3d$ envolve a transferência simultânea de dois elétrons

³Afirma que cada nível de energia em um átomo pode conter no máximo dois elétrons e eles devem ter *spins* opostos [51].

e a formação de um estado excitado. Nessa interação, a integral de troca é dividida em duas partes: a primeira é composta por um termo de potencial de troca que representa a repulsão Coulombiana entre os elétrons e favorece um estado fundamental ferromagnético e a segunda é um termo de troca relacionado com a energia cinética dos elétrons que favorece um estado fundamental antiferromagnético (termo dominante) [62,63]. Os sinais e a magnitude de troca dependem da hibridização dos orbitais, dos ângulos de ligação (geralmente admitem angulações $\approx 180^\circ$ e 90°) entre os orbitais e do nível de ocupação dos orbitais eletrônicos. Esses mecanismos são estabelecidos por regras empíricas de Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA) que são descritas abaixo [68–70]:

- i) A superposição entre orbitais semipreenchidos que formam um ângulo de 180° são relativamente fortes e acarreta em um acoplamento antiferromagnético;
- ii) A superposição entre orbitais ocupados e vazios que formam um ângulo de 180° são relativamente fracas e acarreta em um acoplamento ferromagnético;
- iii) A superposição entre orbitais que formam um ângulo de 90° são fracas e acarreta em um acoplamento ferromagnético.

Já a interação de dupla troca está presente em materiais que possuem íons magnéticos de mesma espécie com valência mista. Essa interação foi proposta pela primeira vez por Zener [71] para explicar as propriedades magnéticas de manganitas com estrutura perovskita, como por exemplo, $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$. Nesse caso, o composto possui íons Mn^{4+} (d^3) e Mn^{3+} (d^4) em sítios octaédricos, de modo que o elétron extra do Mn^{3+} pode saltar de um íon para outro através dos orbitais p do oxigênio. O mecanismo de dupla troca dá origem a um acoplamento ferromagnético, onde o elétron só pode saltar de um sítio vizinho para outro se tiver uma vacância de mesmo *spin* [62,63,72].

2.3 MAGNETISMO EM TERRAS RARAS E METAIS DE TRANSIÇÃO

A série dos terras raras R é formada por 17 elementos da tabela periódica, os lantanídeos (La – Lu), Sc e Y^4 como destacado em amarelo na Figura 2.8. Esses elementos podem ser divididos quanto ao seu peso atômico, ou seja, os terras raras “leves” (La – Eu) e os “pesados” (Gd – Lu) e geralmente possuem o estado de oxidação trivalente (R^{3+}) mais estável, mas também existem alguns elementos bivalente (R^{2+}) e tetravalente (R^{4+}) [51,63].

⁴ O Sc e o Y são considerados terras raras por apresentarem uma estrutura eletrônica similar aos lantanídeos [75].

The figure shows a periodic table with two specific regions highlighted. The transition metals (Metals de Transição) are highlighted in red, covering groups 3 through 10. The rare earth elements (Lantanídeos) are highlighted in yellow, including the lanthanide and actinide series. A key indicates the symbols for Element Name, Atomic number, and Atomic weight (mean relative mass). The table also includes a '3d' label for the transition metal block and a '*' label for the lanthanide and actinide series.

Figura 2.8: Tabela periódica evidenciando os elementos terras raras (destacado em amarelo) e metais de transição (destacado em vermelho). Adaptada da ref. [73].

Como já comentado, os elétrons responsáveis pelas propriedades magnéticas da matéria são os que estão em camadas parcialmente preenchidas. No caso dos terras raras essa camada semipreenchida é a $4f$ (exceto para o La^{3+} , Lu^{3+} , Sc^{3+} e Y^{3+} que possuem a camada $4f$ vazia). Ela se encontra mais internamente no átomo (próxima ao núcleo), tornando-se pouco estendida no espaço e parcialmente blindada pelas camadas $5s$ e $5p$ [52,63]. Essas particularidades fazem com que a camada $4f$ possua elétrons altamente localizados e apresente uma baixa probabilidade de superposição direta das funções de onda (o ordenamento magnético ocorre por mecanismos de interação de troca indireta), fazendo com que os elétrons se comportem de forma similar a íons livres e os efeitos do campo elétrico cristalino (*Crystalline Electric Field* - CEF)⁵ sejam pequenos, mas não desprezados. Para um íon livre, os níveis eletrônicos levam em consideração, em ordem decrescente, a interação Coulombiana entre os elétrons e entre os elétrons e o núcleo e a interação *spin*-órbita. Sendo assim, para os terras raras a interação *spin*-órbita é mais forte do que a interação de campo cristalino e o estado fundamental é determinado obedecendo as regras de Hund. Essas regras são utilizadas para determinar a distribuição dos elétrons, definindo a configuração mais estável do átomo em seu estado fundamental e são descritas como [52,62,63,74]:

⁵ Quando um íon está em um entorno cristalino, ele sente o efeito do campo elétrico gerado pelos íons vizinhos que modifica a sua densidade eletrônica. Sendo que o tamanho e a natureza do efeito do CEF possuem uma grande dependência da simetria local do ambiente cristalino em que o íon se encontra (quanto mais baixa a simetria cristalina, maior é o efeito do CEF). As fortes anisotropias observadas em algumas curvas de magnetização podem ser atribuídas a efeitos de CEF [62].

- i) Maximizando o número quântico total de *spin* S , respeitando o princípio de exclusão de Pauli;
- ii) Maximizando o momento angular orbital L , consistente com (i) e o princípio de exclusão de Pauli;
- iii) O momento angular total J de um átomo assume valores de $|L - S|$ a $|L + S|$, de modo que:

$J = |L - S|$ se a camada está menos da metade preenchida

$J = |L + S|$ se a camada está mais da metade preenchida

Quando exatamente metade da camada está preenchida (por exemplo, no caso do íon Gd^{3+} temos $4f^7$), $L = 0$ e $J = S$.

Na Tabela 2.1 são apresentados os valores de S , L e J para o estado fundamental, os fatores g_J de Landé e o momento efetivo teórico (utilizando a equação 2.17) para os íons de terra rara, considerando as regras de Hund juntamente com os valores do raio iônico (considerando as geometrias com número de coordenação 8).

Tabela 2.1: Valores do raio iônico, momento angular de *spin*, momento angular orbital, momento angular total, fator g_J de Landé e momento efetivo teórico para os íons de terra rara 3+. Tabela adaptada das Ref. [62,63,73].

íon	r (Å)	camada	S	L	J	g_J	μ_{eff}^{teo} (μ_B)
Ce^{3+}	1,283	$4f^1$	1/2	3	5/2	6/7	2,54
Pr^{3+}	1,266	$4f^2$	1	5	4	4/5	3,58
Nd^{3+}	1,249	$4f^3$	3/2	6	9/2	8/11	3,62
Pm^{3+}	1,233	$4f^4$	2	6	4	3/5	2,68
Sm^{3+}	1,219	$4f^5$	5/2	5	5/2	2/7	0,85
Eu^{3+}	1,206	$4f^6$	3	3	0	0	0,00
Gd^{3+}	1,193	$4f^7$	7/2	0	7/2	2	7,94
Tb^{3+}	1,180	$4f^8$	3	3	6	3/2	9,72
Dy^{3+}	1,167	$4f^9$	5/2	5	15/2	4/3	10,63
Ho^{3+}	1,155	$4f^{10}$	2	6	8	5/4	10,60
Er^{3+}	1,144	$4f^{11}$	3/2	6	15/2	6/5	9,59
Tm^{3+}	1,134	$4f^{12}$	1	5	6	7/6	7,57
Yb^{3+}	1,125	$4f^{13}$	1/2	3	7/2	8/7	4,53

Os metais de transição são formados por elementos com átomos que possuem o subnível d incompleto (camada $3d$, $4d$, $5d$ ou $6d$), podem adotar diferentes estados de oxidação (sendo os estados $2+$ e $3+$ os mais estáveis) e são representados pelo bloco B (grupo 3 ao 12) da tabela periódica, destacado em vermelho na Figura 2.8 [75].

Para os elétrons da camada $3d$, as funções de onda se estendem no espaço e são muito afetadas pelo intenso campo elétrico dos íons vizinhos, fazendo com que as interações de campo cristalino sejam mais fortes do que a interação *spin*-órbita e a terceira regra de Hund não seja válida, pois a mesma considera que o próximo termo de maior energia após a interação Coulombiana é a interação *spin*-órbita. O forte efeito do CEF nos metais de transição acarreta em um congelamento do momento angular orbital (*quenching* do momento angular orbital), de modo que para os íons $3d$ exista apenas contribuição de *spin* ($L = 0$, $J = S$ e $g_J = 2$) [52,62].

2.4 FRUSTRAÇÃO MAGNÉTICA

A frustração pode estar presente em diversos materiais da natureza como, por exemplo, nos dobramentos de proteínas, em líquidos e cristais moleculares, em sistemas magnéticos, dentre outros. O conceito de frustração foi utilizado e quantificado de forma clara pela primeira vez na descrição do *spin glass* (vidros de *spin*)⁶ [76,77]. Na maioria dos sistemas de sólidos magnéticos, a frustração pode se manifestar devido a uma forte competição entre diferentes interações magnéticas, que tendem a minimizar a energia entre os primeiros *spins* vizinhos e/ou devido a própria simetria cristalina do material, nesse caso conhecida como frustração geométrica [78,79].

A Figura 2.9 mostra a diferença entre uma representação de um material AFM geometricamente não frustrado (*spins* arranjados nos vértices de uma rede quadrada) e outro geometricamente frustrado (*spins* arranjados nos vértices de uma rede triangular). Na Figura 2.9a, todos os *spins* satisfazem simultaneamente o alinhamento antiparalelo com os seus primeiros vizinhos. Já na Figura 2.9b as interações AFM entre os pares de *spins* não podem ser satisfeitas simultaneamente, pois um primeiro vizinho alinha para cima (*up*) e o outro alinha para baixo (*down*), e com essa competição, o terceiro *spin* que está no vértice 3 fica numa configuração instável sem saber para onde apontar, fazendo com que exista mais de um arranjo para o mesmo estado (estados degenerados) e não minimize sua energia total (estado macroscópico) [80–82]. Além disso, um sistema frustrado apresenta metaestabilidade, efeitos de histerese e relaxamento dependente do tempo [62].

⁶ Estado caracterizado pelo congelamento aleatório dos momentos magnéticos abaixo de uma temperatura de congelamento T_f (*freezing temperature*).

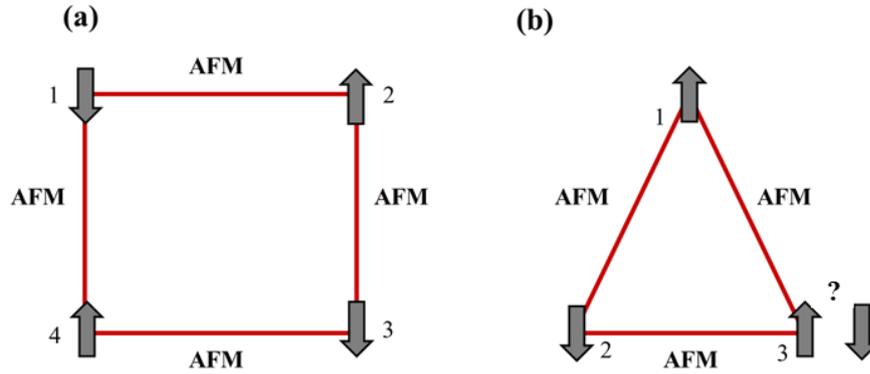


Figura 2.9: Representação da configuração antiferromagnética entre os primeiros *spins* vizinhos para uma: (a) rede quadrada não frustrada e (b) rede triangular geometricamente frustrada.

Do ponto de vista experimental, uma forma de identificar um sistema frustrado a partir de medidas de $\chi(T)$ é avaliando a sua inversa em função da temperatura (χ^{-1} vs T). As Figuras 2.10a e b mostram as curvas χ^{-1} vs T para um material AFM não frustrado e para um material AFM frustrado, respectivamente. Podemos verificar que para um material sem frustração $\theta \approx T_N$, enquanto que para um material com frustração existe uma grande diferença nos valores de θ e T_N . Sendo assim, a quantificação da frustração de um sistema magnético pode ser realizada a partir de um parâmetro f conhecido como parâmetro de frustração. Esse parâmetro é definido como a razão entre a temperatura de Curie-Weiss, θ , e a temperatura de transição magnética, T_N como representado na equação 2.26.

$$f = \frac{|\theta|}{T_N} \tag{2.26}$$

Quando $f > 1$ temos um sistema frustrado e quanto maior esse valor, maior é a frustração do sistema [77,78,82].

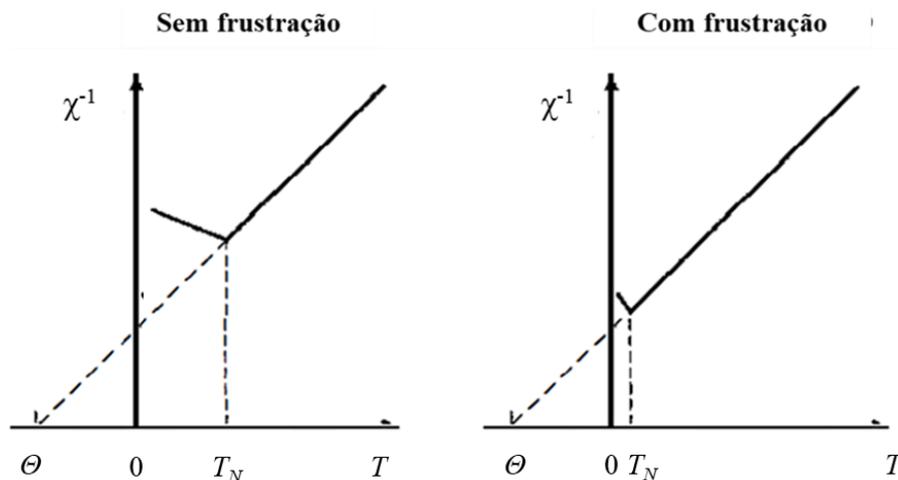


Figura 2.10: Representação do inverso da susceptibilidade em função da temperatura para: (a) sistema sem frustração e (b) sistema com frustração magnética. Adaptada da Ref. [82].

CAPÍTULO 3

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Nesse capítulo será apresentado o processo de síntese das amostras e as técnicas de caracterização utilizadas para obtenção dos resultados. Inicialmente, para cada seção será realizada uma abordagem com embasamentos mais teóricos e em seguida serão detalhados o método para a obtenção das amostras, as técnicas de caracterização e os equipamentos utilizados juntamente com as condições de medidas.

3.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Dentre os métodos químicos mais utilizados na preparação de vanadatos e cromatos de terras raras estão o método de reação do estado sólido [13,14,18], síntese hidrotérmica [9,20,21] e coprecipitação [6,22]. O método de coprecipitação é bastante simples, de fácil reprodução, apresenta baixo custo e permite uma boa homogeneidade da solução. Esse método consiste na precipitação de íons metálicos em um meio aquoso, geralmente em temperatura ambiente. Para formação do precipitado é necessária uma supersaturação da solução, que pode ser obtida com evaporação do solvente ou pela adição de agentes modificadores de pH⁷, este último utilizado para produção das amostras deste trabalho. Essa supersaturação é extremamente importante nos processos de nucleação, crescimento de partículas (ocorre com aglomeração e/ou coalescência) e na estrutura dos precipitados [83,84]. Além disso, o controle de tamanho, forma e composição dos precipitados pode depender do tipo de sais utilizados, controle do pH, razão molar dos íons, atmosfera e temperatura da síntese [83,85].

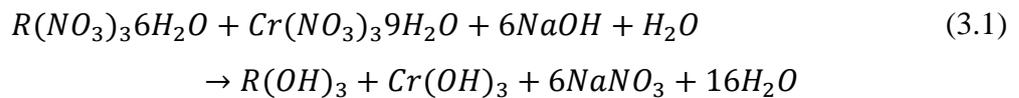
O procedimento para síntese das amostras policristalinas obtidas neste trabalho foi de forma similar ao realizado na ref. [84]. Para tal, foram utilizados sais de partida da Sigma-Aldrich, sendo eles: $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99,9%), $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (99,9%), $Dy(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ (99,9%), $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (99,9%), $YbCl_3$ (99,9%), $CrN_3O_9 \cdot 9H_2O$ (99%), VCl_3 (97%) e $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99,8%). Os termos entre parênteses representam a pureza de cada sal.

A síntese das amostras consistiu na dissolução dos sais de partida em 20 ml de água destilada à temperatura e pressão ambiente. A solução foi mantida em constante agitação e em seguida, foi adicionado lentamente o *NaOH* (concentração de 0,05 g/ml) para controlar o ponto de hidrólise (pH = 12). A mistura resultante foi centrifugada (utilizando uma centrífuga com velocidade de 3500 rpm durante 10 minutos) e lavada por quatro vezes com água destilada

⁷ Geralmente é utilizado uma solução base, hidróxido de sódio (*NaOH*) ou hidróxido de amônia (*NH₄OH*).

para remoção do NaNO_3 . Em seguida, os precipitados foram levados à estufa e passaram por um processo de secagem em $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante três dias. Por fim, a amostra foi macerada e foi obtido o precursor em pó, que passou por um tratamento térmico em $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 horas. É importante ressaltar que nas amostras dopadas com diferentes concentrações de vanádio e ítrio foram utilizadas quantidade estequiométricas nominais dos sais e o processo de síntese das amostras puras e dopadas é apresentado detalhadamente no fluxograma da Figura 3.1.

A reação química para o processo de obtenção dos compostos RCrO_4 é apresentada na equação 3.1:



As séries de amostras foram denominadas como $\text{RV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$ e $\text{R}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_4$ ($R = \text{Gd, Tb, Dy, Er e Yb}$). Sendo que $x > 0$ corresponde as concentrações nominais que foram incorporadas no sítio do Cr ou do R. Todas as amostras foram preparadas no Laboratório de Materiais e Magnetismo da Universidade Federal de Sergipe (UFS) - Campus Prof. Alberto Carvalho.

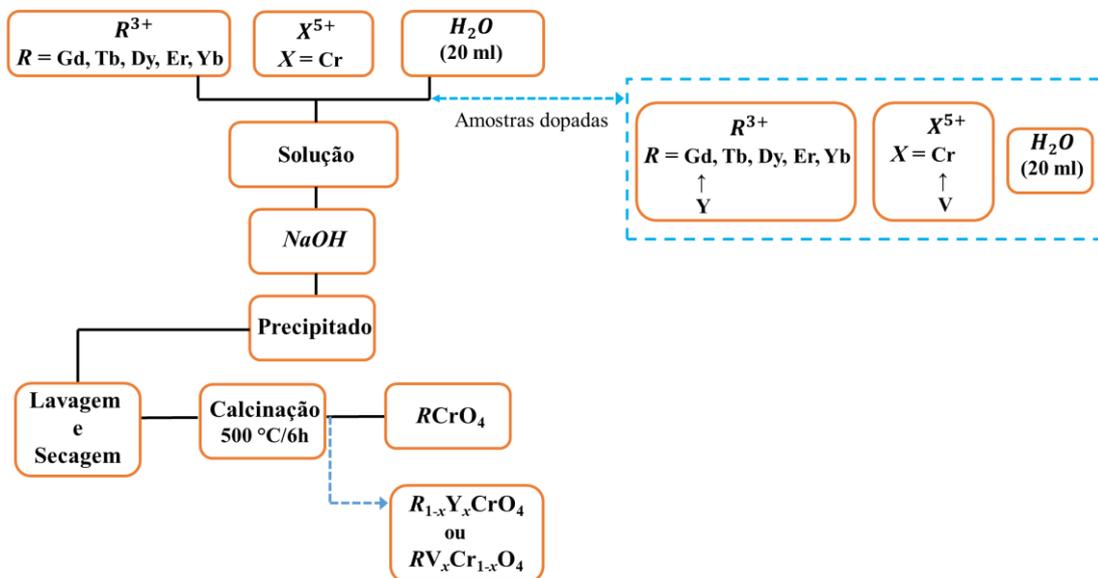


Figura 3.1: Fluxograma do processo de obtenção das amostras sintetizadas por coprecipitação. O destaque em azul representa a síntese das amostras dopadas.

3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Os raios X são ondas eletromagnéticas com comprimentos de onda de $\sim 0,1$ a 100 \AA . Em uma fonte convencional, os raios X são gerados a partir da colisão de elétrons provenientes de um cátodo com um alvo de metal (ânodo). Alguns dos elétrons desaceleram (perdem energia cinética) e dão origem a espectros contínuos (*Bremsstrahlung*), enquanto que os elétrons mais

energéticos colidem e removem elétrons das camadas mais internas dos átomos que compõe o ânodo. Nesse processo, a vacância gerada na camada eletrônica é preenchida por elétrons de camadas mais externas, liberando fótons de raios X com energia correspondente à diferença entre as duas camadas eletrônicas, os quais chamamos de raios X característicos [86,87].

Em 1912, Max Von Laue descobriu que um cristal poderia servir como uma rede de difração para os raios X, já que um sólido cristalino apresenta distâncias interplanares da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios X, ou seja, de alguns angstroms [87]. Um cristal nada mais é do que um sólido composto por átomos, íons ou moléculas arranjadas periodicamente no espaço em três dimensões (3D), com ordem de longo alcance e caráter anisotrópico. Os materiais cristalinos podem ser classificados como monocristal (um único cristalito que pode ser orientado em determinada direção) ou policristal (vários cristalitos distribuídos aleatoriamente) [86].

Os físicos W. H. Bragg e W. L. Bragg, desenvolveram uma relação matemática para expressar as condições necessárias para ocorrência da difração de raios X (DRX) em cristais. Essa relação pode ser deduzida a partir da Figura 3.2, que é representada por planos cristalográficos, A e B, igualmente espaçados e identificados por uma distância interplanar, d_{hkl} , onde (hkl) são os índices de Miller. Na figura, os feixes de raios X estão incidindo nesses planos com um ângulo θ e produzindo feixes refletidos com o mesmo ângulo. Considerando dois planos adjacentes a diferença de caminho entre os feixes incidentes e refletidos é descrita por $\Delta = 2d_{hkl} \sin\theta$. Para que ocorra interferência construtiva (condição necessária para formação dos picos de difração, segundo Bragg) essa diferença deve ser igual a um múltiplo inteiro de comprimento de onda ($n\lambda$) como representado na lei de Bragg descrita na equação 3.2 [86,88]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (3.2)$$

Onde n é um número inteiro (associado a ordem de reflexão), λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d_{hkl} é a distância entre os planos cristalinos e θ é o ângulo de Bragg.

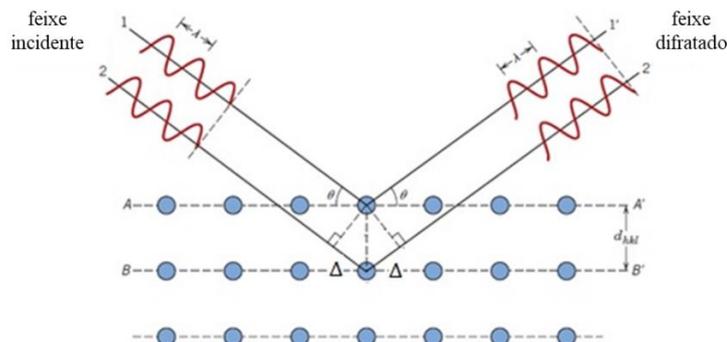


Figura 3.2: Ilustração geométrica da Lei de Bragg. Adaptada da ref. [88].

A difração de raios X é uma técnica bastante utilizada na caracterização estrutural de materiais em inúmeras áreas, como física, química, engenharia de materiais, *etc.* Essa técnica pode ser utilizada para obter informações estruturais sobre as fases cristalinas dos materiais. Essas informações são obtidas a partir de um gráfico, geralmente representado pelas intensidades difratadas em função do ângulo de Bragg 2θ ou da distância interplanar, conhecido como padrão de difração de raios X.

Além da posição angular, os picos representados nos padrões de DRX possuem mais duas informações importantes para as análises dos materiais, são elas a intensidade e o perfil (ou formato) do pico. As posições dos picos, dependem de fatores como: parâmetros de rede (a, b, c que indicam o comprimento dos eixos e α, β, γ que são ângulos interaxiais), comprimento de onda da radiação incidente, fator de temperatura e alinhamento da amostra. A intensidade do pico depende das posições atômicas (x, y, z), orientação preferencial (se tiver), dos fatores de polarização, multiplicidade, Lorentz, absorção, temperatura e principalmente do fator de estrutura. Já a forma do pico é representada por uma função perfil e está relacionada com a desordem, defeitos, tamanho do cristalito, radiação utilizada e configuração do equipamento [86,87].

Todas as medidas de DRX foram realizadas em um difratômetro *Empyrean* da *PANalytical*, com geometria Bragg-Brentano (a amostra permanece fixa enquanto o detector e a fonte de raios X giram de forma sincronizada) e radiação CuK_{α} ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), pertencente ao Departamento de Física da UFS - Campus Professor Alberto Carvalho. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente, em um intervalo angular de 20° - 80° , no modo contínuo com um passo de $0,013^{\circ}$ e com um tempo de aquisição total de 32 min. Para o processo de identificação das fases cristalinas, foi utilizado o *software X'Pert HighScore* versão 1.0, no qual foi realizada uma comparação do padrão experimental com um padrão pertencente ao banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

3.2.2 Refinamento Rietveld

O método de refinamento Rietveld criado por Hugo Rietveld é muito aplicado na simulação de padrões de difração de raios X em pó ou em difração de nêutrons. Trata-se de um procedimento que utiliza o método de mínimos quadrados para estimar um ajuste teórico (ou calculado) do padrão de difração (experimental), podendo extrair algumas informações estruturais do material em estudo (quantificação de fases cristalinas, parâmetros de rede, parâmetro térmico, largura à meia altura (FWHM), posições atômicas, fator de ocupação, *etc.*). Os parâmetros devem ser refinados até que se obtenha um bom ajuste entre o padrão

experimental e o calculado e minimize ao máximo o valor do resíduo, S_y descrito na equação 3.3 [89,90]:

$$S_y = \sum_{i=1}^n w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (3.3)$$

Onde $w_i = 1/y_i$ é o peso atribuído a cada intensidade, y_i é a intensidade observada e y_{ci} a intensidade calculada no i -ésimo ponto.

A intensidade calculada em cada ponto é determinada pelo somatório das contribuições de todas as reflexões de Bragg dos vizinhos mais próximos e da radiação de fundo (*background*) como mostrado na equação 3.4 [91]:

$$Y_{ci} = S \sum_k p_k L_k |F_k|^2 G(2\theta_i - 2\theta_k) P_k + y_{ib} \quad (3.4)$$

Onde S é o fator de escala, p_k é a função de orientação preferencial, L_k é a função de polarização e Lorentz, F_k é o fator de estrutura da k -ésima reflexão de Bragg, G é a função perfil de reflexão, θ_k é o ângulo de Bragg da k -ésima reflexão, e y_{ib} é a intensidade do *background* do i -ésimo ponto.

O fator de estrutura (equação 3.5) está relacionado com a estrutura cristalina (natureza dos átomos, posições atômicas x , y e z e índices de Miller h , k e l) do material e é o fator predominante na intensidade do pico [86].

$$F_k = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp(-M_j) \quad (3.5)$$

Onde N_j é o fator de multiplicidade de ocupação no sítio, M_j é um fator associado aos efeitos térmicos e f_j é o fator de espalhamento atômico que descreve a interação da onda incidente com um determinado átomo como uma função de $\sin\theta / \lambda$.

A função perfil (mostrada na equação 3.3) pode ser representada por funções de Gauss, Lorentz ou Pseudo-Voigt. Esta última é descrita por uma combinação das duas primeiras e é muito utilizada em amostras que apresentam picos assimétricos. As funções de Gauss, Lorentz e Pseudo-Voigt são descritas nas equações 3.6, 3.7 e 3.8, respectivamente.

$$G = \frac{\sqrt{C_0}}{H_k \sqrt{\pi}} \exp \left[\frac{C_0 (2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right] \quad (3.6)$$

$$L = \frac{\sqrt{C_1}}{H_k \pi} \exp \left[1 + \frac{C_1 (2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right]^{-1} \quad (3.7)$$

$$PV = nL + (1 - n)G \quad (3.8)$$

Sendo que o parâmetro n , pode ser refinado como uma função linear de 2θ em que as variáveis refináveis são $n = NA + NB * (2\theta)$ e H_k é a largura à meia altura descrita na equação 3.9 [89]:

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta_k + V \tan \theta_k + W \quad (3.9)$$

Onde U , V e W são parâmetros da largura à meia altura ajustados durante o refinamento.

Para avaliar a qualidade do refinamento, existem alguns parâmetros que são chamados de fatores de confiança no refinamento (R 's), como, por exemplo, o R ponderado (R_{wp}) e o R esperado (R_{exp}). O R_{wp} é o mais importante, pois é o que melhor reflete o progresso do refinamento. Sendo assim, R_{wp} e R_{exp} são descritos nas equações 3.10 e 3.11, respectivamente.

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i (y_{io})^2} \right]^{1/2} \quad (3.10)$$

$$R_{exp} = \left[\frac{(N - P)}{\sum_i w_i y_{io}^2} \right]^{1/2} \quad (3.11)$$

Outro parâmetro que avalia a qualidade do ajuste é conhecido como *Goodness-of-fit* (representado por S) e é dado pela razão do R_{wp} e do R_{exp} (equação 3.12). Sendo assim, para indicar um bom ajuste S deve assumir valores próximos de 1.

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{(N - P)^2}} \quad (3.12)$$

Onde y_{io} e y_{ic} são as intensidades observadas e calculadas no i -ésimo ponto, N é o número total de pontos observados e P é o número dos parâmetros ajustados [89,91].

Após a identificação da(s) fase(s) cristalina(s) presente(s) na amostra, o primeiro passo no refinamento é a inserção de um arquivo CIF (*Crystallographic Information File*) obtido por meio de um banco de dados e que contenha parâmetros da estrutura cristalina semelhantes aos da amostra analisada. No refinamento das amostras presente nesse trabalho, foi utilizado a

função pseudo-Voigt. Em seguida, foram refinados os parâmetros instrumentais: deslocamento da amostra com relação ao plano do cristal, função *background*, fator de escala, parâmetros W da largura à meia altura, parâmetro de assimetria, NA e NB. Por fim, foram refinados os parâmetros estruturais da amostra: parâmetros de rede (a , b e c), coordenadas atômicas do oxigênio, fator de ocupação do oxigênio, parâmetro térmico global e os parâmetros V e U .

3.2.3 Tamanho do Cristalito

Existem diferentes métodos para estimar o tamanho do cristalito de uma amostra. No entanto, o método mais utilizado para essa análise é o que utiliza a equação de Scherrer, descrita na equação 3.13. Essa equação dá uma estimativa aproximada do tamanho médio do cristalito, pois não considera a micro deformação (*microstrain*) causada pelos defeitos da rede cristalina.

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta_B} \quad (3.13)$$

Onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente, β é a largura à meia altura, θ_B é o ângulo de Bragg e k é um parâmetro que depende da morfologia da partícula, estrutura cristalina e dos planos cristalinos [92].

O valor de β da equação 3.13 precisa ser corrigido, pois ele possui uma contribuição instrumental que pode influenciar na largura do pico. Para essa correção pode ser utilizado uma amostra padrão (LaB₆, por exemplo) que quase não apresente imperfeições e a sua largura à meia altura seja apenas devido a efeitos instrumentais. Sendo assim, o parâmetro β é corrigido utilizando a equação 3.14 [87,93]:

$$\beta = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2} \quad (3.14)$$

Onde β_{exp} é a FWHM do pico da amostra analisada e β_{inst} é a FWHM do pico da amostra padrão.

3.3 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO

A caracterização magnética das amostras foi realizada em dois equipamentos: um magnetômetro comercial *Physical Property Measurement System* (PPMS) e o *Magnetic Property Measurement System* (MPMS3) com sensor *Superconducting Quantum Interference Device* (SQUID), ambos fabricados pela *Quantum Design*. O primeiro pertence ao Laboratório Multiusuário de Magnetismo localizado no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) e o

segundo pertence ao Grupo de Propriedades Ópticas e Magnéticas de Sólidos (GPOMS) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

O PPMS é um instrumento baseado em um crio magneto supercondutor, projetado para realizar medidas de diversas propriedades da matéria, como resistividade elétrica (AC e DC), susceptibilidade magnética, calor específico, *etc.* Esse equipamento apresenta uma grande versatilidade, com controles que podem incluir campos de até ± 16 Tesla (sendo que o utilizado nesse trabalho pode produzir até ± 9 T) e uma faixa de temperatura de 1,9 a 400 K [94,95].

O SQUID é um magnetômetro altamente sensível para medir pequenas variações de fluxo magnético e possui a capacidade de produzir campos magnéticos de até 7 Tesla. Nesse equipamento a amostra é movida entre bobinas supercondutoras, gerando uma variação de fluxo magnético que induz uma corrente em um anel. A tensão gerada é detectada pelo sensor SQUID e é proporcional a magnetização da amostra [51,63].

As amostras foram caracterizadas magneticamente por medidas de magnetização DC em função do campo magnético aplicado (M vs H) e em função da temperatura nos modos *Zero-Field Cooling* (ZFC) e *Field-Cooled Warming* (FCW). As medidas de M vs H foram realizadas em um intervalo de $-70 \text{ kOe} < H < 70 \text{ kOe}$ e temperatura constante de 2 K. Já as medidas ZFC/FCW foram realizadas com campos aplicados de $H = 100 \text{ Oe}$ e 1 kOe e em um intervalo de temperatura de 2 K à 300 K.

No protocolo da medida ZFC a amostra é resfriada de uma região de alta temperatura (acima de T_N ou T_C da amostra) até a mínima temperatura do sistema (geralmente 2 K) e sem a presença de um campo magnético aplicado. Em seguida, é aplicado um campo magnético constante e a magnetização é medida durante o aquecimento até determinada temperatura. Já o modo FCW, também conhecido como FC, consiste em resfriar a amostra sob a aplicação de um campo magnético externo e depois medir a magnetização durante o aquecimento (com o mesmo campo aplicado). Além desses modos também existe o *Field-Cooled Cooling* (FCC), que consiste em resfriar a amostra sob a ação de um campo magnético constante, realizando a medida simultaneamente [96].

CAPÍTULO 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados e discussões dos conjuntos de amostras $RV_xCr_{1-x}O_4$ e $R_{1-x}Y_xCrO_4$ (onde $R = Gd, Tb, Dy, Er$ e Yb e $0 \leq x \leq 1$) obtidos pelo método de coprecipitação e calcinadas em 500 °C por 6h. Todas as amostras foram caracterizadas estruturalmente por medidas de DRX aliadas ao refinamento Rietveld e magneticamente por medidas de $M_{vs}H$ e ZFC/FC. Além disso, também foi realizado um estudo do parâmetro de frustração magnética em função da concentração dos dopantes⁸. Para as amostras com $R = Tb$ e Er , os resultados detalhados são apresentados no Apêndice A.

Esse capítulo foi dividido em duas seções e subseções. Na seção 4.1 está disposto todo o estudo estrutural (subseção 4.1.1) e magnético (subseção 4.1.2) realizado nos compostos dopados com vanádio, $RV_xCr_{1-x}O_4$. Já na seção 4.2 está presente todo o estudo estrutural (subseção 4.2.1) e magnético (subseção 4.2.2) referente aos compostos dopados com ítrio, $R_{1-x}Y_xCrO_4$.

4.1 ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DE COMPOSTOS $RCrO_4$ DOPADOS COM V

4.1.1 Caracterização Estrutural

As Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 mostram os padrões de DRX em temperatura ambiente e os resultados de refinamento Rietveld para os compostos $GdV_xCr_{1-x}O_4$ (Figura 4.1), $DyV_xCr_{1-x}O_4$ (Figura 4.2) e $YbV_xCr_{1-x}O_4$ (Figura 4.3). As curvas sólidas (linha vermelha) representam os padrões calculados do modelo estrutural utilizado no refinamento Rietveld para ajustar os dados experimentais (curvas em preto). As linhas sólidas azuis correspondem a diferença entre os dados experimentais e calculados. Já as barras verticais verdes representam as posições dos picos de Bragg consistentes com o padrão da estrutura do tipo zircônia $ZrSiO_4$ (ICSD 15759)⁹, com simetria tetragonal e grupo espacial $I4_1/amd$. Os fatores de confiança S dos refinamentos descritos na Tabela 4.1 mostram valores próximos de 1 (exceto para $R = Yb$), caracterizando bons ajustes para todas as amostras.

⁸ Parte do texto e das figuras desse capítulo foram utilizados com a permissão de Jesus *et al.*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 533 (2021) 167953.

Direitos autorais ScienceDirect-Elsevier (2021).

⁹ Os compostos com os diferentes terras raras são isomorfos a essa estrutura.

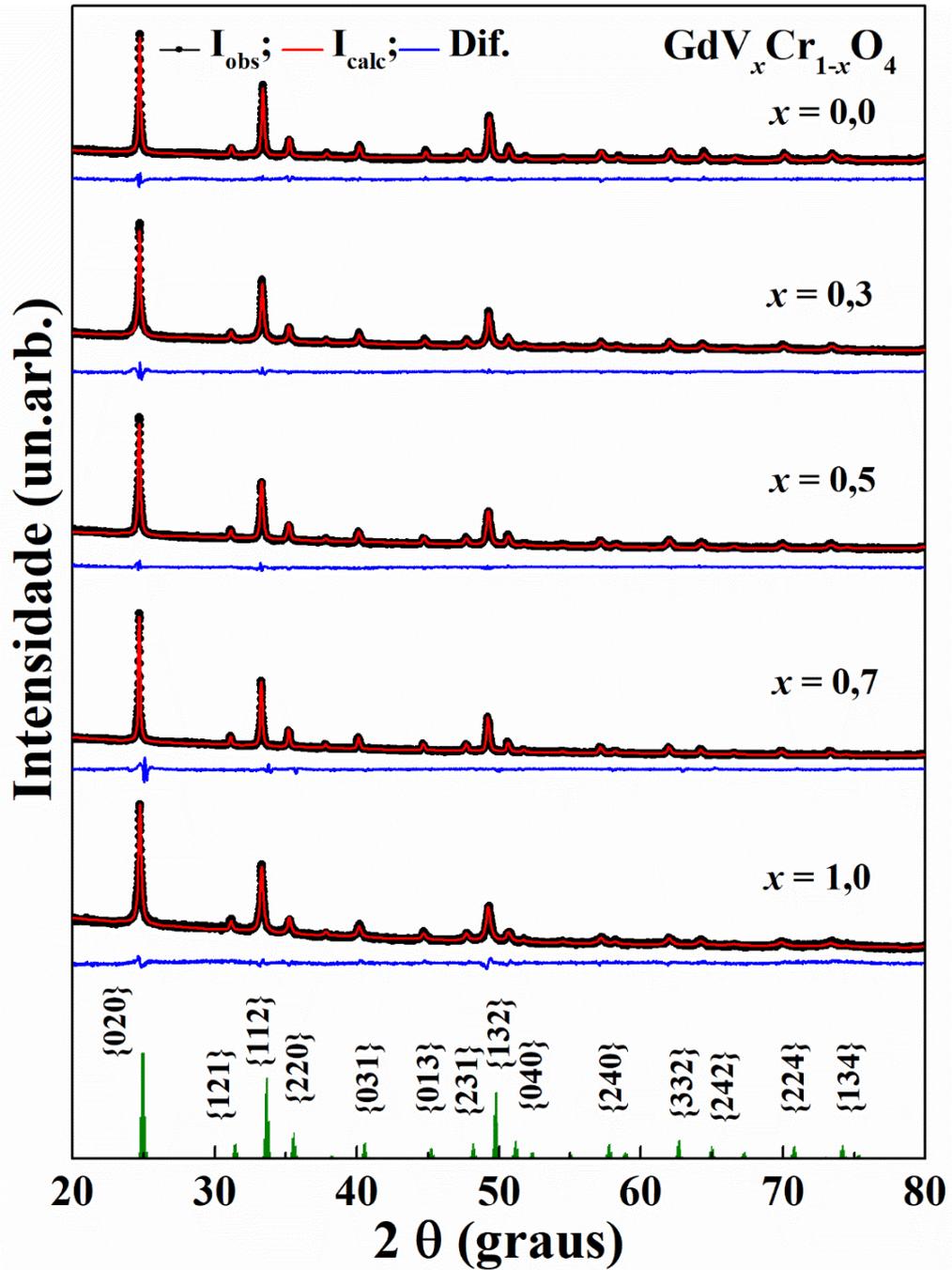


Figura 4.1: (a) Padrões de DRX calculado (Y_{calc}) e experimental (Y_{obs}) para os compostos $\text{GdV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$, $0 \leq x \leq 1$. A linha azul é a diferença entre Y_{calc} e Y_{obs} . As barras verticais verdes indicam as posições dos picos para o GdCrO_4 (ICSD 51903).

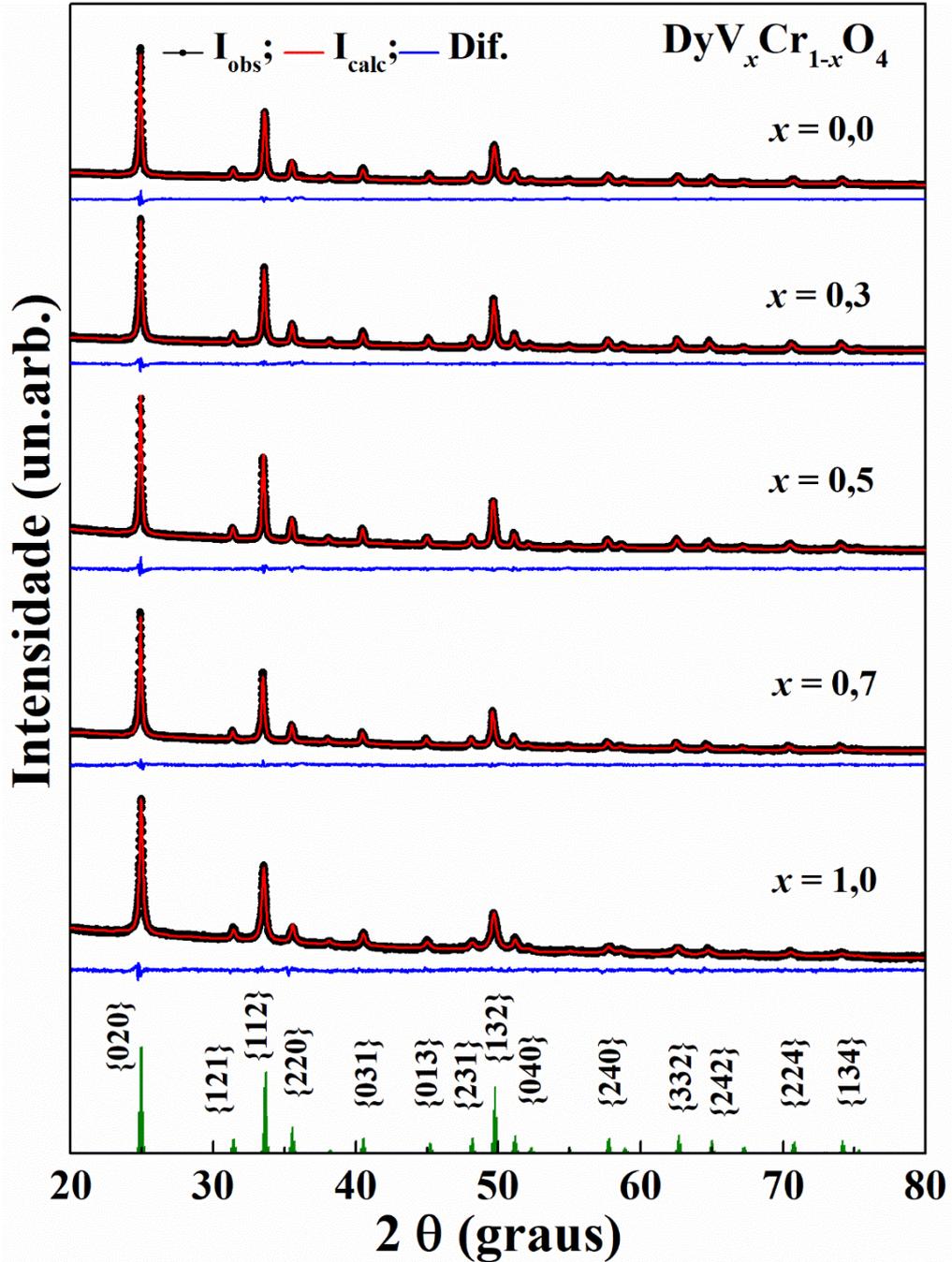


Figura 4.2: (a) Padrões de DRX calculado (Y_{calc}) e experimental (Y_{obs}) para os compostos $\text{DyV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$, $0 \leq x \leq 1$. A linha azul é a diferença entre Y_{calc} e Y_{obs} . As barras verticais verdes indicam as posições dos picos para o DyCrO_4 (ICSD 167716).

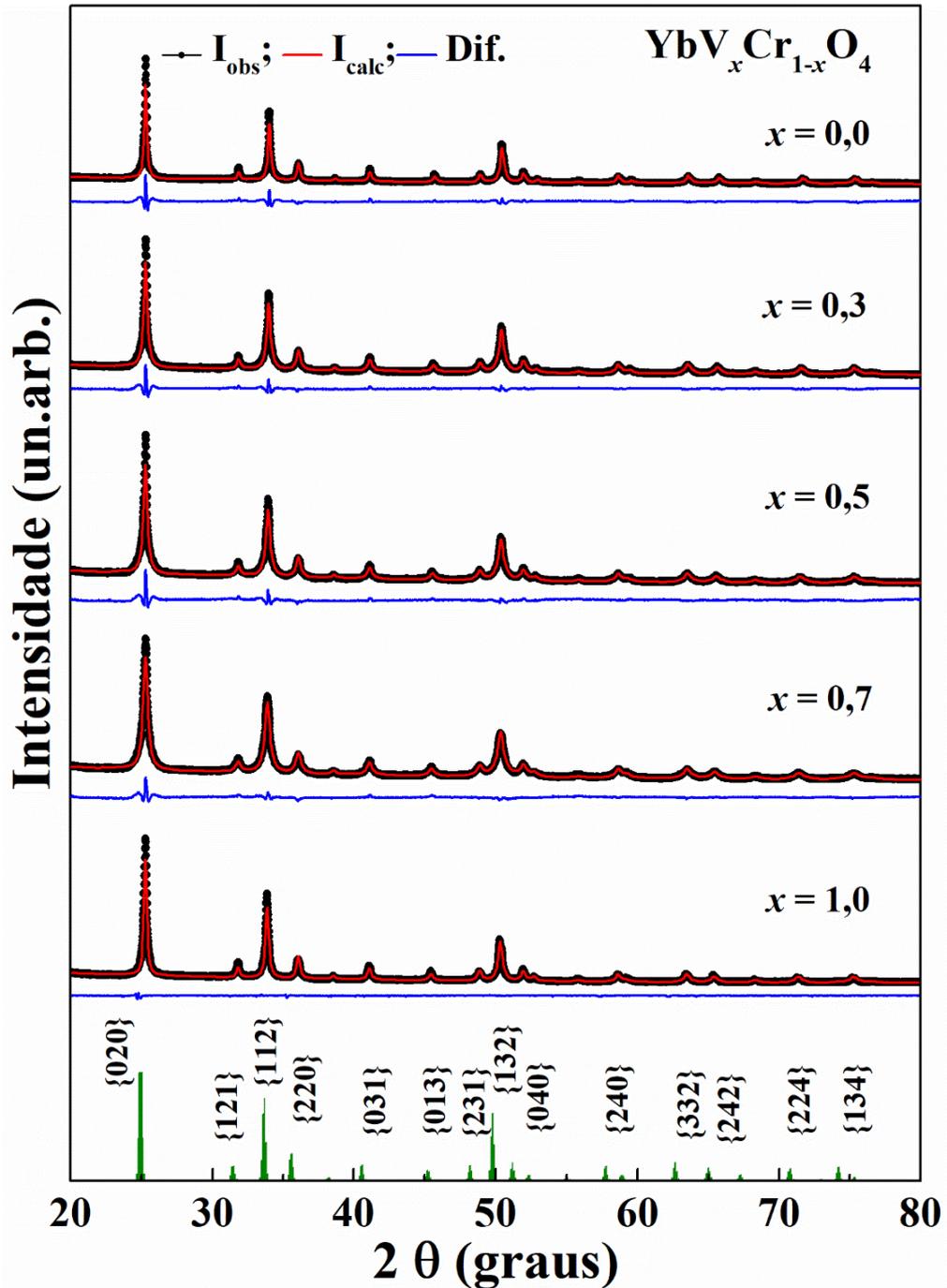


Figura 4.3: Padrões de DRX calculado (Y_{calc}) e experimental (Y_{obs}) para os compostos $\text{YbV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$, $0 \leq x \leq 1$. A linha azul é a diferença entre Y_{calc} e Y_{obs} . As barras verticais verdes indicam as posições dos picos para o YbCrO_4 (ICSD 51906).

Para evidenciar a influência dos íons na alteração de alguns parâmetros estruturais dos compostos $R\text{CrO}_4$, foram construídos os gráficos dos parâmetros de rede em função dos terras raras ($R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}$ e Yb) e em função da concentração de V no sítio do Cr apresentados na Figura 4.4. Analisando inicialmente os resultados da Figura 4.4a dos compostos $R\text{CrO}_4$, notamos uma diminuição sistemática dos parâmetros de rede em função de R . Isso ocorre devido a diferença entre os raios iônicos dos íons terras raras, onde $r_{\text{Gd}} > r_{\text{Tb}} > r_{\text{Dy}} > r_{\text{Er}} > r_{\text{Yb}}$

(ver Tabela 2.1). Já os resultados dos compostos dopados com V no sítio do Cr, apresentados na Figura 4.4b, c e d, mostram que independente do terra rara há também um aumento, porém não sistemático, nos parâmetros de rede com o aumento da concentração do V. Esse aumento está associado ao fato do raio iônico do V^{5+} (0,495 Å) ser levemente maior do que do Cr^{5+} (0,485 Å). Obviamente que as mudanças ocasionadas pela substituição do Cr pelo V são bem sutis em comparação as ocasionadas pelos diferentes terras raras, no entanto, é evidente que esses resultados indicam a incorporação dos íons de V na estrutura cristalina.

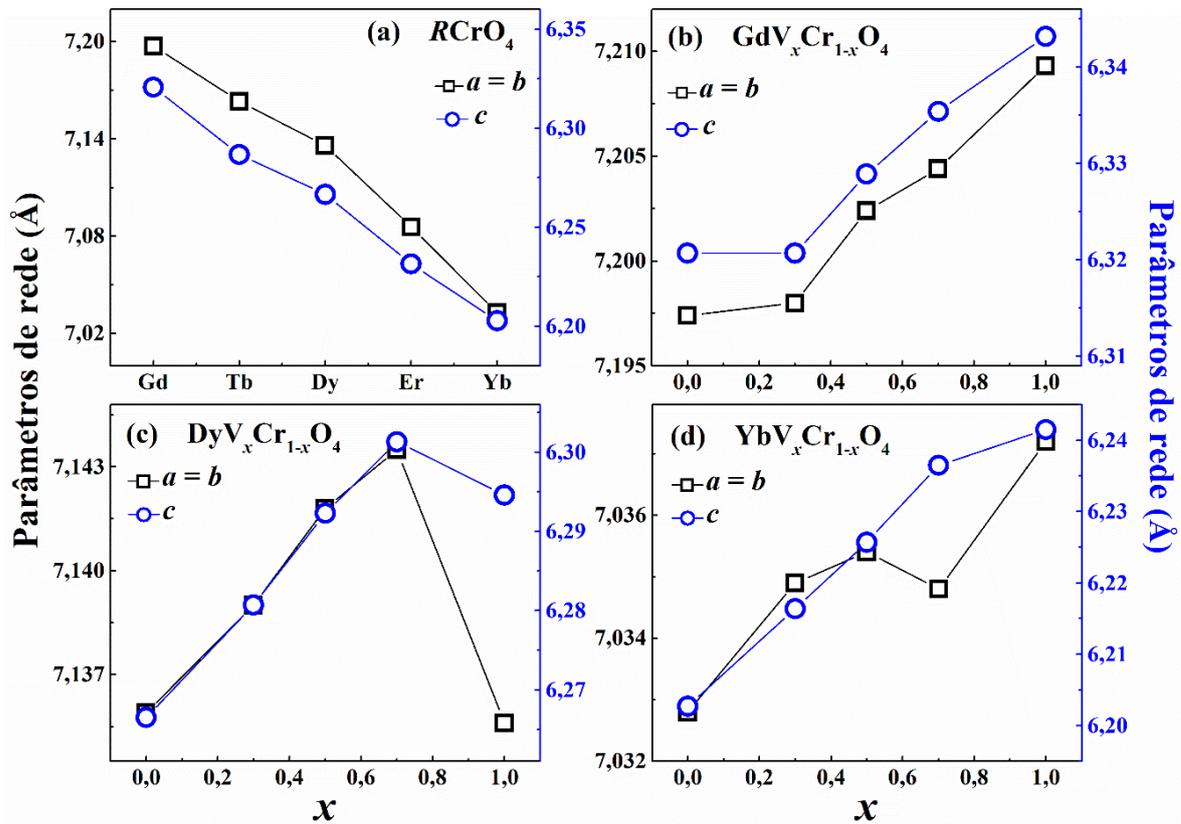


Figura 4.4: Parâmetros de rede (a , b e c) extraídos do refinamento Rietveld para os compostos (a) $RCrO_4$ ($R = Gd$, Tb , Dy , Er e Tb), (b) $GdV_xCr_{1-x}O_4$, (c) $DyV_xCr_{1-x}O_4$ e (d) $YbV_xCr_{1-x}O_4$, $0 \leq x \leq 1$.

Na Tabela 4.1 são apresentados além dos valores dos parâmetros de rede já mostrados na Figura 4.4, o volume da célula unitária, o fator de confiança S do refinamento e o tamanho médio dos cristalitos estimado a partir da equação de Scherrer (equação 3.12) para os compostos $RV_xCr_{1-x}O_4$, $R = Gd$, Dy e Yb . Os valores estimados para o tamanho médio dos cristalitos mostram que existe uma variação não sistemática com o dopante para os três conjuntos de amostras. Sendo que os tamanhos variaram entre 34 e 57 nm para os compostos $GdV_xCr_{1-x}O_4$, 29 e 57 nm para os compostos $DyV_xCr_{1-x}O_4$ e 20 e 42 nm para os compostos $YbV_xCr_{1-x}O_4$.

Tabela 4.1: Parâmetros de rede, volume da cela unitária e fator de confiança S extraído do refinamento Rietveld e o tamanho médio dos cristalitos para os compostos $RV_xCr_{1-x}O_4$ ($R = Gd, Dy$ e Yb ; $0 \leq x \leq 1$).

Amostras	x	Parâmetros de rede (Å)		Volume (Å ³)	S	t (nm)
		$a = b$	c			
GdV_xCr_{1-x}O₄	0,0	7,1974(2)	6,3207(2)	326,97(2)	1,24	46(4)
	0,3	7,1980(2)	6,3207(2)	327,61(2)	1,70	49(3)
	0,5	7,2024(2)	6,3289(1)	328,31(2)	1,13	37(3)
	0,7	7,2044(1)	6,3354(1)	328,83(1)	1,12	57(4)
	1,0	7,2093(1)	6,3432(1)	329,68(1)	1,46	34(2)
DyV_xCr_{1-x}O₄	0,0	7,1359(2)	6,2665(1)	319,10(1)	1,58	37(3)
	0,3	7,1390(1)	6,2807(1)	320,10(1)	1,20	49(2)
	0,5	7,1418(2)	6,2923(1)	320,94(1)	1,24	43(3)
	0,7	7,1435(2)	6,3013(1)	321,56(1)	1,20	57(3)
	1,0	7,1356(4)	6,2946(3)	320,50(3)	1,20	30(2)
YbV_xCr_{1-x}O₄	0,0	7,0328 (3)	6,2027(2)	306,79(2)	3,84	42(1)
	0,3	7,0349(3)	6,2164(3)	307,65(2)	2,72	30(1)
	0,5	7,0354(4)	6,2257(3)	308,15(3)	2,99	28(1)
	0,7	7,0348(3)	6,2365(3)	308,63(3)	2,45	26(1)
	1,0	7,0372(3)	6,2415(3)	309,10(2)	3,48	31(1)

Como já mencionado na seção 1.1, nos compostos do tipo zircônia os íons R^{3+} são coordenados por oito átomos de oxigênio formando um poliedro de RO_8 e os íons Cr^{5+} são coordenados por quatro átomos de oxigênio dentro de um tetraedro de CrO_4 . Os poliedros RO_8 se conectam entre si ao longo dos eixos a e b compartilhando bordas O-O e se alinham alternativamente com os tetraedros CrO_4 ao longo do eixo c . Para visualizar as posições dos íons foram construídas duas celas unitárias da estrutura zircônia (ICSD 15759), apresentadas na Figura 4.5a. Essa estrutura foi obtida utilizando o Programa VESTA [97] e editada a partir de parâmetros extraídos do refinamento Rietveld [89,90]. Para melhor compreender os principais caminhos de interação entre os íons presentes nesses compostos é apresentado na Figura 4.5b uma visualização no plano a - c com caminhos de interação R -O- R , R -O-Cr e Cr-O-Cr.

Fazendo uma análise similar a realizada no trabalho de Long e colaboradores [37], indicamos na Figura 4.5b os caminhos de interação R -O- R como J_1 , R -O-Cr ao longo do eixo c como J_2 , R -O-Cr no plano a - b como J_3 e Cr-O-Cr como J_4 . Em J_1 e J_4 as distâncias R -O são 2,3(1) Å e Cr-O 3,5(2) Å e os ângulos de ligação são 110,6(5)° e 91,6(4)°, respectivamente.

Já em J_2 e J_3 , as distâncias Cr-O são idênticas e possuem valores de 1,73(3) Å e as distâncias R-O são próximas, 2,5(2) Å para J_2 e 2,3(1) Å para J_3 . No entanto, existe uma diferença considerável nos ângulos de ligação, 95,4(6)° em J_2 e 154,0(2)° em J_3 ¹⁰. É importante ressaltar que essa análise é análoga para os diferentes compostos dessa tese, pois todos são isoestruturais a ZrSiO₄, apresentando apenas pequenas flutuações nas distâncias entre os átomos e nos ângulos de ligação.

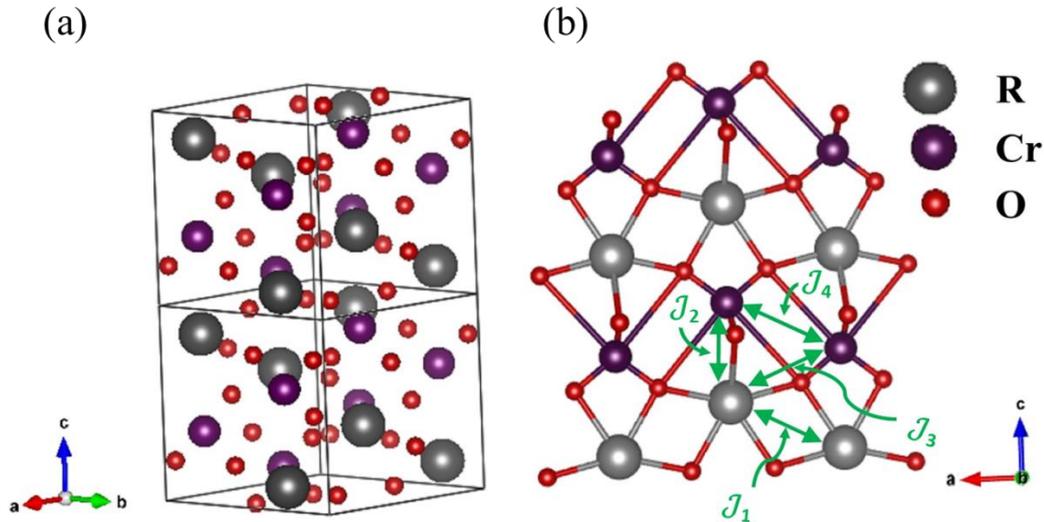


Figura 4.5: (a) Representação esquemática de duas celas unitárias da estrutura do tipo zircônia tetragonal ZrSiO₄ (ICSD 15759) construída usando o programa VESTA. (b) disposição dos íons visualizados ao longo do plano *a-c* com caminhos de interação: R-O-R (J_1), R-O-Cr ao longo do eixo *c* (J_2), R-O-Cr no plano *a-b* (J_3) e Cr-O-Cr (J_4). As esferas representam os átomos: O (vermelho), Si / Cr ou V (roxo) e Zr / R (cinza).

Com o objetivo de obter a composição química das amostras e principalmente esclarecer experimentalmente a razão entre os dopantes, foram realizadas análises de Espectroscopia por Energia Dispersiva em Raios X (EDS). Essa técnica consiste na medida de raios X característicos emitidos de uma região microscópica da amostra quando a mesma é submetida a um feixe de elétrons. A energia dos fótons de raios X pode ser utilizada para identificar e quantificar o(s) elemento(s) que está(ão) emitindo a radiação. As análises de EDS foram realizadas utilizando um microscópio SEM-LV (JSM6510LV) de baixo vácuo localizado no CMNano – Centro Multiusuário de Nanotecnologia da UFS. Para realização das medidas foi utilizado uma tensão fixa de 15 kV (para aceleração do feixe de elétrons) e um range de 0 – 10 keV e as amostras (na forma de pó) foram depositadas em fita de carbono sobre *stubs*.

No espectro de EDS do composto YbV_{0,5}Cr_{0,5}O₄ apresentado na Figura 4.6 são detectados todos os elementos da composição química da amostra, pois apresenta as linhas referente aos íons de Yb, V, Cr e O. A análise elementar semiquantitativa dos resultados de

¹⁰ Esses diferentes J 's serão utilizados em análises magnéticas presentes nas subseções 4.1.2 e 4.2.2.

EDS para os compostos $RV_{0,5}Cr_{0,5}O_4$ ($R = Gd, Dy$ e Yb) são apresentadas na Tabela 4.2. Também foi realizada uma análise na amostra com $x = 0,7$ (não apresentada) e os valores foram satisfatórios, com erro $\leq 5\%$. Os resultados mostram uma boa concordância entre as concentrações nominais com as obtidas, evidenciando a eficiência no processo de dopagem dos compostos.

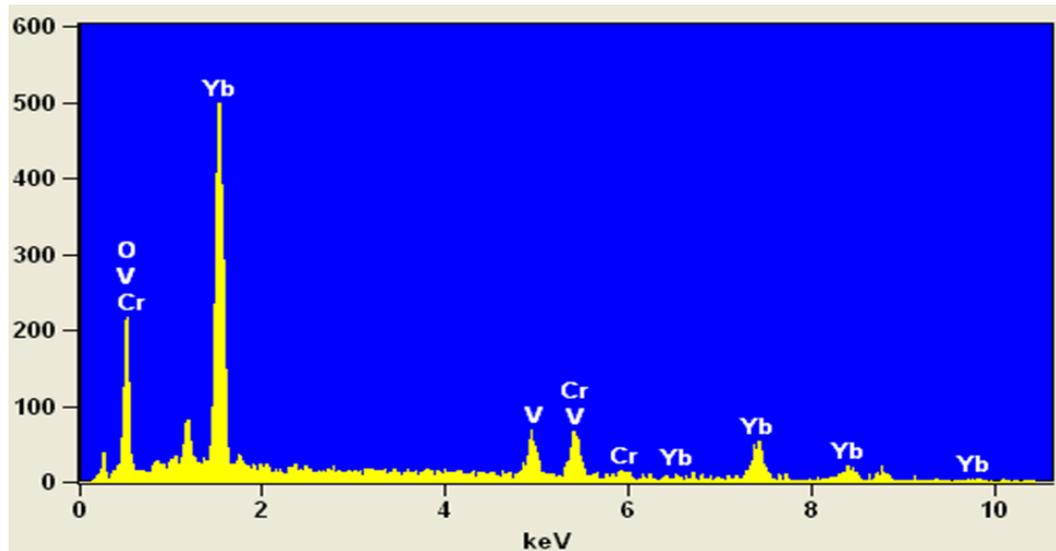


Figura 4.6: Espectro de EDS para o composto $YbV_{0,5}Cr_{0,5}O_4$.

Tabela 4.2: Resultados obtidos da análise semiquantitativa de EDS para os compostos $RV_{0,5}Cr_{0,5}O_4$ ($R = Gd, Dy$ e Yb).

Amostras	Elemento	Conc. nominal	Conc. obtida
$GdV_{0,5}Cr_{0,5}O_4$	V	0,50	0,54(1)
	Cr	0,50	0,46(1)
$DyV_{0,5}Cr_{0,5}O_4$	V	0,50	0,52(1)
	Cr	0,50	0,48(1)
$YbV_{0,5}Cr_{0,5}O_4$	V	0,50	0,44(2)
	Cr	0,50	0,56(4)

4.1.2 Caracterização Magnética

Antes de analisar os diferentes conjuntos de amostras dopadas com V, será realizada uma análise parcial dos compostos $RCrO_4$ considerando os diferentes terras raras, $R = Gd, Tb, Dy, Er$ e Yb . A Figura 4.7a mostra as curvas ZFC/FC medidas em 100 Oe. De acordo com esses resultados, as curvas ZFC/FC apresentam uma evidente histerese térmica abaixo da temperatura de transição. Nessa região, as curvas FC exibem um aumento da magnetização com o

decréscimo da temperatura e em $T \approx 2$ K as curvas tendem a atingir a saturação. Já a curva ZFC se comporta de forma diferente no estado ordenado, pois apresenta um máximo bem definido em uma determinada temperatura próxima a $T_{N,C}$ e depois uma queda acentuada. Em contrapartida, no estado paramagnético ($T > T_{N,C}$) a energia térmica do sistema é maior do que a energia de ordenamento e ambas as curvas, ZFC e FC, apresentam um comportamento de acordo com a lei de Curie-Weiss.

É bem estabelecido na literatura que a presença de histerese térmica é um indicativo de efeito de frustração (estado de *spin glass*) [82,98,99]. No entanto, essa característica também é comum em sistemas superparamagnéticos (SPM). Este é o comportamento magnético presente em algumas partículas que possuem tamanhos reduzidos (abaixo de um determinado tamanho crítico), também conhecidas como nanopartículas magnéticas (possuem um único domínio magnético). Nesse caso, para partículas monodispersas e não interativas, o pico na curva ZFC está associado aos efeitos de bloqueio do momento magnético total. Já o estado de *spin glass* pode aparecer tanto em sistemas na forma massiva quanto na nanoestruturada (geralmente em sistemas de nanopartículas com fortes interações dipolares, ou seja, mais concentrados) [100–103]. Apesar do nosso sistema apresentar tamanhos da ordem de nanômetros (ver Tabela 4.1) nós não associamos as características das curvas ao SPM e acreditamos que seja mais provável estarem relacionadas a efeitos de frustração magnética, pois a presença dos íons magnéticos *R* e Cr dão origem a caminhos de interação com diferentes sinais de J . Além disso, dados presentes na literatura para compostos do tipo zircônia, na forma *bulk*, obtidos pelo método de reação do estado sólido [13,14,18,39,104] mostram comportamentos similares aos apresentados nesta tese. Em alguns desses trabalhos foram observadas pequenas anomalias (“queda”) na curva FC em ≈ 7 K, que são associadas a fracas transições do tipo *spin glass* (T_{SG})¹¹ [13,14,18]. Entretanto, análises de susceptibilidade AC poderiam elucidar e descrever melhor nossos argumentos.

Na Figura 4.7a também é possível observar um nítido deslocamento nos máximos das curvas ZFC dos diferentes compostos. Esse deslocamento está relacionado a mudança das temperaturas de transição dos óxidos $R\text{CrO}_4$ com o terra rara *R* (também evidenciadas na Figura 4.7b), apresentando valores menores do que 24 K para todas as amostras [5].

¹¹ Essa pequena queda foi observada no composto $\text{GdV}_{0,3}\text{Cr}_{0,7}\text{O}_4$ (Figura 4.9a) em ≈ 8 K.

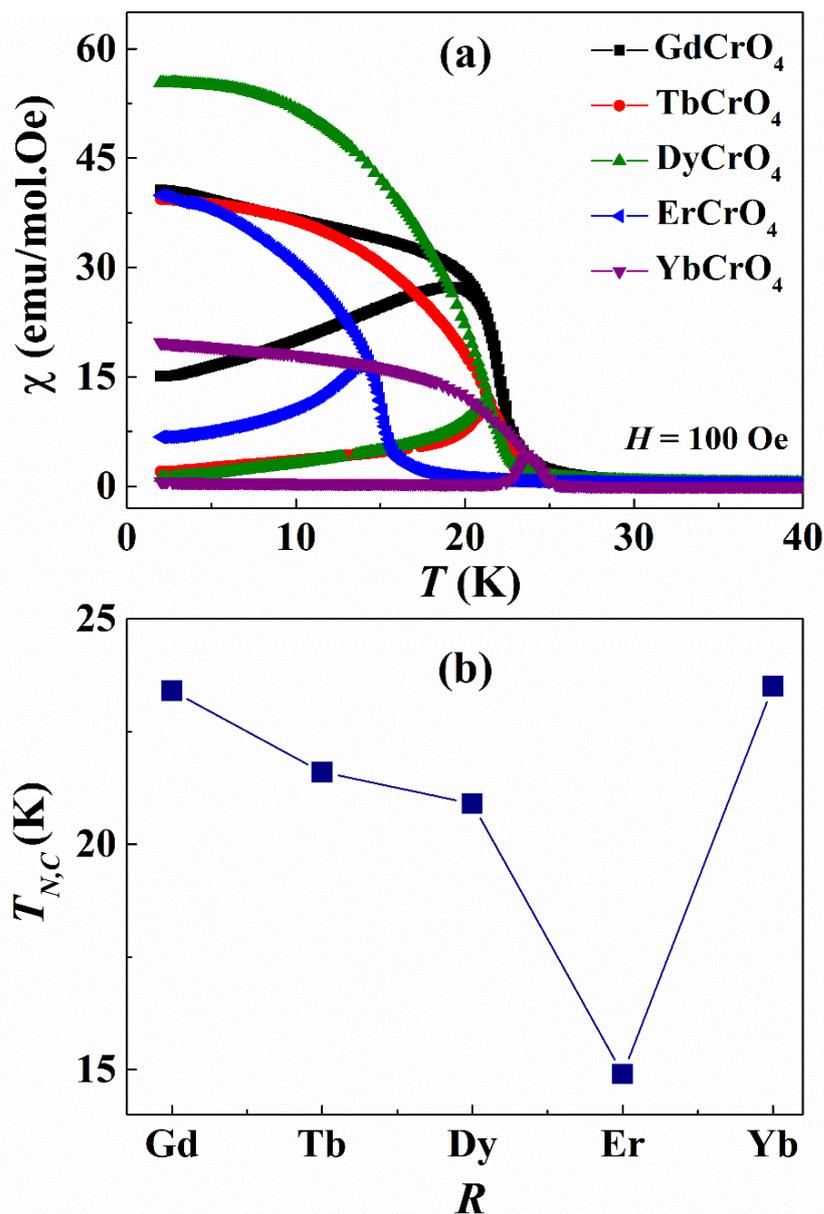


Figura 4.7: (a) Curvas de Suscetibilidade ZFC/FC medidas em $H = 100$ Oe para os compostos $RCrO_4$, onde $R =$ Gd, Tb, Dy, Er e Yb. (b) Dependência da temperatura de transição com o terra rara (R).

A Figura 4.8 mostra as curvas de M vs H realizadas em $T = 2$ K para os compostos $RCrO_4$, onde $R =$ Gd, Tb, Dy, Er e Yb. O valor máximo da magnetização de cada composto varia devido o valor do momento magnético dos terras raras, $\mu_{Dy} > \mu_{Tb} > \mu_{Er} > \mu_{Gd} > \mu_{Yb}$ ¹² (ver Tabela 2.1). Os resultados também mostram que mesmo a um campo de $H = 70$ kOe as curvas não saturam completamente, com exceção da amostra GdCrO₄. No destaque da figura é apresentado uma ampliação na região de baixo campo magnético, evidenciando uma maior coercividade nas amostras de $R =$ Dy e Tb. Além disso, para o composto YbCrO₄ é observado um comportamento

¹² A inconsistência dos valores de μ com os resultados apresentados na Figura 4.8 será explicada no final desta subseção.

peculiar, onde surge uma anomalia similar a um estreitamento do laço de histerese na região de baixo campo.

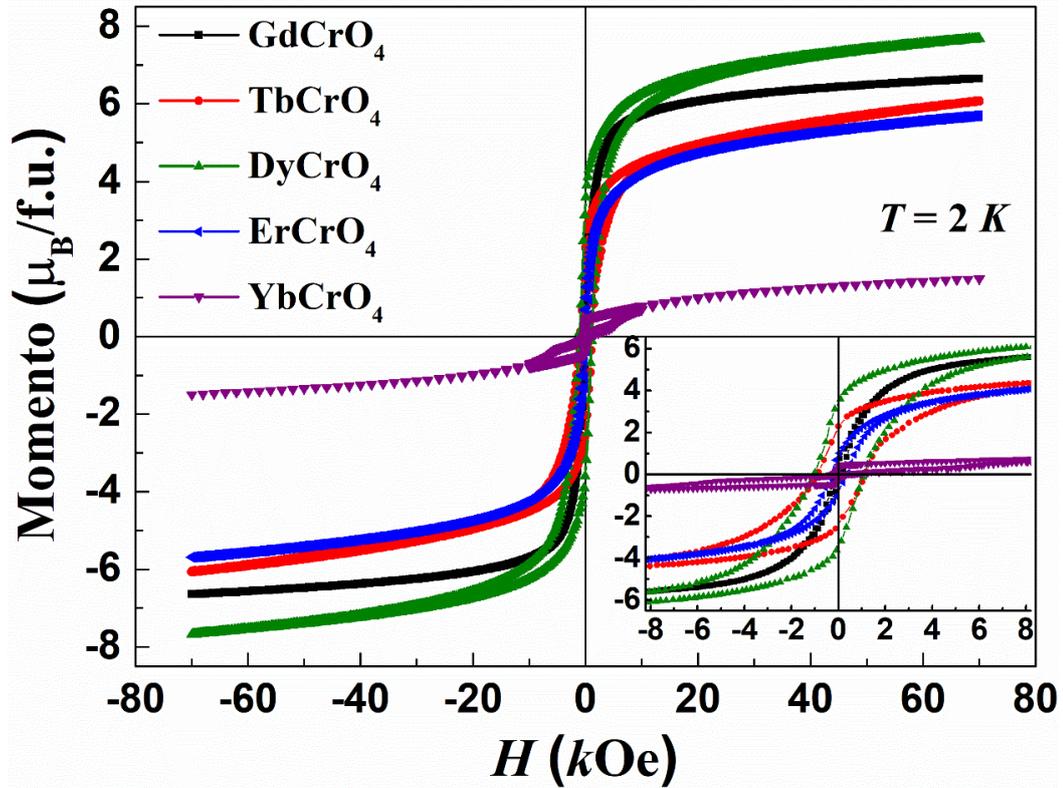


Figura 4.8: Curvas do momento magnético em função do campo aplicado realizadas em 2 K para os compostos $RCrO_4$, onde $R = \text{Gd, Tb, Dy, Er e Yb}$. O destaque mostra a ampliação das curvas na região de baixo campo.

Diante dos resultados magnéticos apresentados para os compostos $RCrO_4$ com diferentes terras raras, foram escolhidos os compostos com $R = \text{Gd, Dy e Yb}$ para realizar uma investigação mais detalhada das propriedades magnéticas. Para tal, foi realizado o processo de dopagem no sítio do Cr^{5+} com V^{5+} . Este, foi escolhido por se tratar de um íon com mesmo estado de oxidação, facilitando sua incorporação na estrutura cristalina e também por ser um íon não magnético e com isso obter um melhor entendimento das propriedades magnéticas individuais de R . É importante ressaltar que a escolha específica da apresentação desses resultados para os compostos com $R = \text{Gd, Dy e Yb}$ está associada ao fato do Gd ser o terra rara mais fácil de analisar, pois possui apenas a contribuição de *spin* ($L = 0, J = S$) e praticamente não existe anisotropia e nem efeito do campo cristalino e o Dy e o Yb por possuírem o maior e o menor momento magnético, respectivamente e, no caso do Yb, também pelo comportamento peculiar dos dados de M vs H .

A Figura 4.9 apresenta as curvas ZFC/FC medidas em $H = 100\text{ Oe}$ para os compostos $RV_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$, onde $R = \text{Gd, Dy e Yb}$ e $0 \leq x \leq 1$. Os resultados mostram que a susceptibilidade magnética e a histerese térmica diminuem com a inserção do V e a partir de $x = 0,7$ (para $R =$

Dy e Yb) é praticamente inexistente. Além disso, o nítido deslocamento do pico da ZFC com o aumento da concentração do dopante evidenciam um decréscimo sistemático da temperatura de transição em relação aos compostos $R\text{CrO}_4$. No trabalho de Palácios e colaboradores [38], foi relatado que no composto GdCrO_4 as interações Cr-O-Cr são fortes e que o Cr^{5+} apresenta um papel importante nas interações com as sub-redes do Gd, acarretando em um aumento significativo da $T_{N,C}$ dos compostos. A interação Gd-O-Cr faz com que o pico em $T_{N,C}$ seja bem mais evidente nos compostos $R\text{CrO}_4$ do que nos que possuem apenas um íon magnético ($R\text{VO}_4$). Os autores justificam que quando a sub-rede do Cr é ordenada ferromagneticamente ($T_C = 8,5$ K), ela polariza a sub-rede do Gd^{13} . Sendo assim, o aumento da concentração de V, ou diminuição da concentração de Cr, deve acarretar em um enfraquecimento das interações R-O-(Cr,V), ocasionando o decréscimo da temperatura de transição dos compostos.

Diversos trabalhos presente na literatura [7,13,18,33,34,37,38,50] relatam que a interação de supertroca R-O-Cr desempenha um papel importante na determinação das propriedades magnéticas desses compostos e em alguns casos os seus dados são explicados utilizando as regras de GKA (apresentadas na seção 2.2). No entanto, essas regras foram elaboradas para explicar o magnetismo em manganitas (interação entre orbitais $d-d$), porém no nosso caso temos um sistema constituído pela interação magnética entre cromo-terra rara ($d-f$), ou seja, um orbital d que é estendido no espaço e outro f que é localizado próximo do núcleo. Apesar de usarmos as regras de GKA para interpretar nossos resultados, não sabemos ao certo se é possível existir uma hibridização entre as funções de onda $d-f$, já que microscopicamente essa interação ainda não é bem explicada.

Para entender as propriedades magnéticas desses sistemas é fundamental conhecer os caminhos de interação magnética envolvidos. Sendo assim, do ponto de vista magnético, o íon R forma duas ligações químicas com o Cr (ver Figura 4.5b) com dois ângulos de ligação diferentes, um ao longo do eixo c de $\approx 96^\circ$ (J_2) e o outro ao longo do plano $a-b$ de $\approx 154^\circ$ (J_3). Se levarmos em consideração as propriedades das regras de GKA, esses caminhos de supertroca R-O-Cr acarretam em valores e sinais diferentes de J , ou seja, essas interações devem favorecer um ordenamento ferromagnético ao longo do eixo c e antiferromagnético no plano $a-b$.

¹³ O ordenamento induzido por meio da polarização da sub-rede do terra rara pela sub-rede do Cr também já foi mencionado para os compostos NdCrO_4 e YbCrO_4 [2,57].

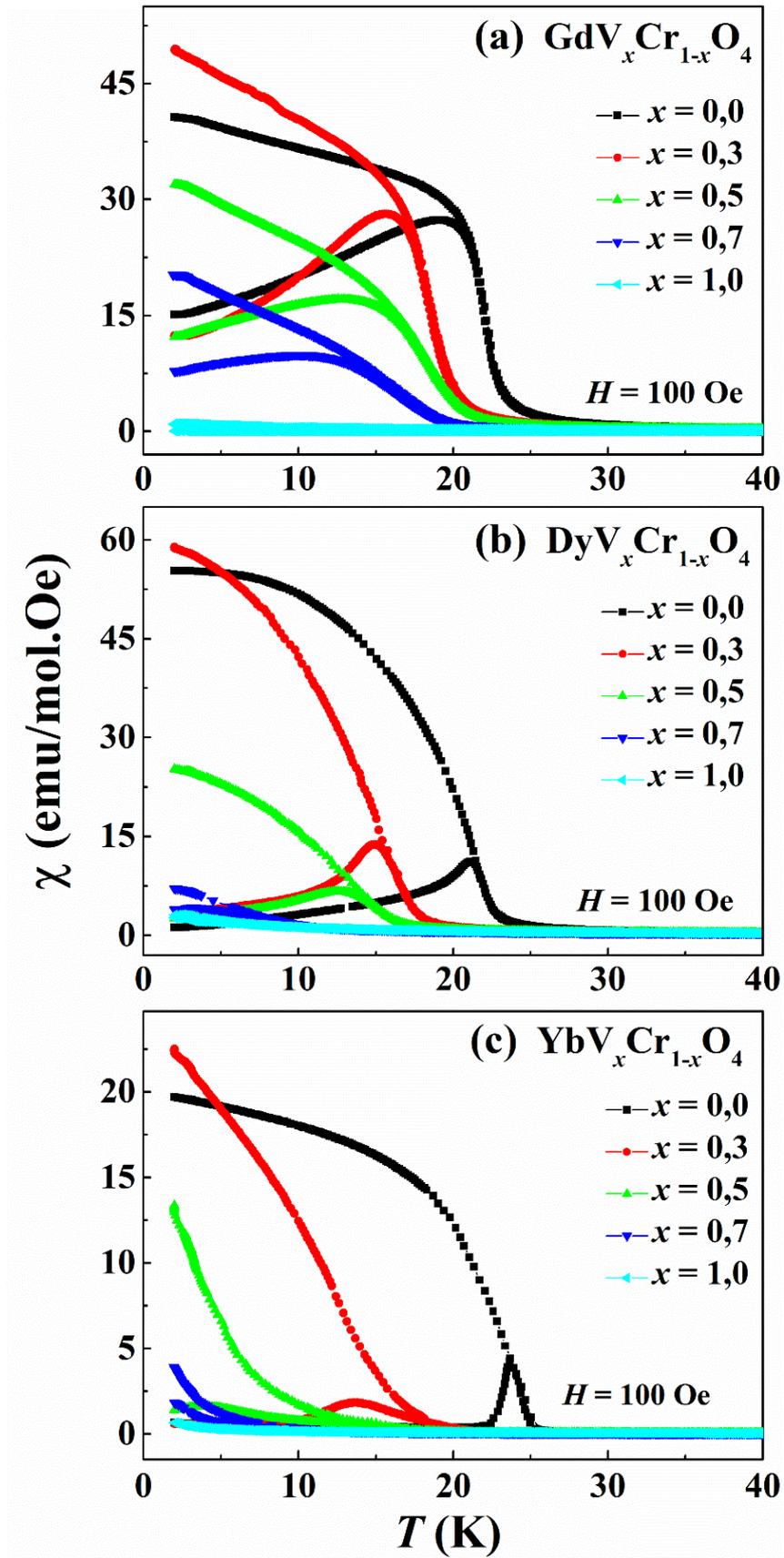


Figura 4.9: Curvas de suscetibilidade ZFC/FC medidas em $H = 100$ Oe para os compostos (a) $\text{GdV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$, (b) $\text{DyV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$ e (c) $\text{YbV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$, $0 \leq x \leq 1$.

Nas Figuras 4.10, 4.11 e 4.12 são apresentadas as curvas ZFC/FC realizadas com um campo magnético aplicado de $H = 1$ kOe (em preto) para os compostos $\text{GdV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$ (Figura 4.10), $\text{DyV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$ (Figura 4.11) e $\text{YbV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$ (Figura 4.12). Para facilitar a interpretação das curvas na região de baixa temperatura ($T \leq 40$ K) para cada R em razão do dopante, foi construído também um gráfico com todas as concentrações de V e está representado por “f” em cada figura. A temperatura de Curie-Weiss (θ) e o momento magnético efetivo experimental, μ_{eff}^{exp} de cada amostra (apresentados na Tabela 4.3) foram extraídos a partir de ajustes lineares na região de alta temperatura ($T \geq 200$ K) das curvas do inverso da susceptibilidade (FC) usando a lei de Curie-Weiss, $\chi(T) = \chi_0 + C/(T - \theta)$, sendo que χ_0 corresponde a um termo de susceptibilidade independente da temperatura. Para o cálculo do momento efetivo teórico ou esperado (μ_{eff}^{teo}) foram considerados os íons magnéticos presente em cada amostra, as regras de Hund (apresentadas na seção 2.3) e a concentração nominal ($\mu_{eff}^{teo} = \sqrt{\mu_R^2 + (1 - x)\mu_{Cr}^2}$)¹⁴. Para os íons $4f-R^{3+}$ foi considerado a contribuição do momento angular orbital e de *spin*, enquanto que para o íon $3d-Cr^{5+}$ foi considerado apenas a contribuição de *spin* com $J = S = 1/2$. Os resultados mostram que os valores do μ_{eff}^{exp} estão em bom acordo com os do μ_{eff}^{teo} para todas as amostras.

Fazendo uma análise mais detalhada dos dados de χ^{-1} vs T notamos que para os compostos $R = \text{Yb}$ (dopados com mais alta concentrações de V, $x \geq 0,5$) as curvas não seguem um comportamento totalmente linear em temperaturas acima de $T_{N,C}$ (principalmente entre $T_{N,C} \leq T \leq 200$ K). Além disso, a partir dos gráficos f de cada figura fica evidente que em $H = 1$ kOe para os compostos com $R = \text{Dy}$ e Yb , ainda é possível visualizar uma histerese térmica, sendo mais evidente em concentrações de $x \leq 0,5$, enquanto que para $R = \text{Gd}$, existe uma pequena separação entre as curvas ZFC/FC que é extinta a partir de $x \geq 0,5$. Essas características indicam que provavelmente o efeito do campo elétrico cristalino (CEF) nos terras raras (exceto o Gd) desempenha um papel importante no comportamento magnético desses compostos¹⁵.

¹⁴ Os valores de μ_R de cada íon terra rara é apresentado na Tabela 2.1. No caso do Cr^{5+} , $\mu_{Cr} = 1,73 \mu_B$.

¹⁵ Maiores detalhes desse efeito serão discutidos no final desta subseção.

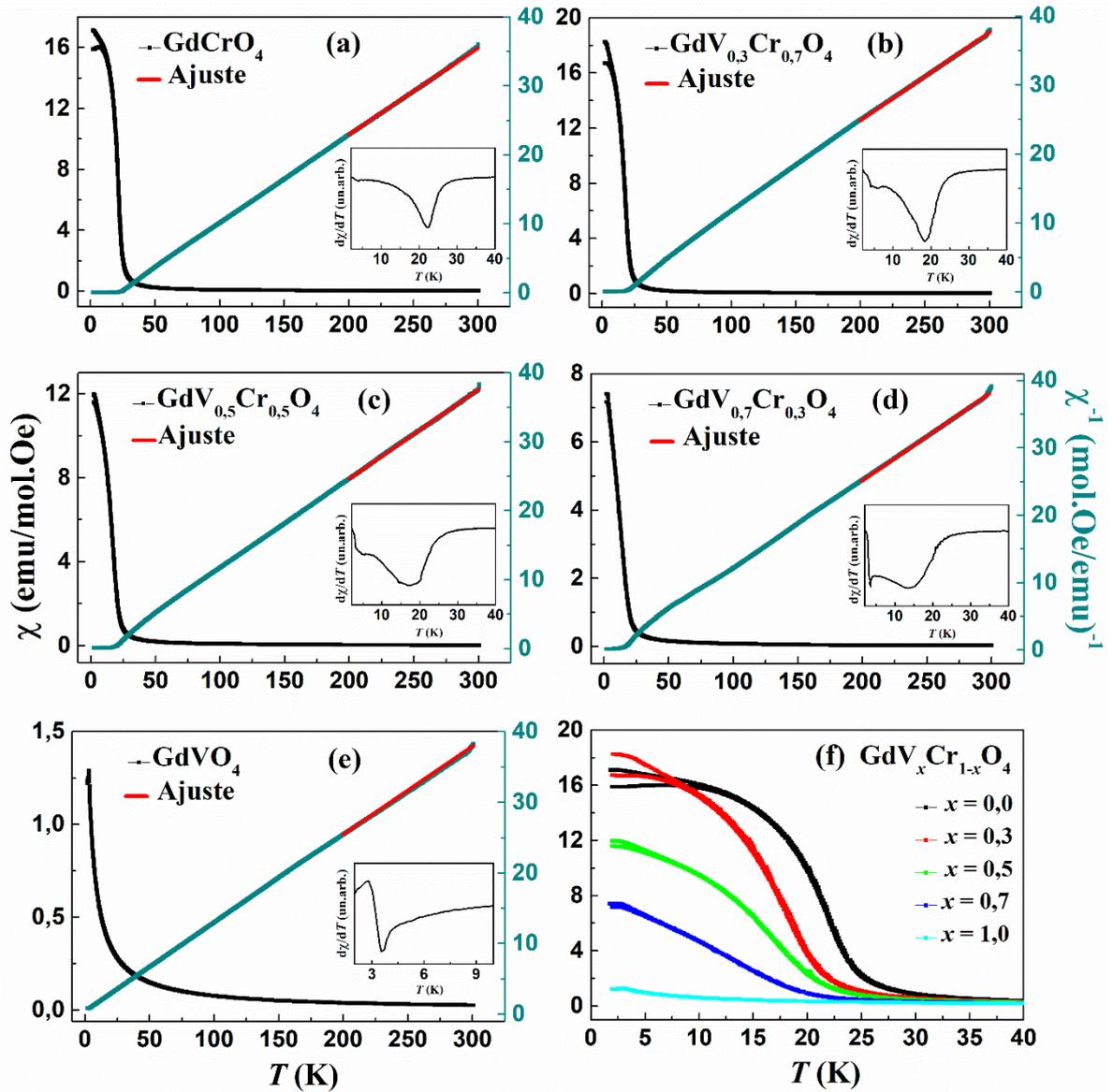


Figura 4.10: Curvas de susceptibilidade em função da temperatura nos modos ZFC/FC medidas em 1 kOe (em preto) e inverso da susceptibilidade para os compostos $\text{GdV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$, $0 \leq x \leq 1$. As linhas sólidas em vermelho são ajustes lineares realizados na região de alta temperatura. Nos destaques das figuras estão as derivadas das curvas FC em função da temperatura ($d\chi/dT$). (f) curvas ZFC/FC de todas as amostras.

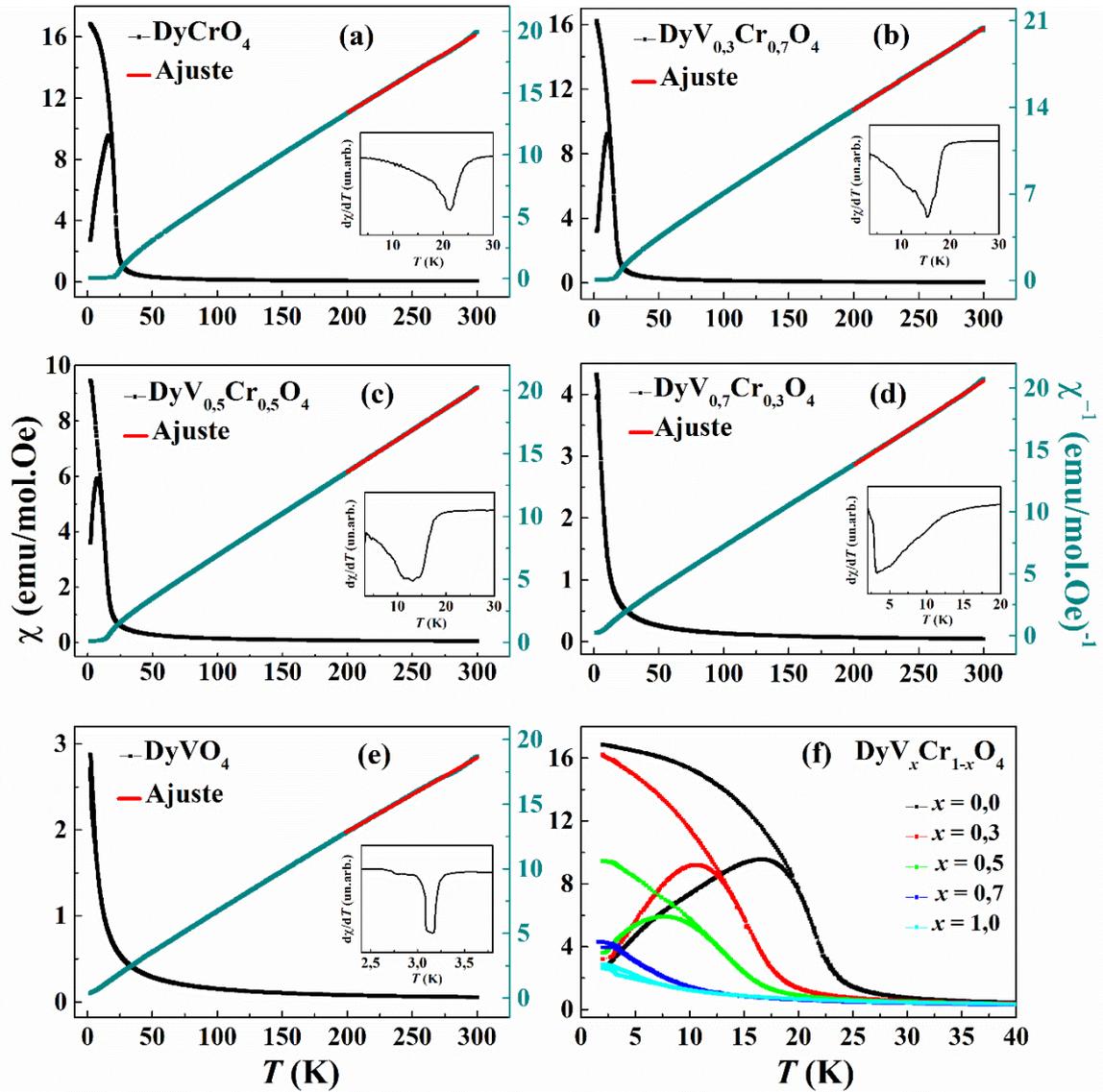


Figura 4.11: Curvas de susceptibilidade em função da temperatura nos modos ZFC/FC medidas em 1 kOe (em preto) e inverso da susceptibilidade para os compostos $\text{DyV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$, $0 \leq x \leq 1$. As linhas sólidas em vermelho são ajustes lineares realizados na região de alta temperatura. Nos destaques das figuras estão as derivadas das curvas FC em função da temperatura ($d\chi/dT$). (f) curvas ZFC/FC de todas as amostras.

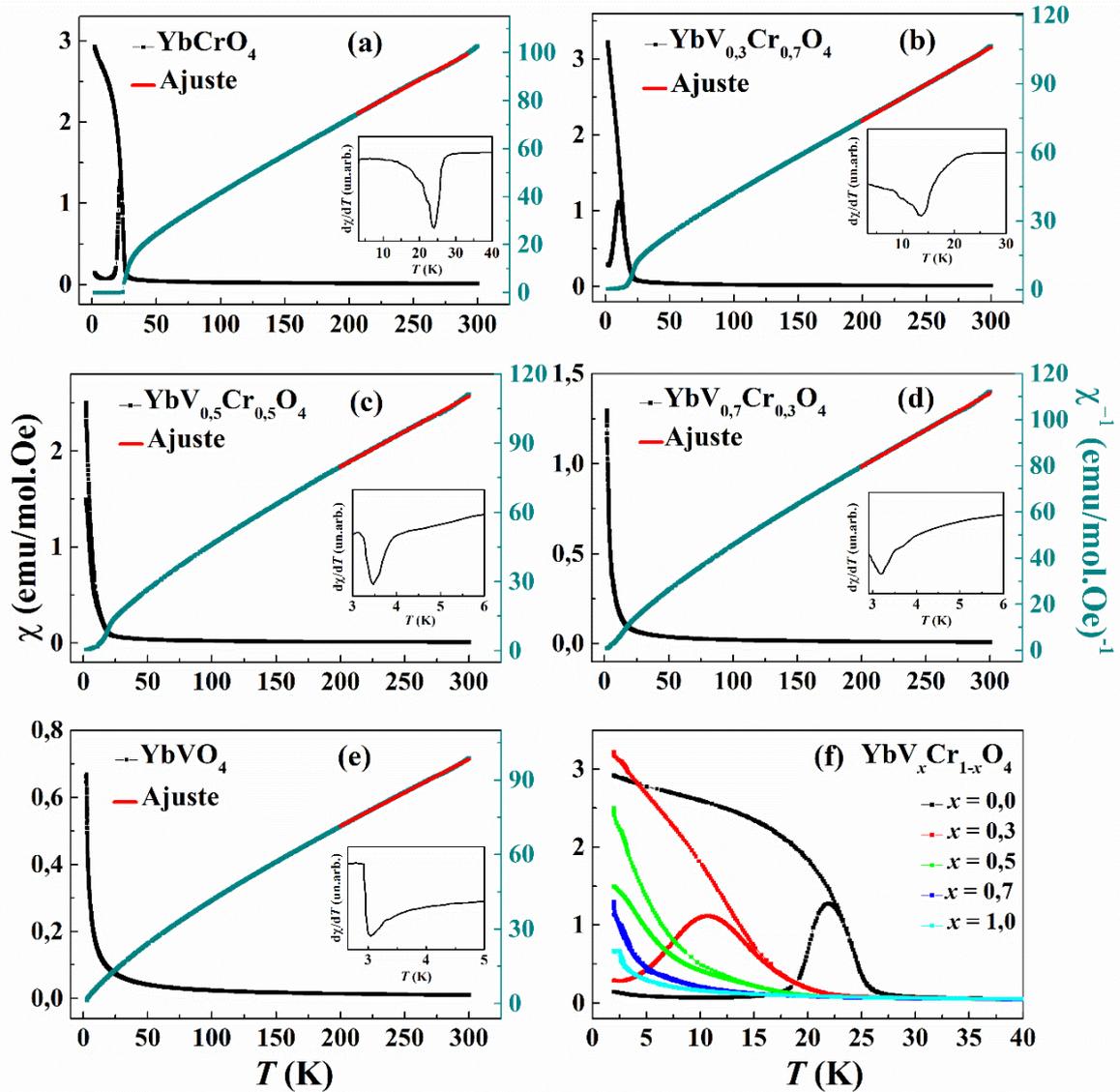


Figura 4.12: Curvas de susceptibilidade em função da temperatura nos modos ZFC/FC medidas em 1 kOe (em preto) e inverso da susceptibilidade para os compostos $\text{YbV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$, $0 \leq x \leq 1$. As linhas sólidas em vermelho são ajustes lineares realizados na região de alta temperatura. Nos destaques das figuras estão as derivadas das curvas FC em função da temperatura ($d\chi/dT$). (f) curvas ZFC/FC de todas as amostras.

Para uma maior precisão na obtenção das temperaturas de ordenamento dos compostos, foram realizadas derivadas nas curvas FC em função da temperatura, $d\chi/dT$ (exibidas no destaque de cada gráfico) [105]. Os valores obtidos para as temperaturas de transição ($T_{N,C}$) são descritos na Tabela 4.3 e mostrados na Figura 4.13. Os compostos com apenas um íon magnético (RVO_4) possuem $T_N \approx 3$ K e valores de Θ negativos. Isso indica um ordenamento antiferromagnético das sub-redes dos terras raras, confirmado por análises de difração de nêutrons em compostos RVO_4 ($R = \text{Gd}, \text{Dy}$ e Yb) [3,16,42,106]. Já os valores positivos de Θ para os compostos RCrO_4 indicam que os caminhos de interação magnética entre os íons $R\text{-O-Cr}$ ao longo do eixo c devem ser dominantes.

Para os compostos com $R = \text{Yb}$ e Dy foi realizada uma extrapolação linear usando a inclinação $dT_{N,C}/dx$, representada pelas linhas tracejadas na Figura 4.13. O resultado indica que as $T_{N,C}$ extrapolam para zero em concentrações críticas $x_c \approx 0,62$ e $0,85$, respectivamente. Ambas estão mais próximas da percolação limite de uma rede magnética de Heisenberg tridimensional ($3D \rightarrow x_c \approx 0,7$) do que de uma bidimensional ($2D \rightarrow x_c \approx 0,4$) [107–110].

Tabela 4.3: Temperatura de Néel ou Curie ($T_{N,C}$), Constante de Curie-Weiss (θ), Momento magnético efetivo experimental (μ_{eff}^{exp}) e teórico (μ_{eff}^{teo}), para os compostos $RV_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$, onde $R = \text{Gd}, \text{Dy}$ e Yb e $0 \leq x \leq 1$.

Amostras	x	$T_{N,C}$ (K)	θ (K)	μ_{eff}^{exp} (μ_B)	μ_{eff}^{teo} (μ_B)
GdV_xCr_{1-x}O₄	0,0	23,4(4)	22(2)	7,90	8,13
	0,3	18,1(3)	5(3)	7,93	8,07
	0,5	17,3(5)	10(2)	7,83	8,03
	0,7	14,5(4)	5(2)	7,93	8,00
	1,0	3,4(5)	-7(3)	8,00	7,94
DyV_xCr_{1-x}O₄	0,0	20,9(2)	7(2)	10,51	10,77
	0,3	15,5(2)	5(1)	10,31	10,73
	0,5	12,3(5)	2(2)	10,57	10,70
	0,7	3,8(3)	-2(3)	10,58	10,67
	1,0	3,1(2)	-2(1)	10,59	10,63
YbV_xCr_{1-x}O₄	0,0	23,5(3)	6(2)	4,22	4,85
	0,3	13,7(3)	4(3)	4,24	4,76
	0,5	3,5(3)	5(3)	4,03	4,69
	0,7	3,2(3)	-3(2)	4,19	4,63
	1,0	3,1(2)	-4(2)	4,38	4,53

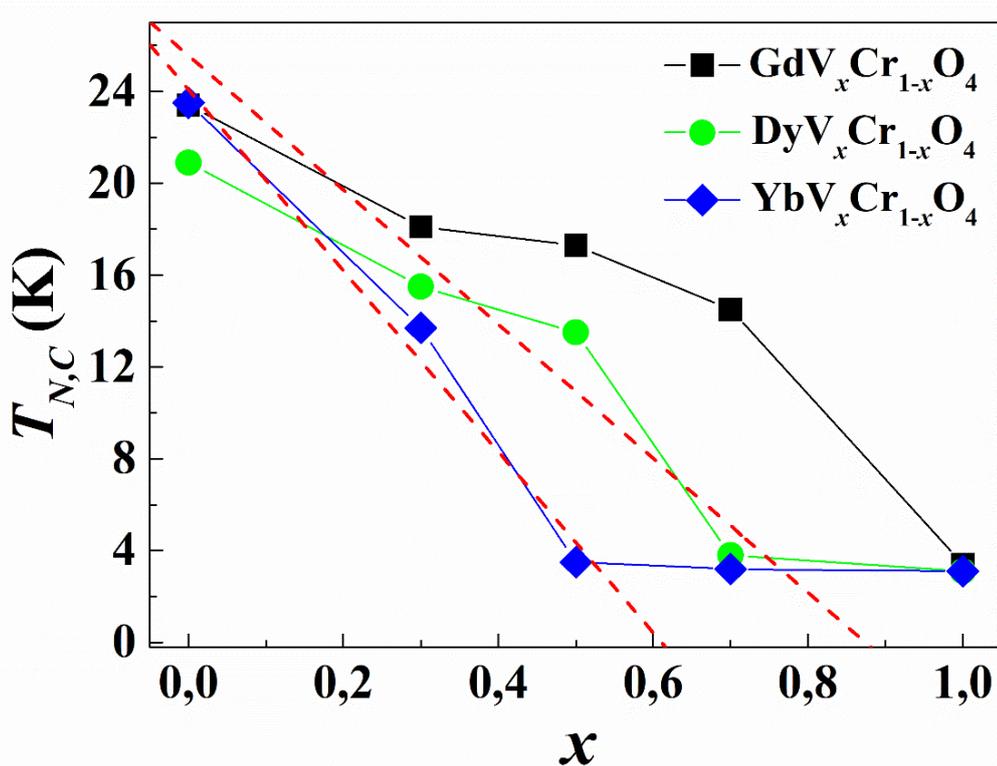


Figura 4.13: Dependência da temperatura de transição com o dopante para os compostos $RV_xCr_{1-x}O_4$, onde $R = \text{Gd}, \text{Dy}$ e Yb e $0 \leq x \leq 1$. A reta pontilhada representa a extrapolação linear em $R = \text{Yb}$.

Na seção 2.4 foi mostrado que do ponto de vista experimental, os efeitos de frustração podem ser obtidos a partir do parâmetro $f = |\theta|/T_{N,C}$. Esse parâmetro foi obtido para os diferentes compostos $RV_xCr_{1-x}O_4$ (com $R = \text{Gd}, \text{Dy}$ e Yb) em função da concentração de V como mostra a Figura 4.14. De acordo com esses resultados, f parece ser pouco afetado pelo terra rara e pelo dopante, apresentando valores relativamente próximos de 1 para todos os compostos. Esperaríamos valores de f bem maiores, já que esses materiais apresentam diferentes caminhos de interação magnética (ver Figura 4.5b) com diferentes \mathcal{J} positivos e negativos. Essa inconsistência pode ser justificada porque o \mathcal{J}_2 (FM ao longo do eixo c) é bem maior do que os demais \mathcal{J} 's ($\mathcal{J}_1, \mathcal{J}_3$ e \mathcal{J}_4) e o efeito da frustração proveniente da competição entre as diferentes interações magnéticas é negligenciado para essas famílias de compostos. Outro fato interessante é que os valores de f menores que 1 podem estar associados ao caso desses sistemas apresentarem duas fases magnéticas (R -AFM e Cr-FM), de modo que o θ obtido através dos ajustes deve ser um valor efetivo, e até onde sabemos os trabalhos sobre frustração magnética encontrados na literatura são para compostos que apresenta apenas um único íon magnético.

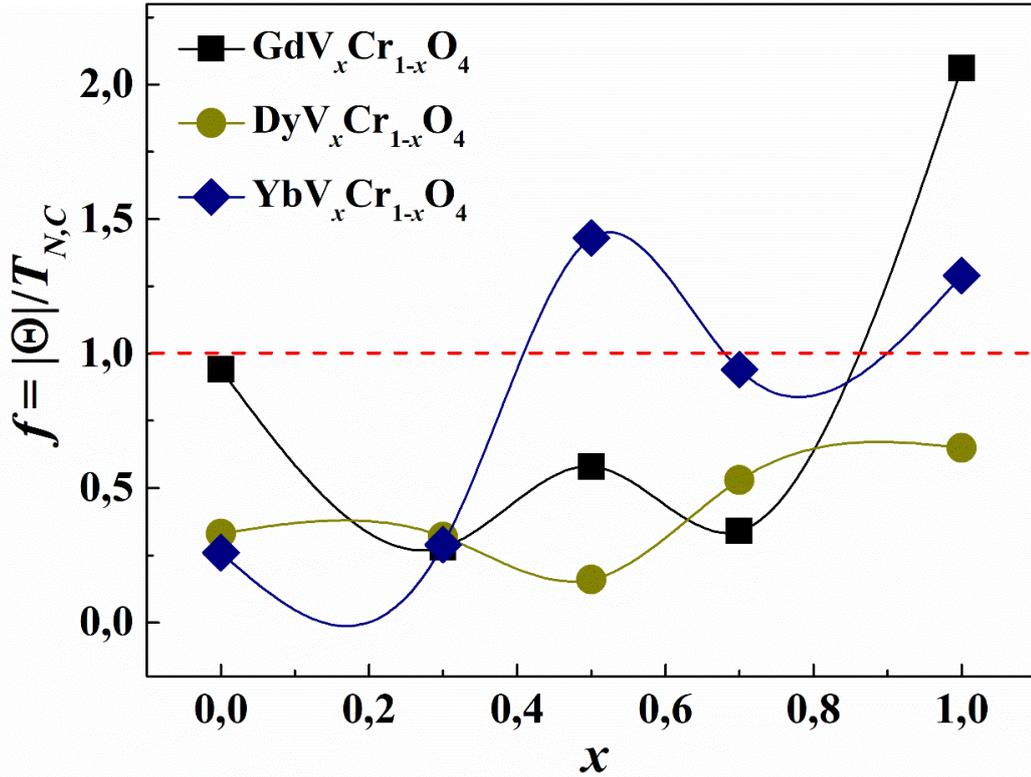


Figura 4.14: Parâmetro de frustração magnética f para os compostos $RV_xCr_{1-x}O_4$, onde $R = Gd, Dy$ e Yb e $0 \leq x \leq 1$. A linha tracejada indica a posição onde $f=1$.

Na Figura 4.15 são apresentadas as curvas de M vs H medidas em $T = 2$ K para os compostos (a) $GdV_xCr_{1-x}O_4$, (b) $DyV_xCr_{1-x}O_4$ e (c) $YbV_xCr_{1-x}O_4$, $0 \leq x \leq 1$. Nos destaques também são exibidas as curvas na região de baixo campo, evidenciando a presença de uma leve histerese magnética até $x = 0,5$. Para os compostos com $R = Gd$ e Dy , o valor máximo da magnetização diminui levemente com o aumento da concentração de V . No entanto, nos compostos com Yb ocorre o contrário, ou seja, a magnetização das amostras aumentam em função do aumento da concentração do dopante. Além disso, o campo coercivo é levemente estreitado na região de baixo campo das curvas de M vs H (até $x = 0,5$). Esse fenômeno pode aparecer em alguns sistemas de nanopartículas muito pequenas, em geral menores do que 10 nm, que apresenta forte efeito de superfície (*spins* descompensados na superfície) [100,111]. Porém, para essas amostras acreditamos que deve estar associado a outros fatores e muito provavelmente a características do próprio terra rara Yb , já que foi o único que apresentou esse comportamento. Existem trabalhos na literatura com compostos a base de Yb (ligas metálicas e óxidos) que apresentam estados fundamentais bem diversificados, onde podem existir flutuações de valência¹⁶ entre Yb^{2+} (não magnético) e Yb^{3+} (magnético), gerando instabilidades magnéticas [112–115]. Sendo assim, acreditamos que isso também pode estar acontecendo nas

¹⁶ A presença de bivalência não é muito comum nos lantanídeos, sendo o Yb um dos casos específicos [115].

nossas amostras, porém essa justificativa não é suficiente para explicar o estreitamento das curvas, evidenciando a complexidade das interações magnéticas presentes nesse sistema.

Para os compostos RVO_4 e $YCrO_4$ (apresentado na subseção 4.2.2), a magnetização em $T = 2$ K e $H = 70$ kOe atinge valores próximos a $6,2 \mu_B$ para o Gd, $7,0 \mu_B$ para o Dy, $2,1 \mu_B$ para o Yb e $0,8 \mu_B$ para o Cr. Esses valores estão apenas entre 50 e 89 % do valor esperado de $g_J J = 7,0 \mu_B / \text{Gd}$, $g_J J = 10,0 \mu_B / \text{Dy}$, $g_J J = 4,0 \mu_B / \text{Yb}$ e $g_J J = 1 \mu_B / \text{Cr}$ (estado S-puro $\rightarrow g_J = 2$ e $J = S = 1/2$). Já no caso dos compostos dopados, a magnetização atinge cerca de 80 % para $R = \text{Gd}$, 66 % para $R = \text{Dy}$ e 38 % para $R = \text{Yb}$. O fato da magnetização máxima não atingir o valor esperado de $g_J J$ pode indicar que o efeito do campo elétrico cristalino desempenha um papel importante no comportamento magnético desses compostos.

Como mencionado na seção 2.3, o efeito do CEF é forte nos metais de transição, fazendo com que o momento angular orbital seja congelado em uma direção. No entanto, quando um íon terra rara está dentro de um ambiente cristalino ele sente o efeito do campo elétrico associado aos íons vizinhos, fazendo com que ocorra uma quebra da degenerescência do multiplete de energia (níveis de energia que são descritos com os mesmos valores de S e L , mas com diferentes valores de J e possuem energias muito próximas) do estado fundamental em níveis de CEF¹⁷ [62,63]. No trabalho de Guo e colaboradores [116], foi calculado os níveis de energia de campo cristalino para toda a série de compostos RVO_4 . Segundo os autores, a divisão (*splitting*) total dos níveis de campo cristalino é ≈ 383 K para o Tb, ≈ 425 K para o Dy, ≈ 423 K para o Er, ≈ 456 K para o Yb e menor do que 1,4 K para o Gd. Então, se considerarmos que os níveis de energia de CEF para os compostos $RCrO_4$ não se distanciam muito dos compostos RVO_4 , temos que o *splitting* total está sempre acima da temperatura máxima utilizada em nossas medidas de suscetibilidade, indicando que os estados mais altos de campo cristalino não estão populados, e com isso o cálculo considerando o multiplete completo não é válido. Além disso, o campo elétrico cristalino também deve estar interferindo nos valores obtidos de Θ (apresentados na Tabela 4.3), já que todos eles foram obtidos por meio de ajustes abaixo do *splitting* total, $200 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$.

¹⁷ A separação dos níveis de energia pode influenciar na distribuição eletrônica dos elétrons, modificando algumas propriedades magnéticas.

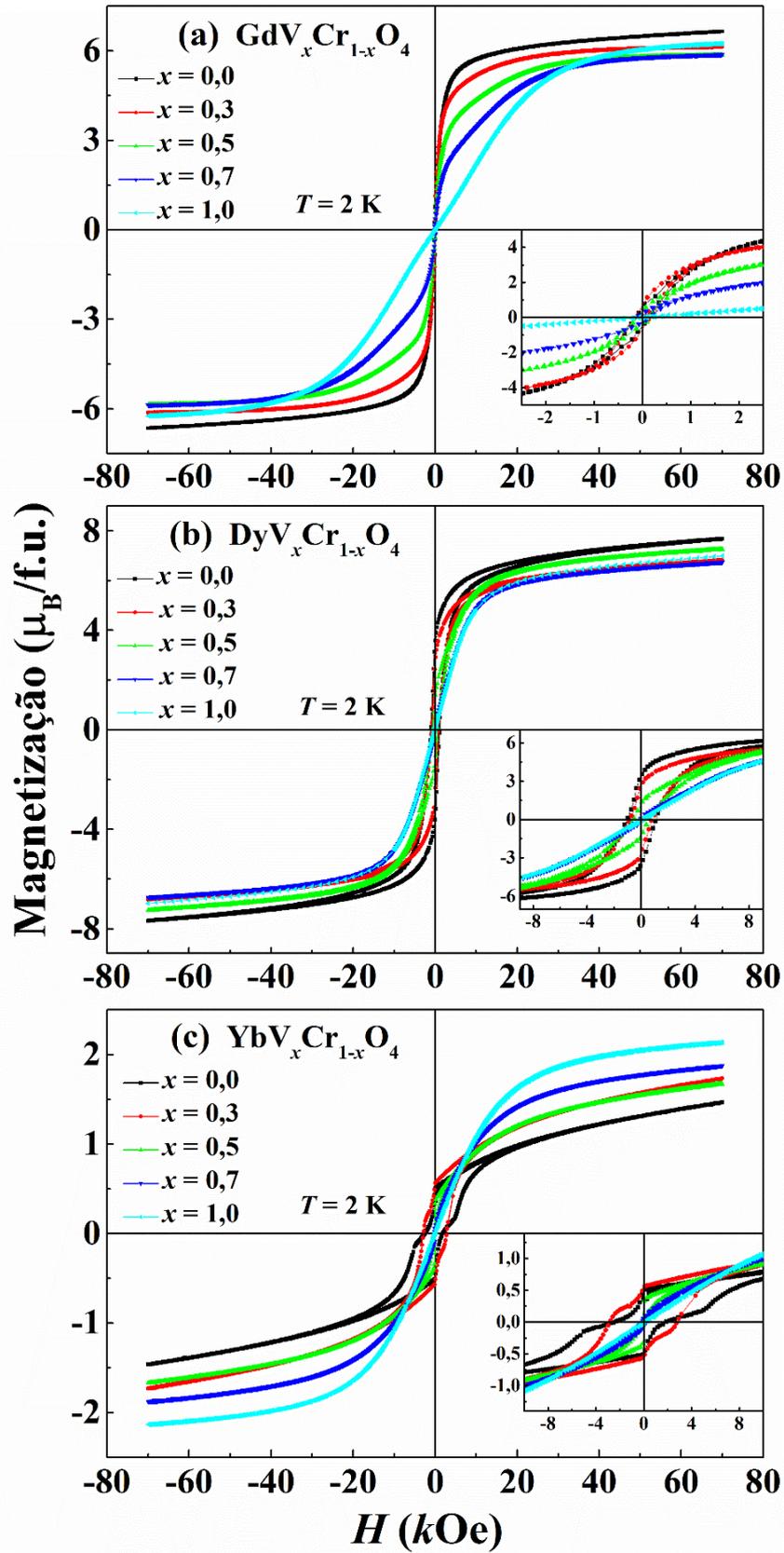


Figura 4.15: Curvas do momento magnético em função do campo aplicado realizadas em 2 K para os compostos (a) $\text{GdV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$, (b) $\text{DyV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$ e (c) $\text{YbV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$, $0 \leq x \leq 1$. Os destaques das figuras mostram a ampliação das curvas na região de baixo campo.

4.2 ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DE COMPOSTOS $R\text{CrO}_4$ DOPADOS COM Y

4.2.1 Caracterização Estrutural

As Figuras 4.16, 4.17 e 4.18 mostram os padrões de DRX aliados aos resultados de refinamento Rietveld para os compostos $R_{1-x}Y_x\text{CrO}_4$, $R = \text{Gd}$, Dy e Yb , respectivamente. As curvas em preto representam os dados experimentais, as linhas sólidas vermelhas os padrões calculados e as linhas sólidas azuis a diferença entre os dados experimentais e calculados. Já as barras verticais correspondem as posições dos picos de Bragg consistentes com os padrões da estrutura do tipo zircônia ZrSiO_4 (ICSD 15759), simetria tetragonal e grupo espacial $I4_1/amd$.

Para evidenciar a influência do Y nas propriedades estruturais dos compostos, foram construídos gráficos com a ampliação do pico de DRX mais intenso (referente à família de planos $\{020\}$) e são apresentados nas Figuras 4.16b, 4.17b e 4.18b. Tomando como referência a linha tracejada verde, notamos um evidente deslocamento dos picos para mais alto ângulo para os compostos $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_4$ e $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_4$ e para mais baixo ângulo para os compostos $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_4$. Esse comportamento está relacionado a mudança dos parâmetros de rede, devido a diferença entre os raios iônicos do Y e dos terras raras, onde $r_{\text{Gd}} > r_{\text{Dy}} > r_{\text{Y}}^{18} > r_{\text{Yb}}$. No caso das amostras dopadas com V as alterações nos parâmetros estruturais foram menos evidentes pelo fato dos raios iônicos do V e Cr serem próximos. Além disso, destacamos também que assim como na subseção 4.1.1, os padrões de DRX apresentam picos com a base mais alargada, possivelmente associada a sistemas com ampla distribuição de tamanhos.

Os parâmetros de rede extraídos do refinamento Rietveld são apresentados na Figura 4.19. Esses resultados concordam com o que foi observado na ampliação dos picos nos padrões de DRX das Figuras 4.16, 4.17 e 4.18. Para os compostos $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_4$ e $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_4$ é observado um decréscimo sistemático dos parâmetros a , b e c com o aumento de x e para os compostos $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_4$ é verificado um aumento sistemático dos parâmetros de rede com o aumento do dopante.

¹⁸ $r_{\text{Y}} = 1,159 \text{ \AA}$ (considerando número de coordenação 8) [73].

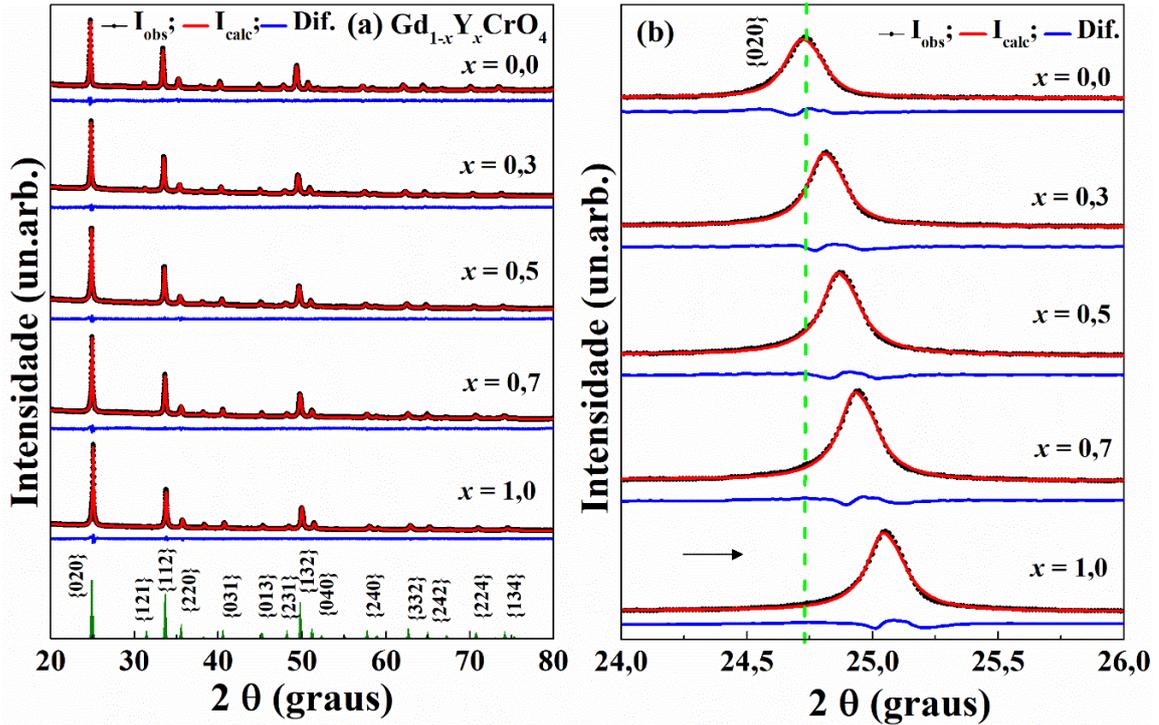


Figura 4.16: (a) Padrões de DRX calculado (Y_{calc}) e experimental (Y_{obs}) para os compostos $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_4$, $0 \leq x \leq 1$. A linha azul é a diferença entre Y_{calc} e Y_{obs} . As barras verticais verdes indicam as posições dos picos para o GdCrO_4 (ICSD 51903). (b) Ampliação do pico mais intenso referente à família de planos $\{020\}$.

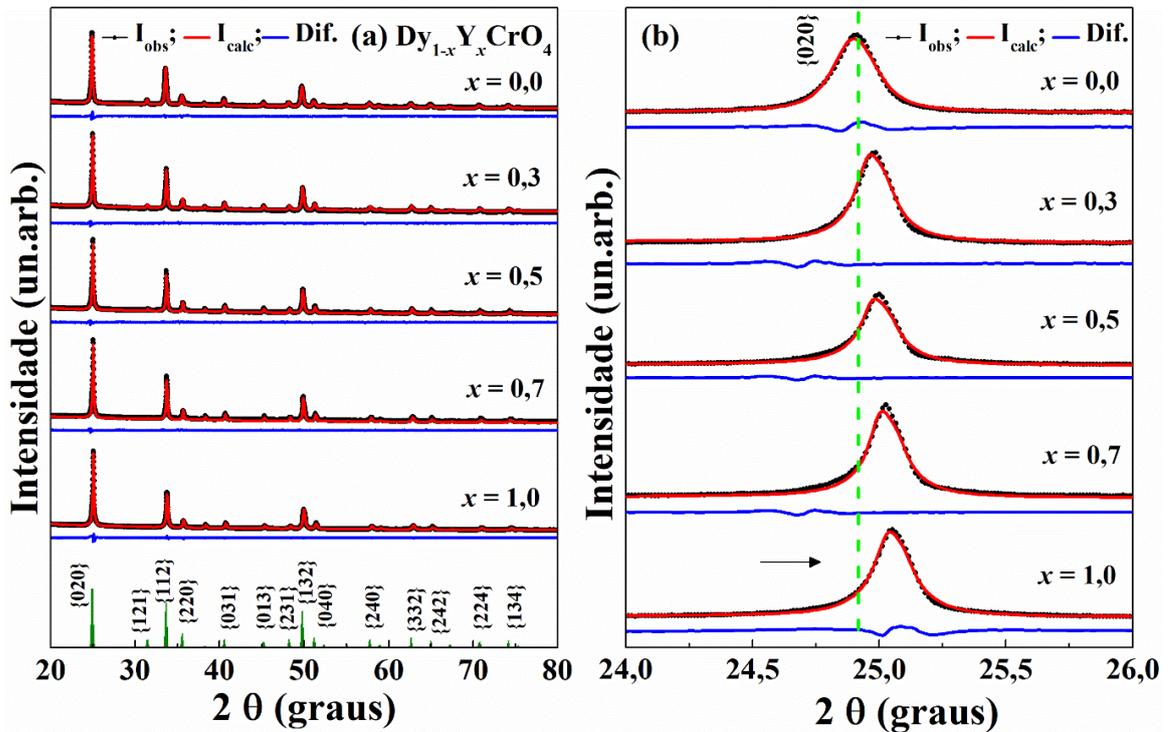


Figura 4.17: (a) Padrões de DRX calculado (Y_{calc}) e experimental (Y_{obs}) para os compostos $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_4$, $0 \leq x \leq 1$. A linha azul é a diferença entre Y_{calc} e Y_{obs} . As barras verticais verdes indicam as posições dos picos para o DyCrO_4 (ICSD 167716). (b) Ampliação do pico mais intenso referente à família de planos $\{020\}$.

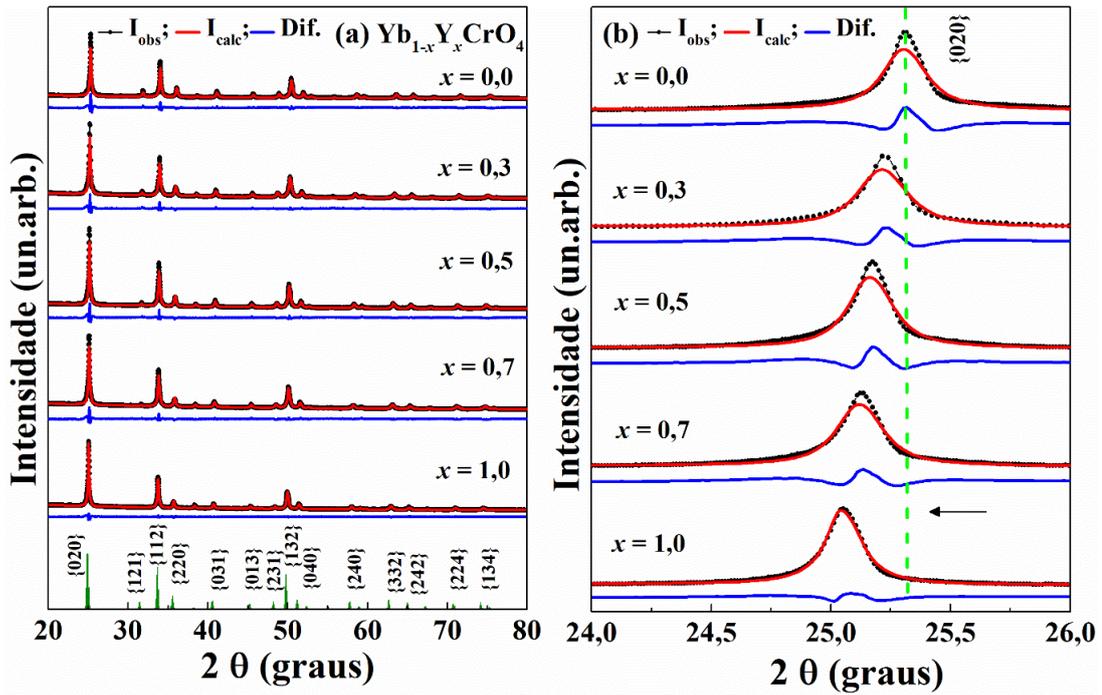


Figura 4.18: (a) Padrões de DRX calculado (Y_{calc}) e experimental (Y_{obs}) para os compostos $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_4$, $0 \leq x \leq 1$. A linha azul é a diferença entre Y_{calc} e Y_{obs} . As barras verticais verdes indicam as posições dos picos para o YbCrO_4 (ICSD 51906). (b) Ampliação do pico mais intenso referente à família de planos $\{020\}$.

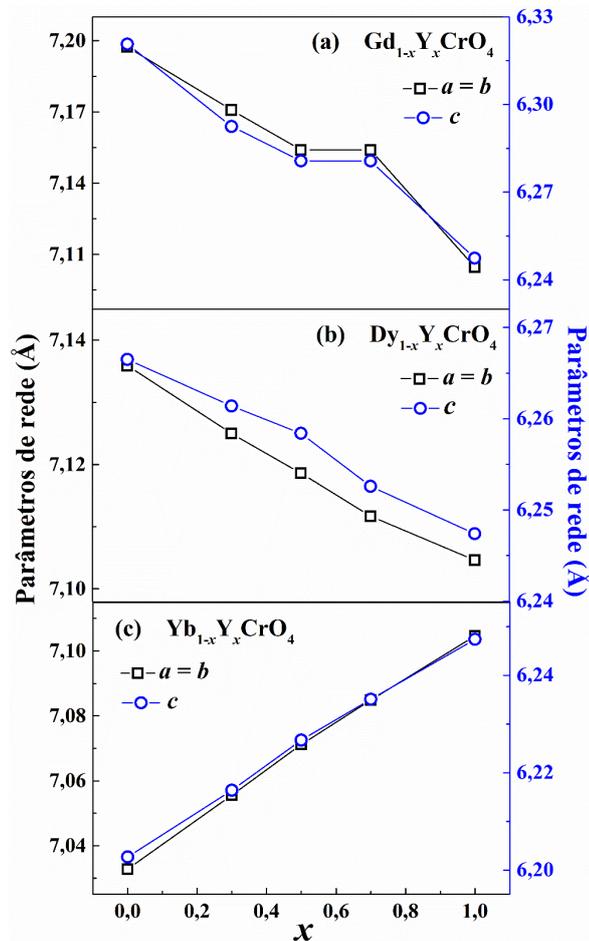


Figura 4.19: Parâmetros de rede (a , b e c) extraídos do refinamento Rietveld para os compostos (a) $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_4$, (b) $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_4$ e (c) $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_4$, $0 \leq x \leq 1$.

Os parâmetros de rede, volume da cela unitária e o fator de confiança S obtidos dos refinamentos estão descritos na Tabela 4.4. Além disso, também são apresentados os resultados do tamanho médio dos cristalitos (calculados utilizando a equação de Scherrer) para todas as amostras. Como podemos notar, o tamanho médio dos cristalitos foram significativamente alterados com a inserção do dopante na família de compostos $Dy_{1-x}Y_xCrO_4$, de modo que seus tamanhos variam entre 37 e 68 nm. Já nos compostos $Yb_{1-x}Y_xCrO_4$ existe uma alteração razoável de 36 a 50 nm e no caso dos compostos $Gd_{1-x}Y_xCrO_4$ o tamanho médio dos cristalitos praticamente não foram alterados, pois com a inserção do Y os tamanhos permaneceram praticamente dentro da incerteza, variando de 45 a 50 nm. No mais, de forma similar ao caso da família de compostos $RV_xCr_{1-x}O_4$, os tamanhos médios dos cristalitos foram da ordem de nanômetros.

Tabela 4.4: Parâmetros de rede, volume da cela unitária e fator de confiança S extraído do refinamento Rietveld e o tamanho médio dos cristalitos para os compostos $R_{1-x}Y_xCrO_4$ ($R = Gd, Dy$ e Yb ; $0 \leq x \leq 1$).

Amostras	x	Parâmetros de rede (Å)		Volume (Å ³)	S	t (nm)
		$a = b$	c			
Gd_{1-x}Y_xCrO₄	0,0	7,1974(2)	6,3207(2)	326,97(2)	1,24	46(4)
	0,3	7,1708(2)	6,2925(2)	323,56(2)	1,23	47(5)
	0,5	7,1540(2)	6,2807(2)	321,45(2)	1,23	45(5)
	0,7	7,1540(2)	6,2807(2)	319,31(2)	1,45	50(4)
	1,0	7,1046(2)	6,2474(1)	315,34(1)	1,75	50(5)
Dy_{1-x}Y_xCrO₄	0,0	7,1359(2)	6,2665(1)	319,10(1)	1,58	37(3)
	0,3	7,1250(2)	6,2614(1)	317,86(1)	1,43	56(5)
	0,5	7,1186(2)	6,2584(1)	317,14(1)	1,69	68(4)
	0,7	7,1117(1)	6,2526(1)	316,23(1)	1,62	68(6)
	1,0	7,1046(2)	6,2474(1)	315,34(1)	1,75	50(5)
Yb_{1-x}Y_xCrO₄	0,0	7,0328 (3)	6,2027(2)	306,79(2)	3,84	42(1)
	0,3	7,0556(4)	6,2164(3)	309,46(3)	2,88	36(1)
	0,5	7,0712(2)	6,2267(2)	311,35(2)	3,04	41(1)
	0,7	7,0849(2)	6,2351(2)	312,97(2)	2,56	39(1)
	1,0	7,1046(2)	6,2474(1)	315,34(1)	1,75	50(5)

A Figura 4.20 mostra o espectro de EDS obtido para o composto $Yb_{0,5}Y_{0,5}CrO_4$. Assim como na subseção 4.1.1, foram detectados todos os elementos da composição química da

amostra, ou seja, Yb, Y, Cr e O. A análise elementar semiquantitativa dos resultados de EDS (apresentadas na Tabela 4.5) para os compostos $R_{0,5}Y_{0,5}CrO_4$ ($R = Gd, Dy$ e Yb) também apresentam uma boa concordância com as concentrações nominais. Portanto, a síntese das amostras foi eficaz nos processos de dopagem tanto no sítio do cromo quanto do terra rara.

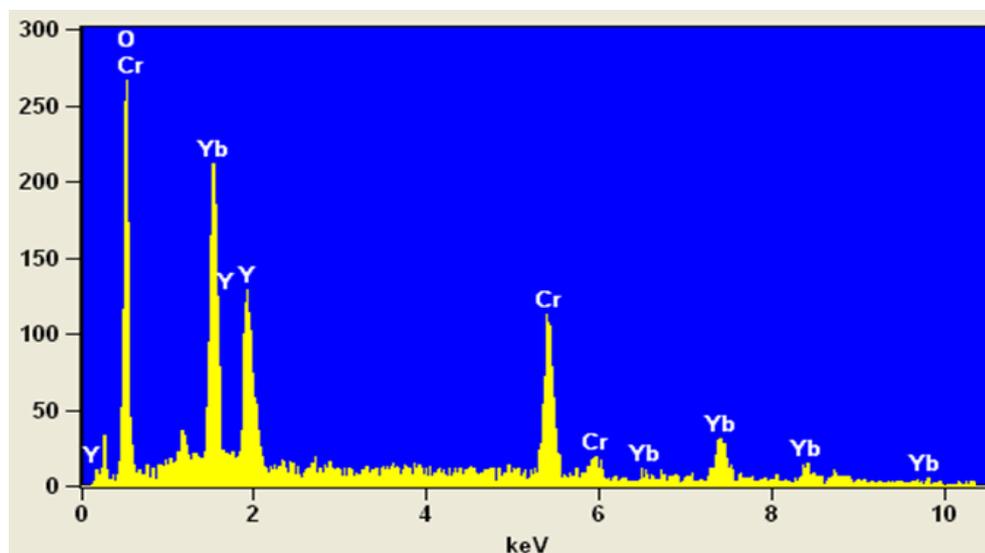


Figura 4.20: Espectro de EDS para o composto $Yb_{0,5}Y_{0,5}CrO_4$.

Tabela 4.5: Resultados obtidos da análise semiquantitativa de EDS para os compostos $R_{0,5}Y_{0,5}CrO_4$ ($R = Gd, Dy$ e Yb).

Amostras	Elemento	Conc. nominal	Conc. obtida
$Gd_{0,5}Y_{0,5}CrO_4$	Gd	0,50	0,51(2)
	Y	0,50	0,49(1)
$Dy_{0,5}Y_{0,5}CrO_4$	Dy	0,50	0,44(1)
	Y	0,50	0,56(1)
$Yb_{0,5}Y_{0,5}CrO_4$	Yb	0,50	0,53(2)
	Y	0,50	0,47(1)

4.2.2 Caracterização Magnética

Nessa subseção serão apresentados os resultados de magnetização para os compostos $RCrO_4$ ($R = Gd, Dy$ e Yb) dopados com diferentes concentrações de Y no sítio do terra rara, para obter um melhor entendimento das propriedades magnéticas individual do Cr. Esse estudo será realizado de forma similar e complementar ao realizado na subseção 4.1.2, porém será apresentado de forma mais resumida, já que os fundamentos para explicação das análises dos dados são basicamente os mesmos.

A Figura 4.21 exibe as curvas ZFC/FC com um campo magnético aplicado de $H = 100$ Oe, evidenciando uma forte histerese térmica abaixo da temperatura de transição para todos os compostos mas que reduz significativamente para a amostra YCrO_4 que apresenta apenas a contribuição de um íon magnético. Como já mencionado anteriormente, algumas características das curvas de $\chi(T)$ dos compostos RCrO_4 estão associadas a importante contribuição das interações $R\text{-O-Cr}$, onde a sub-rede do Cr é ordenada ferromagneticamente ($T_C \approx 9$ K) e polariza a sub-rede do terra rara, aumentando a T_C para ≈ 20 K [38].

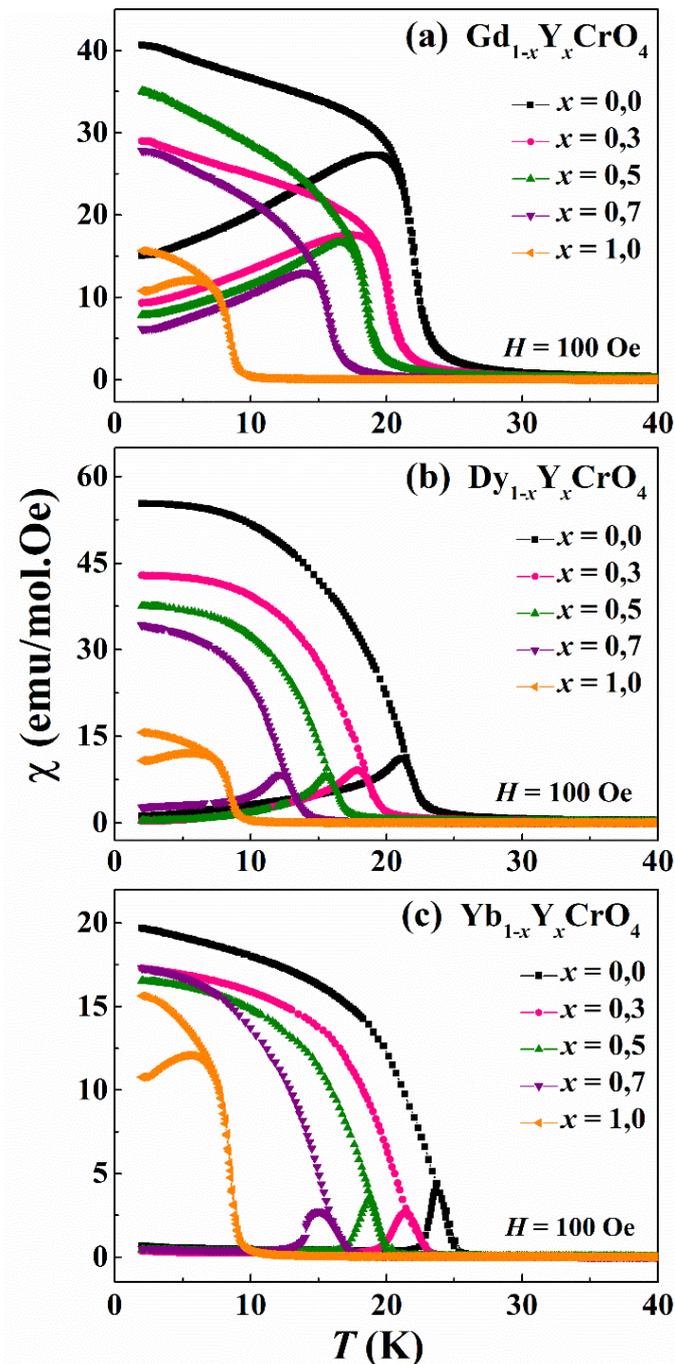


Figura 4.21: Curvas de suscetibilidade ZFC/FC medidas em $H = 100$ Oe para os compostos (a) $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_4$, (b) $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_4$ e (c) $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_4$, $0 \leq x \leq 1$.

As Figuras 4.22, 4.23 e 4.24 apresentam as curvas ZFC/FC medidas em $H = 1$ kOe (em preto) para os compostos $R_{1-x}Y_xCrO_4$ com $R = Gd, Dy$ e Yb , respectivamente. De acordo com esses resultados, para $H = 1$ kOe existe apenas uma pequena separação entre as curvas quando $R = Gd$. Já nos demais sistemas as histereses térmicas (ainda mais evidentes do que as apresentadas na subseção 4.1.2) começam a enfraquecer com o aumento da concentração do Y, principalmente no sistema com $R = Dy$. Nessas figuras também são apresentados os resultados do inverso da susceptibilidade das curvas FC e os ajustes lineares na região de alta temperatura, a partir do qual foi possível obter os valores de θ e μ_{eff}^{exp} usando a lei de Curie-Weiss, $\chi(T) = \chi_0 + C/(T - \theta)$. Para o cálculo do momento efetivo teórico (μ_{eff}^{teo}) foram considerados os íons magnéticos presente em cada amostra, as regras de Hund e a concentração nominal ($\mu_{eff}^{teo} = \sqrt{(1-x)\mu_R^2 + \mu_{Cr}^2}$). Esses valores estão descritos na Tabela 4.6 e os resultados mostram uma boa concordância entre μ_{eff}^{teo} e μ_{eff}^{exp} para todas as amostras.

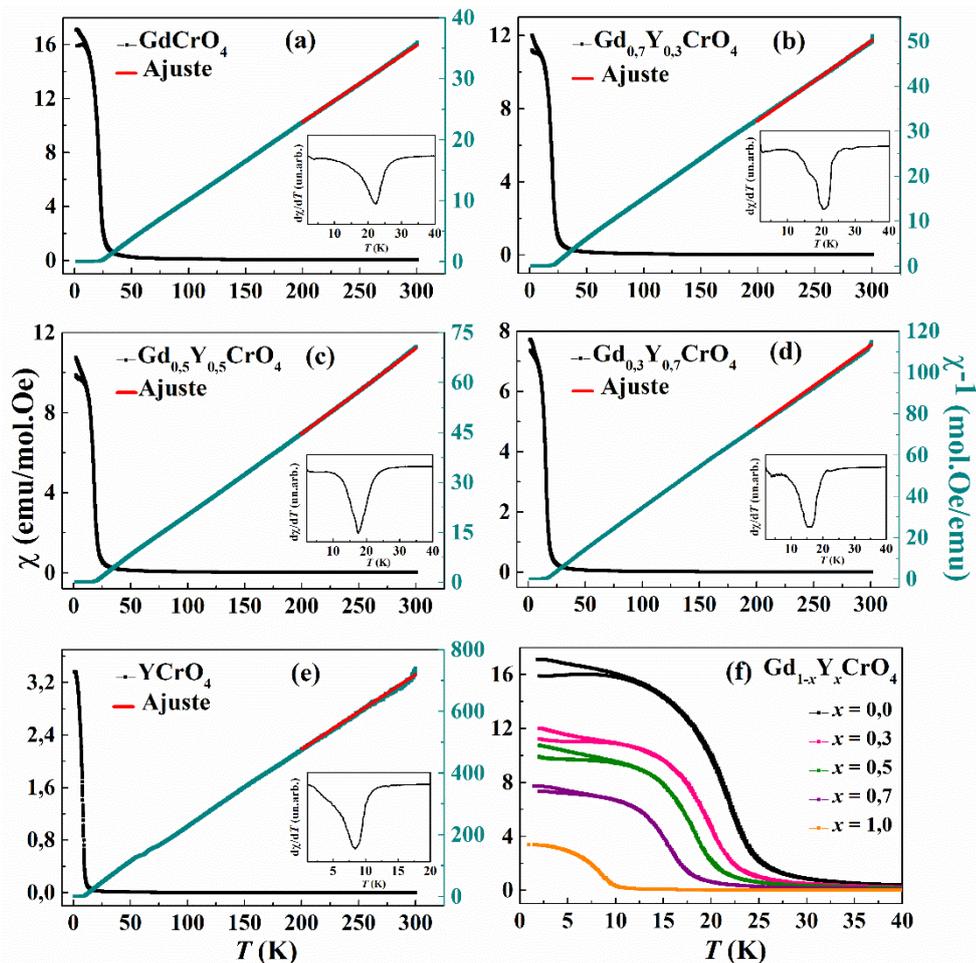


Figura 4.22: Curvas de susceptibilidade em função da temperatura nos modos ZFC/FC medidas em 1 kOe (em preto) e inverso da susceptibilidade para os compostos $Gd_{1-x}Y_xCrO_4$, $0 \leq x \leq 1$. As linhas sólidas em vermelho são ajustes lineares realizados na região de alta temperatura. Nos destaques das figuras estão as derivadas das curvas FC em função da temperatura ($d\chi/dT$). (f) curvas ZFC/FC de todas as amostras.

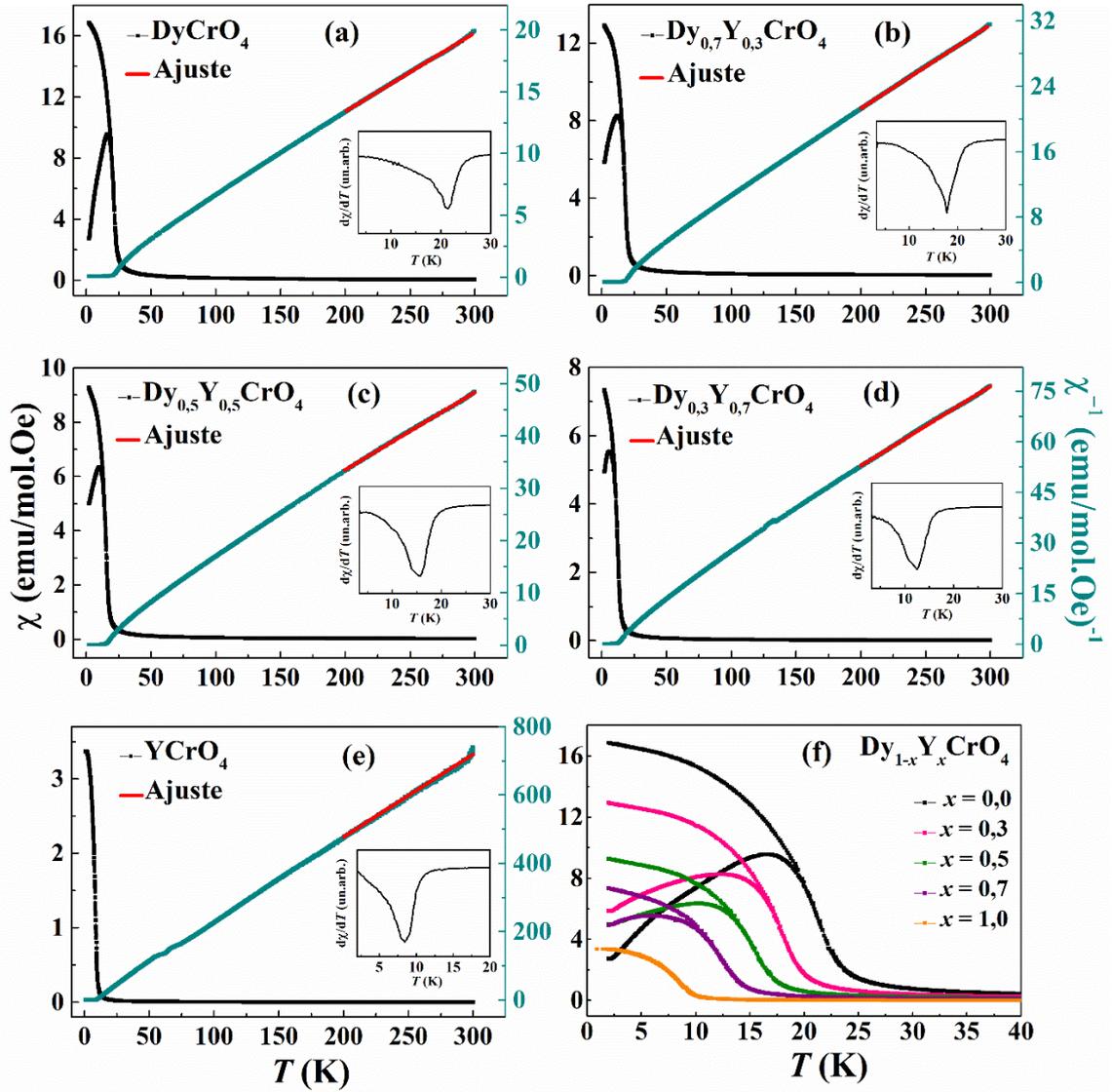


Figura 4.23: Curvas de susceptibilidade em função da temperatura nos modos ZFC/FC medidas em 1 kOe (em preto) e inverso da susceptibilidade para os compostos $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_4$, $0 \leq x \leq 1$. As linhas sólidas em vermelho são ajustes lineares realizados na região de alta temperatura. Nos destaques das figuras estão as derivadas das curvas FC em função da temperatura ($d\chi/dT$). (f) curvas ZFC/FC de todas as amostras.

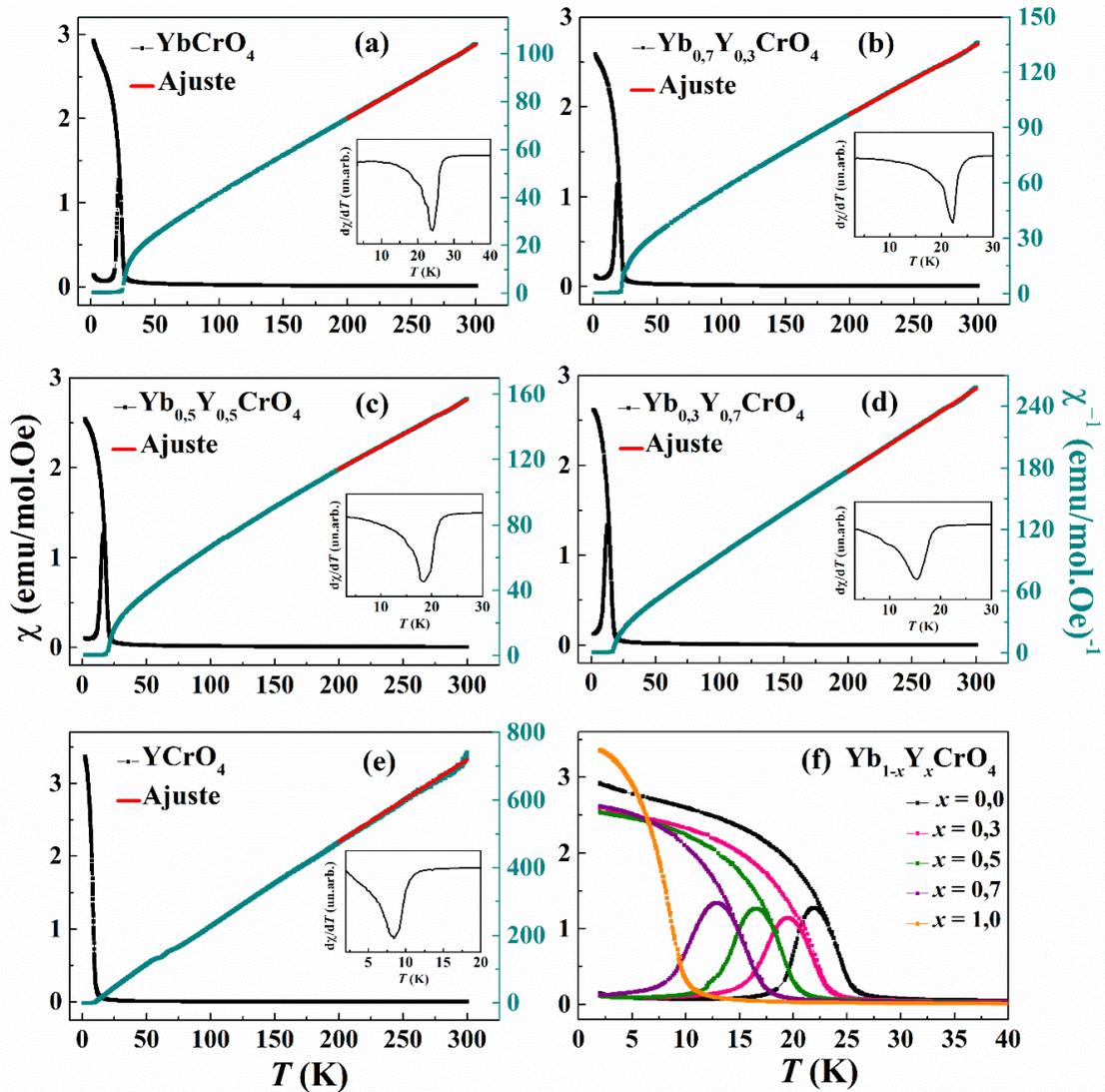


Figura 4.24: Curvas de susceptibilidade em função da temperatura nos modos ZFC/FC medidas em 1 kOe (em preto) e inverso da susceptibilidade para os compostos $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_4$, $0 \leq x \leq 1$. As linhas sólidas em vermelho são ajustes lineares realizados na região de alta temperatura. Nos destaques das figuras estão as derivadas das curvas FC em função da temperatura ($d\chi/dT$). (f) curvas ZFC/FC de todas as amostras.

Os valores da temperatura de transição (obtidos a partir de $d\chi/dT$, apresentados nos destaques das Figuras 4.22, 4.23 e 4.24) são mostrados na Figura 4.25 em função da concentração do Y. Esses resultados confirmam que $T_{N,C}$ decresce sistematicamente com o aumento do dopante, independentemente do terra rara utilizado. Isso está relacionado ao fato de que a inserção do íon não magnético Y^{3+} enfraquece as interações $(R,Y)\text{-O-Cr}$. Nesse caso, a energia térmica do sistema ($k_B T$) supera a energia das interações magnéticas, levando a uma redução na temperatura de transição em relação aos compostos $R\text{CrO}_4$. A amostra YCrO_4 apresenta temperatura de transição e de Curie-Weiss, $T_C = 8,5$ K e $\theta = 7$ K, sugerindo uma ordem FM da sub-rede do Cr^{5+} . Além disso, na Tabela 4.6 também observamos que para as demais amostras os valores de θ também são positivos, indicando que os caminhos de interação magnética entre os íons $R\text{-O-Cr}$ ao longo do eixo c devem ser dominantes.

Tabela 4.6: Temperatura de Curie ou Néel ($T_{N,C}$), Constante de Curie-Weiss (θ), Momento magnético efetivo experimental (μ_{eff}^{exp}) e teórico (μ_{eff}^{teo}), para os compostos $R_{1-x}Y_xCrO_4$, onde $R = Gd, Dy$ e Yb e $0 \leq x \leq 1$.

Amostras	x	$T_{N,C}$ (K)	θ (K)	$\mu_{eff}^{exp}(\mu_B)$	$\mu_{eff}^{teo}(\mu_B)$
Gd_{1-x}Y_xCrO₄	0,0	23,4(4)	22(2)	7,90	8,13
	0,3	20,3(4)	16(4)	6,78	6,86
	0,5	17,7(5)	19(4)	5,76	5,87
	0,7	15,5(4)	14(4)	4,47	4,68
	1,0	8,5(4)	7(3)	1,79	1,73
Dy_{1-x}Y_xCrO₄	0,0	20,9(2)	7(2)	10,51	10,77
	0,3	17,7(2)	6(2)	8,32	9,06
	0,5	15,1(4)	3(4)	6,71	7,71
	0,7	11,9(4)	3(2)	5,31	6,07
	1,0	8,5(4)	7(3)	1,79	1,73
Yb_{1-x}Y_xCrO₄	0,0	23,5(3)	6(2)	4,22	4,85
	0,3	21,7(2)	12(3)	3,50	4,17
	0,5	18,7(4)	5(4)	3,33	3,64
	0,7	15,4(4)	3(2)	2,94	3,02
	1,0	8,5(4)	7(3)	1,79	1,73

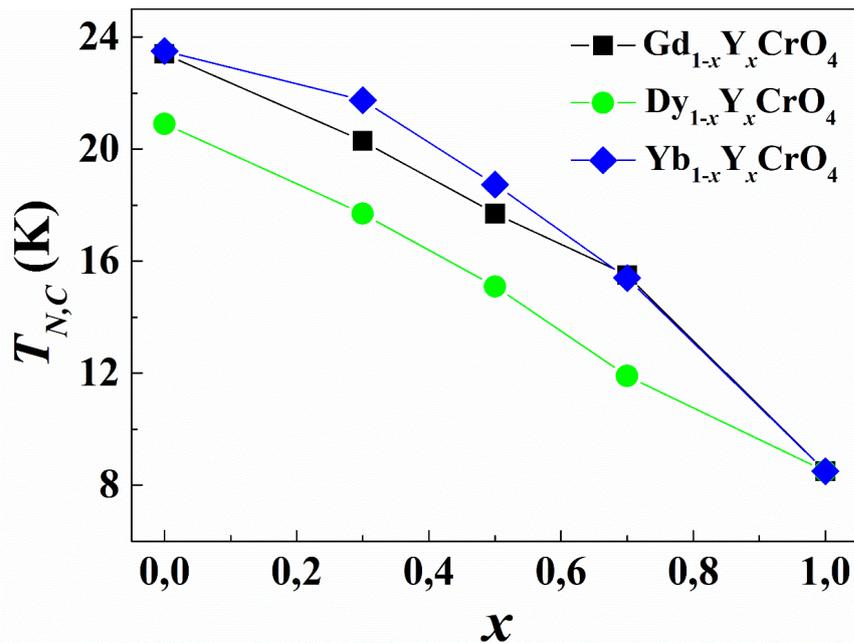


Figura 4.25: Dependência da temperatura de transição com o dopante para os compostos $R_{1-x}Y_xCrO_4$, onde $R = Gd, Dy$ e Yb e $0 \leq x \leq 1$.

A Figura 4.26 mostra a variação do parâmetro de frustração ($f = |\Theta|/T_{N,C}$) em função do dopante Y para os diferentes terras raras. Analisando inicialmente a contribuição do cromo, ou seja, a amostra YCrO_4 (o ponto onde $x = 1,0$) notamos que o valor de f é próximo de 1. No entanto, para as amostras com concentrações intermediárias de Y é observado uma pequena variação nos valores de f que pode estar associada ao fato da dopagem induzir vacâncias de oxigênio e/ou defeitos estruturais, induzindo um grau de desordem nos compostos. Assim como na subseção 4.1.2, acreditamos que os valores obtidos de f estão associados ao fato de que a interação ferromagnética ao longo do eixo c é muito maior do que as demais existentes nesses materiais e o efeito da frustração proveniente da competição entre as diferentes interações magnéticas é negligenciado.

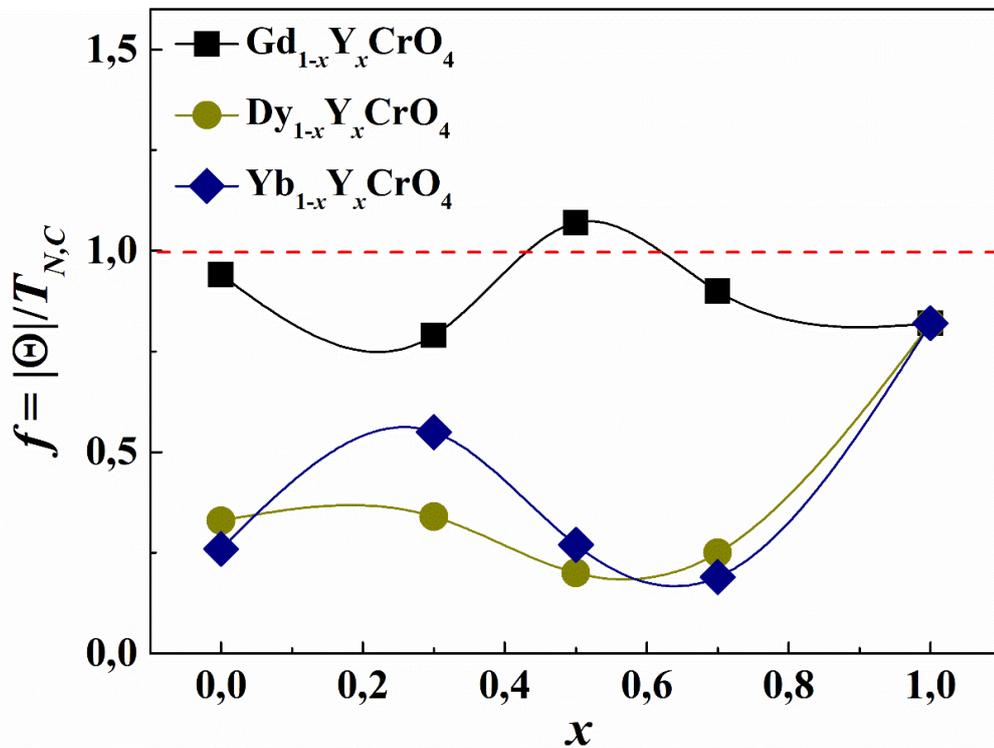


Figura 4.26: Parâmetro de frustração magnética f para os compostos $R_{1-x}Y_x\text{CrO}_4$, onde $R = \text{Gd}, \text{Dy}$ e Yb e $0 \leq x \leq 1$. A linha tracejada indica a posição onde $f=1$.

A Figura 4.27 mostra as curvas de M vs H realizadas em $T = 2\text{K}$ para os compostos (a) $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_4$, (b) $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_4$ e (c) $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_4$. Nos destaques também são apresentadas as curvas na região de baixo campo, evidenciando a presença de uma histerese magnética ainda mais evidente do que na subseção 4.1.2. Além disso, também notamos que para $R = \text{Gd}$ e Dy o valor máximo da magnetização diminui progressivamente com o aumento da concentração de Y. Porém, para $R = \text{Yb}$ a magnetização das amostras dopadas diminuem em relação a YbCrO_4 ,

mas permanecem praticamente constante para as concentrações intermediárias. Provavelmente isso está associado a diferença nos valores dos momentos magnéticos do íon Yb^{3+} em relação ao Gd^{3+} e Dy^{3+} .

No caso específico do sistema de amostras $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_4$ é possível observar dois comportamentos. No primeiro deles, na região de baixo campo, é observado uma anomalia similar ao que já tínhamos visto para o sistema $\text{YbV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$. Como já mencionado, esse comportamento pode estar associado a características do próprio Yb. Por outro lado, na região de alto campo, as amostras com Yb, principalmente YbCrO_4 , é observado um comportamento linear indicando um não saturamento das curvas mesmo para campos de $H = 70 \text{ kOe}$. Isso sugere uma contribuição antiferromagnética, justificada pelo J_3 (AFM no plano a - b).

No trabalho de Indra e colaboradores, os resultados obtidos das curvas de M vs H para os compostos $(\text{Gd}, \text{Ho}, \text{Y})\text{CrO}_4$ [39] são caracterizados por um valor constante de magnetização para $H \approx 30 \text{ kOe}$. No entanto, o momento magnético não atinge o valor esperado de gJ para os íons de terras raras. Isso também foi observado nos nossos resultados da subseção 4.1.2 e nos compostos dopados com Y apresentados na Figura 4.27. Nestes últimos, o valor máximo da magnetização em $T = 2\text{K}$ e $H = 70 \text{ kOe}$ atinge cerca de 80 % para $R = \text{Gd}$, 57 % para $R = \text{Dy}$ e 35 % para $R = \text{Yb}$ do valor do multiplete completo. Então, assim como discutido na subseção 4.1.2, esses resultados indicam que o campo elétrico cristalino desempenha um papel importante no comportamento magnético desses compostos. Como já mencionado, os níveis de energia de campo cristalino para os compostos $R\text{VO}_4$ do trabalho de Guo e colaboradores [116] mostram que o *splitting* total do esquema de campo cristalino é maior do que a temperatura máxima utilizada nas medidas de suscetibilidade. Sendo assim, isso implica que os estados mais altos de campo cristalino não estão populados, de modo que o cálculo considerando o multiplete completo não é válido para esses compostos.

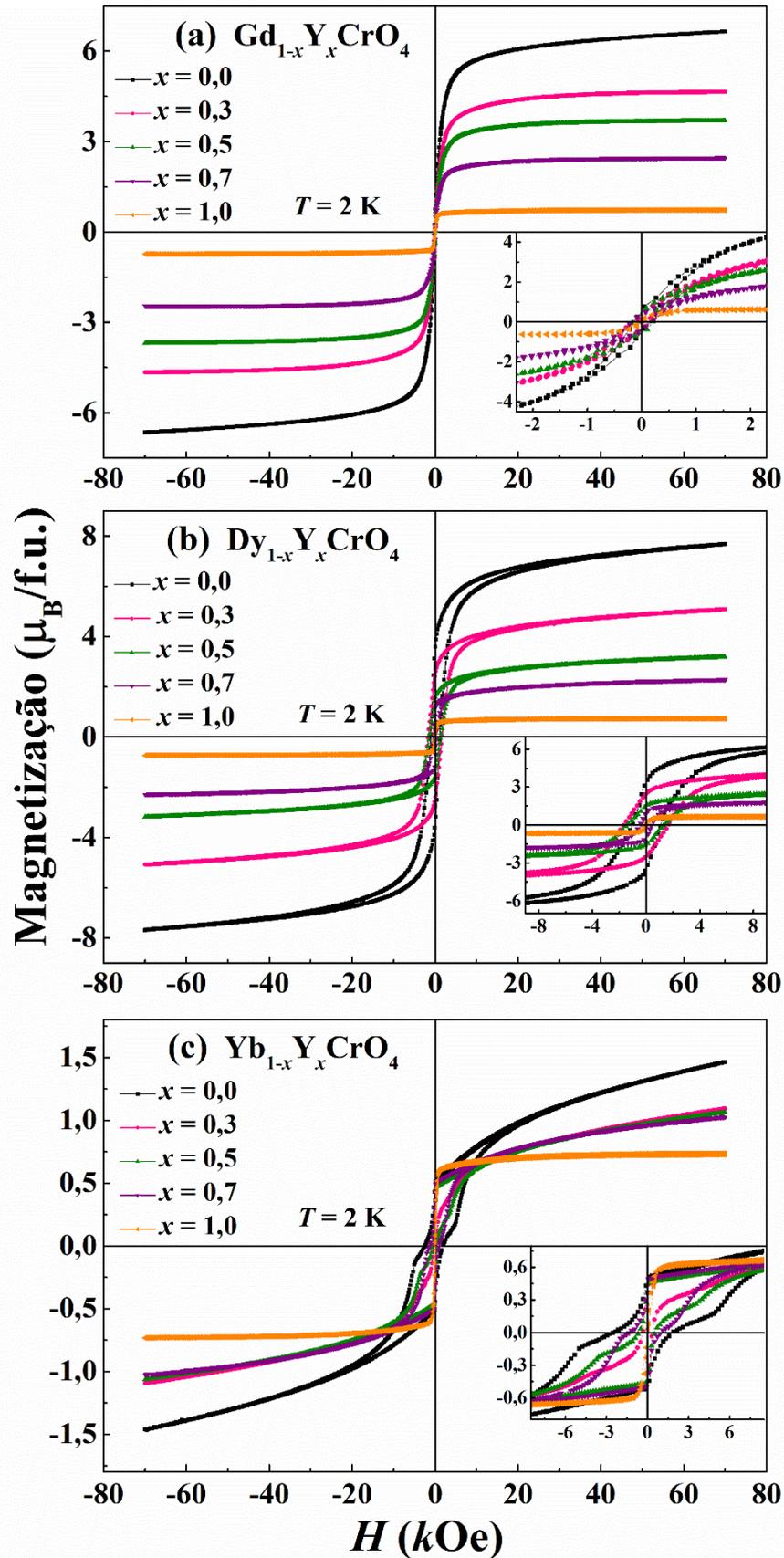


Figura 4.27: Curvas do momento magnético em função do campo magnético aplicado realizadas em 2 K para os compostos (a) $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_4$, (b) $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_4$ e (c) $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_4$, onde $0 \leq x \leq 1$. Os destaques das figuras mostram a ampliação das curvas na região de baixo campo.

CAPÍTULO 5

5 CONCLUSÕES

O método de coprecipitação se mostrou eficaz na obtenção dos compostos $RV_xCr_{1-x}O_4$ e $R_{1-x}Y_xCrO_4$, para $R = Gd, Tb, Dy, Er$ e Yb e $0 \leq x \leq 1$. Os resultados de DRX aliados ao refinamento de Rietveld confirmam a formação de fase única com uma estrutura do tipo zircônia, simetria tetragonal e grupo espacial $I4_1/amd$ para todas as amostras. Além disso, esses resultados mostram que a inserção do V, independentemente do terra rara, induz um aumento não sistemático dos parâmetros de rede. Já com a inserção de Y, a alteração dos parâmetros de rede são mais sistemáticas entre os três eixos. As mudanças observadas nos parâmetros de rede e no volume da cela unitária estão associadas às diferenças entre os raios iônicos dos íons V^{5+} / Cr^{5+} e Y^{3+} / R^{3+} . As análises semiquantitativas de EDS evidenciam o sucesso da dopagem em ambos os sítios, de forma que as concentrações obtidas foram muito próximas das nominais.

Do ponto de vista magnético, as medidas de ZFC/FC são caracterizadas por histereses térmicas abaixo da temperatura de transição. Independentemente do íon terra rara utilizado, a inserção de V leva a um decréscimo gradativo da susceptibilidade e da histerese e os valores obtidos para os μ_{eff}^{exp} estão em bom acordo com os do μ_{eff}^{teo} .

Os compostos com apenas um íon magnético, RVO_4 , apresentam as menores temperaturas de transição $T_N \approx 3$ K com diferentes valores de θ negativos caracterizando um ordenamento antiferromagnético e o composto $YCrO_4$ apresenta $T_C = 8,5$ K e $\theta = 7$ K apresentando um ordenamento ferromagnético. Nos sistemas $DyV_xCr_{1-x}O_4$ e $YbV_xCr_{1-x}O_4$, a diluição suprimiu o estado ordenado de modo que as temperaturas de transições decrescem continuamente, extrapolando a zero em concentrações críticas de $x_c \approx 0,84$ e $x_c \approx 0,62$, respectivamente.

O aumento da $T_{N,C}$ nos compostos $RCrO_4$, $R_{1-x}Y_xCrO_4$ e $RV_xCr_{1-x}O_4$ (com $x \leq 0,7$) sugere que a interação R-O-Cr desempenha um papel importante na determinação das propriedades magnéticas desses materiais. Para essas amostras existem dois caminhos de interação magnética R-O-Cr que acarretam em valores e sinais diferentes de J , um que favorece um ordenamento ferromagnético ao longo do eixo c (J_2) e outro que favorece um ordenamento antiferromagnético no plano $a-b$ (J_3). Apesar de termos utilizado as regras de GKA para interpretar nossos resultados, não sabemos ao certo se elas são totalmente válidas para explicar o comportamento magnético de compostos que possuem interação magnética entre elétrons provenientes de diferentes orbitais e acreditamos que é necessário mais trabalhos que

investiguem detalhadamente esse tipo de interação. Além disso, embora haja muitos caminhos de interação magnética nos compostos $RCrO_4$, os valores de f indicam que os efeitos de frustração parecem estar estabilizados.

As curvas de M_{vsH} são consistentes com os resultados de $\chi(T)$, de modo que os compostos com apenas um íon magnético apresentam os menores valores de magnetização e à medida que são adicionados os íons R^{3+} e Cr^{5+} essa magnetização aumenta. Além disso, os resultados indicam que os valores máximos da magnetização das curvas de M_{vsH} não atingem o valor esperado de gJ para o multiplete completo, sendo uma evidência da presença de efeito de CEF nesses compostos.

Os compostos com $R = Yb$ apresentaram curvas de M_{vsH} peculiares, onde a substituição do Cr por V aumenta a magnetização de saturação e existe uma evidente anomalia na região de baixo campo (para algumas concentrações de V e Y). Além disso, foi verificado que a dopagem com os dois íons não magnéticos interfere no campo coercivo e na magnetização remanente dos *loops* de histerese. O surgimento dessas peculiaridades ainda não estão claros, mas acreditamos que podem estar associadas a particularidades do próprio terra rara, por exemplo, a bivalência do Yb.

CAPÍTULO 6

6 PERSPECTIVAS

- Realizar medidas de susceptibilidade AC para descrever melhor nossos argumentos do comportamento das curvas ZFC/FC abaixo da temperatura de transição.
- Obter curvas de ZFC/FC em campos magnéticos altos, para verificar em que campo as histereses térmicas dos compostos com $R = Yb$ são suprimidas.
- Entender melhor o comportamento peculiar das curvas de M_v vs H dos compostos com Yb em diferentes temperaturas.
- Aprimorar as análises magnéticas dos compostos com $R = Tb$ e Er dopados com V e Y para escrita de um artigo.
- Concluir a escrita e publicar artigos científicos dos resultados ainda não publicados.

REFERÊNCIAS

- [1] FINCH, R. J.; HANCHAR J. M. Structure and Chemistry of Zircon and Zircon-Group Minerals. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 53, p. 1–25, jan. 2003.
- [2] SÁEZ-PUCHE, R. et al. Structural and magnetic characterization of RCrO_4 oxides (R =Nd, Er and Tm). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 171, p. 161–169, fev. 2003.
- [3] DEY, K. et al. Cryogenic magnetocaloric effect in zircon-type RVO_4 (R = Gd, Ho, Er, and Yb). **Journal of Materials Chemistry C**, v. 5, p. 1646–1650, jan. 2017.
- [4] GARG, A. B. et al. ScVO_4 under non-hydrostatic compression: a new metastable polymorph. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 29, p. 055401, fev. 2017.
- [5] JIMÉNEZ, E.; ISASI, J.; SÁEZ-PUCHE, R. Field-Induced Magnetic Properties in RCrO_4 Oxides (R=Pr, Gd, Tb, Tm, and Yb). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 164, p. 313–319, mar. 2002.
- [6] VOSOUGHIFAR, M. Nanocrystalline GdVO_4 : Synthesis, characterization, optical and photocatalytic properties. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, p. 6119–6124, abr. 2017.
- [7] RAY, A.; MAITRA, T. Nature of transport gap and magnetic order in zircon and scheelite type DyCrO_4 from first principles. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 27, p. 105501, mar. 2015.
- [8] GUBANOV, V. A.; ELLIS, D. E.; FOTIEV, A. A. Rare-Earth Orthovanadates: Covalency, Chemical Bonding, and Optical Spectra. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 21, p. 303–324, fev. 1977.
- [9] LIU, Y. et al. Tunable photoluminescence and magnetic properties of Dy^{3+} and Eu^{3+} doped GdVO_4 multifunctional phosphors. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, p. 26638–26644, set. 2015.
- [10] PALILLA, F. C.; LEVINE, A. K. $\text{YVO}_4:\text{Eu}$: a Highly Efficient, Red-Emitting Phosphor for High Pressure Mercury Lamps. **Applied Optics**, v. 5, p. 1467–1468, mai. 1966.
- [11] SZCZESZAK, A. et al. Structural, Spectroscopic, and Magnetic Properties of Eu^{3+} -Doped GdVO_4 Nanocrystals Synthesized by a Hydrothermal Method. **Inorganic Chemistry**, v. 53, p. 12243–12252, dez. 2014.
- [12] TORO-GONZÁLEZ, M. et al. Multifunctional $\text{GdVO}_4:\text{Eu}$ core–shell nanoparticles containing 225 Ac for targeted alpha therapy and molecular imaging. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 6, p. 7985–7997, nov. 2018.
- [13] MIDYA, A. et al. 3d-4f spin interaction induced giant magnetocaloric effect in zircon-type DyCrO_4 and HoCrO_4 compounds. **Applied Physics Letters**, v. 103, p. 092402, ago. 2013.
- [14] DONG, Q. Y. et al. Ericsson-like giant magnetocaloric effect in $\text{GdCrO}_4\text{--ErCrO}_4$ composite oxides near liquid hydrogen temperature. **Materials Letters**, v. 161, p. 669–673, dez. 2015.
- [15] EREMIN, M. V. Large linear magnetoelectric effect induced by an external magnetic field in the collinear antiferromagnet DyCrO_4 . **Physical Review B**, v. 102, p. 104107, set. 2020.
- [16] PALACIOS, E. et al. Magnetic structures and magnetocaloric effect in RVO_4 (R = Gd, Nd). **Physical Review B**, v. 97, p. 214401, 1 jun. 2018.

- [17] BALLI, M. et al. Strong conventional and rotating magnetocaloric effects in TbVO₄ crystals over a wide cryogenic temperature range. **Physical Review Materials**, v. 4, p. 114411, nov. 2020.
- [18] INDRA, A.; GIRI, S. Multiferroic order and re-entrant spin-glass-like state in DyCrO₄. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 489, p. 165467, nov. 2019.
- [19] MOHANTY, P. et al. Thermal decomposition of GdCrO₄ to GdCrO₃: Structure and magnetism. **AIP Advances**, v. 11, p. 015235, jan. 2021.
- [20] SUNDARAYYA, Y. et al. Hydrothermal Synthesis and Magnetic Properties of ErCrO₄ Nanoparticles. **solid state physics**, v. 1591, p. 529–530, abr. 2014.
- [21] OKA, Y.; YAO, T.; YAMAMOTO, N. Hydrothermal Synthesis of Lanthanum Vanadates: Synthesis and Crystal Structures of Zircon-Type LaVO₄ and a New Compound LaV₃O₉. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 152, p. 486–491, mar. 2000.
- [22] FABIAN, F. A. et al. Structural and magnetic phase transition observed in the YCrO_{3+y} compound. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 702, p. 244–248, abr. 2017.
- [23] SANTOS-GARCÍA, A. J. DOS et al. Determination of the crystal and magnetic structure of the DyCrO₄ -scheelite polymorph by neutron diffraction. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 549, p. 012021, nov. 2014.
- [24] BERGQVIST, L. et al. Magnetic Percolation in Diluted Magnetic Semiconductors. **Physical Review Letters**, v. 93, p. 137202, set. 2004.
- [25] VIBHAKAR, A. M. et al. Effects of magnetic dilution in the ferrimagnetic columnar ordered Sm₂MnMnMn_{4-x}Ti_xO₁₂ perovskites. **Physical Review B**, v. 102, p. 214428, dez. 2020.
- [26] PATCHEDJIEV, S. M.; WHITEHEAD, J. P.; DE'BELL, K. Effects of dilution on the magnetic ordering of a two-dimensional lattice of dipolar magnets. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 17, p. 2137–2147, abr. 2005.
- [27] BEDNORZ, J. G.; MULLER, K. A. Perovskite-type oxides The new approach to high-T_c superconductivity. **Rev. Mod. Phys.**, v. 60, p. 585, jul. 1988.
- [28] SALAMON, M. B.; JAIME, M. The physics of manganites: Structure and transport. **Reviews of Modern Physics**, v. 73, p. 583, ago. 2001.
- [29] LI, H. et al. Bonding Characteristics, Thermal Expansibility, and Compressibility of RXO₄ (R = Rare Earths, X = P, As) within Monazite and Zircon Structures. **Inorganic Chemistry**, v. 48, p. 4542–4548, maio 2009.
- [30] JIMENEZ, E.; ISASI, J.; SÁEZ-PUCHE, R. Synthesis, structural characterization and magnetic properties of RCrO₄ oxides, R = Nd, Sm, Eu and Lu. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 312, p. 53–59, jun. 2000.
- [31] JIMÉNEZ, E.; ISASI, J.; SÁEZ-PUCHE, R. Structural and magnetic characterization of zircon-type PrCrO₄ oxide. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 323–324, p. 115–118, jul. 2001.
- [32] LONG, Y. W. et al. High-pressure Raman scattering study on zircon- to scheelite-type structural phase transitions of RCrO₄. **Journal of Applied Physics**, v. 103, p. 093542, mai. 2008.
- [33] DOS SANTOS-GARCÍA, A. J. et al. Synthesis and magnetic properties of the high-

pressure scheelite-type GdCrO_4 polymorph. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 194, p. 119–126, out. 2012.

[34] CLIMENT, E. et al. Phase transition induced by pressure in TbCrO_4 oxide: Relationship structure–properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 488, p. 524–527, dez. 2009.

[35] REID, A. F.; RINGWOOD, A. E. Newly Observed High Pressure Transformations in Mn_3O_4 , CaAl_2O_4 AND ZrSiO_4 . **Earth and Planetary Science Letters**, v. 6, p. 205–208, abr. 1969.

[36] KUSABA, K. et al. Structural Considerations on the Mechanism of the Shock-Induced Zircon-Scheelite Transition in ZrSiO_4 . **Phys. Chem. Solids**, v. 47, p. 675–679, jan. 1986.

[37] LONG, Y. et al. Various 3d-4f spin interactions and field-induced metamagnetism in the Cr^{5+} system DyCrO_4 . **Physical Review B**, v. 83, p. 024416, 31 jan. 2011.

[38] PALACIOS, E. et al. Effect of Gd polarization on the large magnetocaloric effect of GdCrO_4 in a broad temperature range. **Physical Review B**, v. 93, p. 064420, fev. 2016.

[39] INDRA, A. et al. CrO_4 distortion-driven ferroelectric order in $(\text{R},\text{Y})\text{CrO}_4$ (R = Sm, Gd, and Ho): A new family of multiferroics. **Physical Review B**, v. 98, p. 014408, jul. 2018.

[40] LI, L.; YU, W.; JIN, C. First-principles study of pressure-induced phase transition in the strongly correlated compound YCrO_4 . **Physical Review B**, v. 73, p. 174115, maio 2006.

[41] LONG, Y. W. et al. Synthesis, structure, magnetism and specific heat of YCrO_4 and its zircon-to-scheelite phase transition. **Physical Review B**, v. 75, p. 104402, mar. 2007.

[42] RADHAKRISHNA, P.; HAMMANN, J.; PARI, P. Neutron Diffraction Study of Antiferromagnetism in YbVO_4 . **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 23, p. 254–256, jun. 1981.

[43] CLIMENT-PASCUAL, E. et al. Ferromagnetism vs. antiferromagnetism of the dimorphic HoCrO_4 oxide. **Solid State Sciences**, v. 9, p. 574–579, jul. 2007.

[44] SHUKLA, R. et al. Nanocrystalline HoCrO_4 : Facile Synthesis and Magnetic Properties. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 9, p. 501–505, jan. 2009.

[45] JIMÉNEZ, E. et al. Interplay between Tm^{3+} and Cr^{5+} magnetic sublattices in TmCrO_4 . **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 272, p. 568–570, mai. 2004.

[46] RAY, A.; MAITRA, T. Electronic structure and 3d-4f exchange interactions in zircon-type RCrO_4 oxides (R=Dy, Ho and Gd). **Solid State Physics**, v. 165, p. 090017, jun. 2015.

[47] TEZUKA, K.; HINATSU, Y. Magnetic and Crystallographic Properties of LnCrO_4 (Ln=Nd, Sm, and Dy). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 160, p. 362–367, set. 2001.

[48] KONNO, H. et al. Structure of EuCrO_4 and Its Electronic and Magnetic Properties. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, v. 74, p. 2335–2341, jun. 2001.

[49] JIMÉNEZ-MELERO, E. et al. A combined study of the magnetic properties of GdCrO_4 . **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 18, p. 7893–7904, ago. 2006.

[50] CLIMENT PASCUAL, E. et al. Zircon to scheelite phase transition induced by pressure and magnetism in TbCrO_4 . **Physical Review B**, v. 81, p. 174419, mai. 2010.

[51] CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. 2nd. ed. New York: John Wiley & Sons, 2009.

- [52] KRISHNAN, K. M. **Fundamentals and Applications of Magnetic Materials**. 1nd. ed. USA: Oxford University Press, 2016.
- [53] LONG, Y. W. et al. Low-temperature neutron diffraction study of the crystal and magnetic phase transitions in DyCrO₄. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322, p. 1912–1916, jul. 2010.
- [54] SHEN, X. et al. Suppression of magnetoelectric effects in DyCrO₄ by chemical doping. **Applied Physics Letters**, v. 116, p. 052901, fev. 2020.
- [55] JIMÉNEZ, E. et al. Magnetic behavior of ErCrO₄ oxide. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 344, p. 369–374, out. 2002.
- [56] JIMÉNEZ, E. et al. Magnetic domains in ErCrO₄ studied by 3D neutron depolarization. **Physica B: Condensed Matter**, v. 350, p. E293–E296, jul. 2004.
- [57] JIMENEZ, E. et al. Influence of the Cr⁵⁺ ion on the magnetic properties of YbCrO₄ oxide. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 272–276, p. 571–573, mai. 2004.
- [58] PANKHURST, Q. A. et al. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 36, p. R167-RR181, jun. 2003.
- [59] SCOTT, J. F. Applications of Modern Ferroelectrics. **Science**, v. 315, p. 954–959, fev. 2007.
- [60] GUIMARÃES, A. P. **Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos**. 1nd. ed. São Paulo: Edusp, 2009.
- [61] REZENDE, S. M. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. 2nd. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2004.
- [62] BLUNDELL, S. **Magnetism in Condensed Matter**. 1nd. ed. New York: Oxford University Press, 2001.
- [63] COEY, J. M. D. **Magnetism and Magnetic Materials**. 1nd. ed. New York: Cambridge University Press, 2010.
- [64] SPALDIN, N. A. **Magnetic Materials Fundamentals and Applications**. 2nd. ed. New York: Cambridge University Press, 2011.
- [65] BUSCHOW, K. H. J.; BOER, F. R. **Physics of Magnetism and Magnetic Materials**. 1nd. ed. New York: Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [66] WANG, X. et al. Structural, electronic and magnetic properties of metal–organic-framework perovskites [AmH][Mn(HCOO)₃]: a first-principles study. **RSC Advances**, v. 6, p. 48779–48787, mai. 2016.
- [67] JOHNSON, M. T. et al. Magnetic anisotropy in metallic multilayers. **Rep. Prog. Phys.**, v. 59, p. 1409–1458, out. 1996.
- [68] ANDERSON, P. K. Generalizations of the Weiss Molecular Field Theory of Antiferromagnetism. **Physical Review**, v. 79, p. 705–710, mai. 1950.
- [69] GOODENOUGH, J. B. Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites [La, M(II)]MnO₃. **Physical Review**, v. 100, p. 564–573, mai. 1955.
- [70] KANAMORI, J. Superexchange Interaction and Symmetry Properties of Electron Orbitals. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 10, p. 87–98, nov. 1959.

- [71] ZENER, C. Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure. **Physical Review**, v. 82, p. 403–405, jan. 1951.
- [72] ANDERSON, P. W.; HASEGAWA, H. Considerations on Double Exchange. **Physical Review**, v. 100, p. 675–681, jun. 1955.
- [73] **WebElements**. Disponível em: <https://www.webelements.com/nexus/wp-content/uploads/2019/06/periodic_table_webelements_2019_06_22.pdf>. Acesso em: 8 set. 2021.
- [74] SASTRI, V. S. et al. **Modern Aspects of Rare Earths and Their Complexes**. 1nd. ed. Elsevier, 2003.
- [75] CONNELLY, N. G. et al. **Nomenclature of Inorganic Chemistry IUPAC Recommendations 2005**. Cambridge: RSC Publishing, 2005.
- [76] MYDOSH, J. A. **Spin glasses: an experimental introduction**. 1nd. ed. Londres: CRC Pres, 1993.
- [77] ZVYAGIN, A. A. New physics in frustrated magnets: Spin ices, monopoles, etc. (Review Article). **Low Temperature Physics**, v. 39, p. 901–922, nov. 2013.
- [78] BILLINGTON, D. et al. Magnetic frustration, short-range correlations and the role of the paramagnetic Fermi surface of PdCrO₂. **Scientific Reports**, v. 5, p. 12428, dez. 2015.
- [79] STARYKH, O. A. Unusual ordered phases of highly frustrated magnets: a review. **Reports on Progress in Physics**, v. 78, p. 052502, 1 mai. 2015.
- [80] BEDANTA, S.; KLEEMANN, W. Supermagnetism. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, p. 1–28, dez. 2009.
- [81] LACROIX, C.; MENDELS, P.; MILA, F. **Introduction to Frustrated Magnetism**. New York: Springer, 2011.
- [82] RAMIREZ, A. P. Strongly Geometrically Frustrated Magnets. **Annu. Rev. Mater. Sci.**, v. 24, p. 453–480, 1994.
- [83] COURTY, P.; MARCILLY, C. A scientific approach to the preparation of bulk mixed oxide catalysts. **Preparation of Catalysts III, Elsevier Science Publishers B.V.**, p. 485–519 1983.
- [84] MENESES, C. T. et al. Synthesis and characterization of TM-doped CuO (TM= Fe, Ni). **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, p. 4830–4832, nov. 2008.
- [85] GUPTA, A. K.; GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. **Biomaterials**, v. 26, p. 3995–4021, jun. 2005.
- [86] PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**. 2nd. ed. USA: Springer, 2009.
- [87] CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3rd. ed. London: Pearson Education Limited, 2014.
- [88] CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering An Introduction**. 7nd. ed. New York: John Wiley e Sons, Inc., 2007.
- [89] YOUNG, R. A. **The Rietveld method**. New York: International Union of Crystallography

Oxford University Press, 1993.

- [90] RIETVELD, H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. **J. Appl. Cryst.**, v. 2, p. 65–71, nov. 1969.
- [91] WILES, D. B.; YOUNG, R. A. A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns. **J. Appl. Cryst.**, v. 14, p. 149–151, abr. 1981.
- [92] KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials**. 2nd. ed. Canadá: John Wiley & Sons, 1974.
- [93] DINNEBIER, R. E.; BILLINGE, S. J. L. **Powder Diffraction Theory and Practice**. Cambridge: RSC Publishing, 2008.
- [94] KAMENEV, K. V.; SANCHEZ-BENITEZ, J.; TANCHARAKORN, S. Miniature diamond anvil cell for ^3He insert into quantum design physical property measurement system. **High Pressure Research**, v. 27, p. 189–192, mar. 2007.
- [95] **Quantum Design PPMS**. Disponível em: <<https://www.qdusa.com/products/ppms.html>>. Acesso em: 11 set. 2021.
- [96] PRADHEESH, R. et al. Observation of spin glass state in weakly ferromagnetic $\text{Sr}_2\text{FeCoO}_6$ double perovskite. **Journal of Applied Physics**, v. 111, p. 053905, mar. 2012.
- [97] MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA : a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. **Journal of Applied Crystallography**, v. 41, p. 653–658, jun. 2008.
- [98] NAGATA, S.; KEESOM, P. H.; HARRISON, H. R. Low-dc-field susceptibility of CuMn spin glass. **Physical Review B**, v. 19, p. 1633–1638, fev. 1979.
- [99] MYDOSH, J. A. Disordered magnetism and spin glasses. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 157–158, p. 606–610, mai. 1996.
- [100] KNOBEL, W. et al. Superparamagnetism and Other Magnetic Features in Granular Materials: A Review on Ideal and Real Systems. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 8, p. 1–20, jun. 2008.
- [101] TSOI, G. M. et al. Memory effects and magnetic interactions in a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticle system. **Journal of Applied Physics**, v. 97, p. 10J507, mai. 2005.
- [102] BANDYOPADHYAY, M.; DATTA GUPTA, S. Memory in nanomagnetic systems: Superparamagnetism versus spin-glass behavior. **Physical Review B**, v. 74, p. 214410, dez. 2006.
- [103] KULISH, L. D.; BLAKE, G. R. Static and dynamic magnetic properties of K_3CrO_4 . **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 537, p. 168213, nov. 2021.
- [104] MIDYA, A. et al. 3d-4f spin interaction and field-induced metamagnetism in RCrO_4 (R = Ho, Gd, Lu) compounds. **Journal of Applied Physics**, v. 115, p. 17E114, mai. 2014.
- [105] FISHER, M. E. Relation between the specific heat and susceptibility of an antiferromagnet. **Philosophical Magazine**, v. 7, p. 1731–1743, out. 1962.
- [106] DEMIDOV, A. A. et al. Phase transitions and crossover at high magnetic fields in the Jahn-Teller compound DyVO_4 . **Physical Review B**, v. 70, p. 134432, out. 2004.
- [107] LORA-SERRANO, R. et al. La-dilution effects in antiferromagnetic TbRhIn_5 single crystals. **Physical Review B**, v. 79, p. 024422, jan. 2009.

- [108] MENDONÇA, E. C. et al. Electron spin resonance of Gd^{3+} in the intermetallic $Gd_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ ($0 \leq x \leq 0.90$) compounds. **Journal of Applied Physics**, v. 122, p. 163902, out. 2017.
- [109] PAGLIUSO, P. G. et al. Ce-site dilution studies in the antiferromagnetic heavy fermions $Ce_mRh_nIn_{3m+2n}$ ($m = 1, 2; n = 0, 1$). **Physical Review B**, v. 66, p. 054433, ago. 2002.
- [110] KATO, K. et al. Quantum Phase Transition of the Randomly Diluted Heisenberg Antiferromagnet on a Square Lattice. **Physical Review Letters**, v. 84, p. 4204–4207, mai. 2000.
- [111] MENESES, C. T. et al. Competing interparticle interactions and surface anisotropy in NiO nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 108, p. 013909, jul. 2010.
- [112] IMURA, K. et al. Concomitant singularities of Yb-valence and magnetism at a critical lattice parameter of icosahedral quasicrystals and approximants. **Scientific Reports**, v. 10, p. 17116, dez. 2020.
- [113] NAKAYAMA, N. et al. Structural and magnetic phase transitions in mixed-valence cobalt oxides $REBaCo_4O_7$ ($RE=Lu, Yb, Tm$). **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 300, p. 98–100, mai. 2006.
- [114] YAMAOKA, H. et al. Strong Coupling between 4f Valence Instability and 3d Ferromagnetism in $Yb_xFe_4Sb_{12}$ Studied by Resonant X-Ray Emission Spectroscopy. **Physical Review Letters**, v. 107, p. 177203, out. 2011.
- [115] MARSELLA, L.; FIORENTINI, V. Structure and stability of rare-earth and transition-metal oxides. **Physical Review B**, v. 69, p. 172103, mai. 2004.
- [116] GUO, M.-D.; ALDRED, A. T.; CHAN, S.-K. Magnetic Susceptibility and Crystal Field Effects of Rare-Earth Orthovanadate Compounds. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 48, p. 229–235, jul. 1987.
- [117] MODI, A.; GAUR, N. K. Structural, electrical and magnetic phase evolution of Cr substituted $GdMn_{1-x}Cr_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) manganites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 644, p. 575–581, set. 2015.
- [118] MAHANA, S. et al. Site substitution in $GdMnO_3$: Effects on structural, electronic, and magnetic properties. **Physical Review B**, v. 102, p. 245120, dez. 2020.
- [119] DAI, H. Y. et al. The structure, vacancy characteristics, and magnetic properties of $GdMn_{1-x}Cr_xO_3$ ceramics. **Ceramics International**, v. 47, p. 15139–15146, 2021.

APÊNDICE A – RESULTADOS PARCIAIS DOS COMPOSTOS $RV_xCr_{1-x}O_4$ e $R_{1-x}Y_xCrO_4$ ($R = Tb$ e Er)

Complementando o que foi estudado no capítulo 4, nesse apêndice será apresentado e discutido alguns resultados para os compostos $RV_xCr_{1-x}O_4$ e $R_{1-x}Y_xCrO_4$, onde $R = Tb$ e Er e $x = 0,0; 0,5$ e $1,0$. A Figura A.1 mostra os padrões de DRX aliados ao refinamento Rietveld para os compostos com $R = Tb$ (Figura A.1a) e $R = Er$ (Figura A.1b). As linhas em vermelho representam os padrões calculados do refinamento Rietveld, as curvas em preto são os dados experimentais e as linhas sólidas azuis correspondem a diferença entre os dados experimentais e calculados. As barras verticais representam as posições dos picos de Bragg consistentes com o padrão da estrutura do tipo zircônia $TbCrO_4$ (ICSD166175) e $ErCrO_4$ (ICSD95166), com simetria tetragonal e grupo espacial $I4_1/amd$.

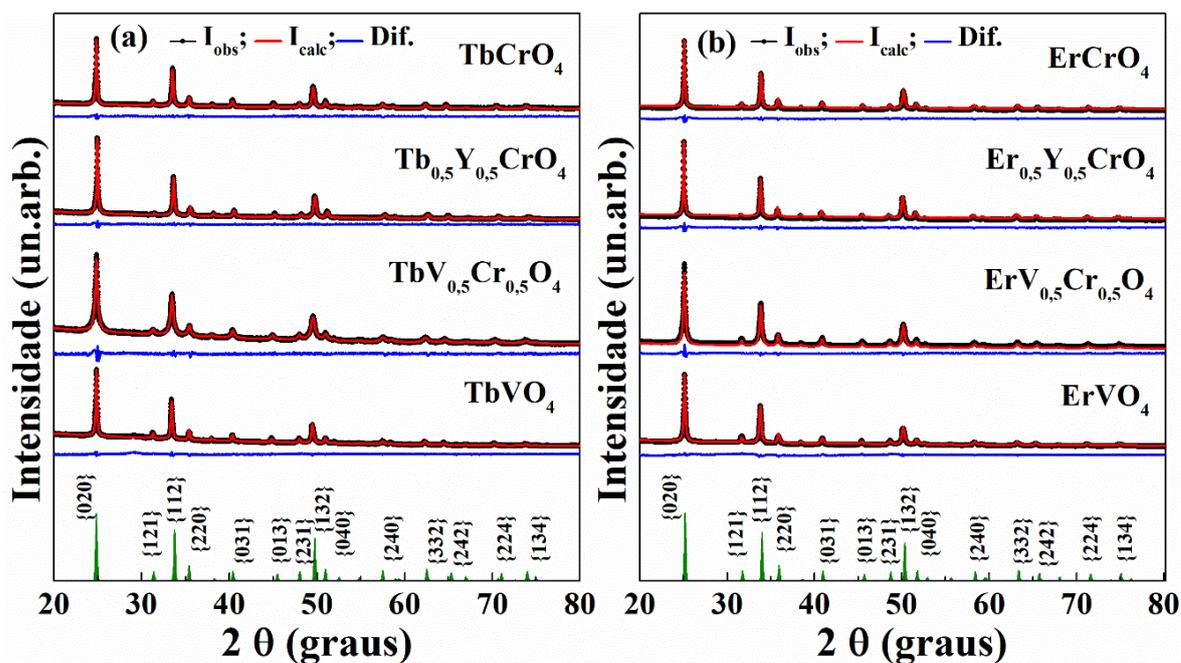


Figura A.1: Padrões de DRX calculado (Y_{calc}) e experimental (Y_{obs}) para os compostos $RV_xCr_{1-x}O_4$ ($x = 0,0; 0,5$ e $1,0$) e $R_{0,5}Y_{0,5}CrO_4$, (a) $R = Tb$ e (b) $R = Er$. A linha azul é a diferença entre Y_{calc} e Y_{obs} . As barras verticais verdes indicam as posições dos picos para o $TbCrO_4$ (ICSD 166175) e $ErCrO_4$ (ICSD 95166).

Na Tabela A.1 são exibidos os dados estruturais (valores dos parâmetros de rede (a , b e c), volume da cela unitária e o fator de confiança S obtidos a partir do refinamento Rietveld. Nos compostos dopados com V não existe uma sistemática nos valores de a e b com o aumento do dopante, já o parâmetro c (bem mais afetado) e o volume da cela unitária aumentam sistematicamente com o aumento de x . Nas amostras dopadas com Y, para $R = Tb$ ocorre um decréscimo sistemático nos parâmetros de rede (a e b são ainda mais afetados do que c) e no volume da cela unitária. Já para $R = Er$ ocorre o contrário, ou seja, os parâmetros aumentam

sistematicamente com o dopante. Isso está relacionado ao fato do raio iônico do Tb^{3+} ser maior do que o do Er^{3+} e menor do que o do Y^{3+} (ver Tabela 2.1).

Tabela A.1: Parâmetros de rede, volume da cela unitária e fator de confiança S extraídos do refinamento Rietveld para os compostos $RV_xCr_{1-x}O_4$ e $R_{1-x}Y_xCrO_4$, ($R = Tb$ e Er e $x = 0,0; 0,5$ e $1,0$).

Amostras	x	Parâmetros de rede (Å)		Volume (Å ³)	S
		$a = b$	c		
TbV_xCr_{1-x}O₄	0,0	7,1632(2)	6,2868(1)	322,58(1)	1,31
	0,5	7,1616(4)	6,3032(3)	323,29(3)	1,15
	1,0	7,1654(3)	6,3156(2)	324,26(2)	1,65
Tb_{1-x}Y_xCrO₄	0,0	7,1632(2)	6,2868(1)	322,58(1)	1,31
	0,5	7,1352(2)	6,2684(1)	319,14(1)	1,38
	1,0	7,1046(2)	6,2474(1)	315,34(1)	1,75
ErV_xCr_{1-x}O₄	0,0	7,0857(2)	6,2315(1)	312,86(1)	2,71
	0,5	7,0839(2)	6,2390(2)	313,09(1)	2,11
	1,0	7,0824(3)	6,2558(3)	313,79(2)	2,89
Er_{1-x}Y_xCrO₄	0,0	7,0857(2)	6,2315(1)	312,86(1)	2,71
	0,5	7,0965(2)	6,2408(1)	314,28(1)	2,18
	1,0	7,1046(2)	6,2474(1)	315,34(1)	1,75

A Figura A.2 mostra as curvas ZFC/FC medidas em 100 Oe para os compostos $TbV_xCr_{1-x}O_4$ (Figura A.2a), $Tb_{1-x}Y_xCrO_4$ (Figura A.2b), $ErV_xCr_{1-x}O_4$ (Figura A.2c) e $Er_{1-x}Y_xCrO_4$ (Figura A.2d). Esses resultados também mostram a presença de histerese térmica para algumas concentrações abaixo da temperatura de transição. Além disso, a inserção do V afeta mais a histerese térmica do que o Y para ambos os terras raras. No destaque das figuras também são apresentadas as curvas medidas em $H = 1$ kOe. No caso das amostras, $R = Tb$, em $H = 1$ kOe ainda é possível observar uma evidente separação das curvas (em $x = 0,0$ e $0,5$) para ambos os dopantes (Y e V). No entanto, quando $R = Er$ essa separação diminui com o aumento dos dopantes até que seja extinta.

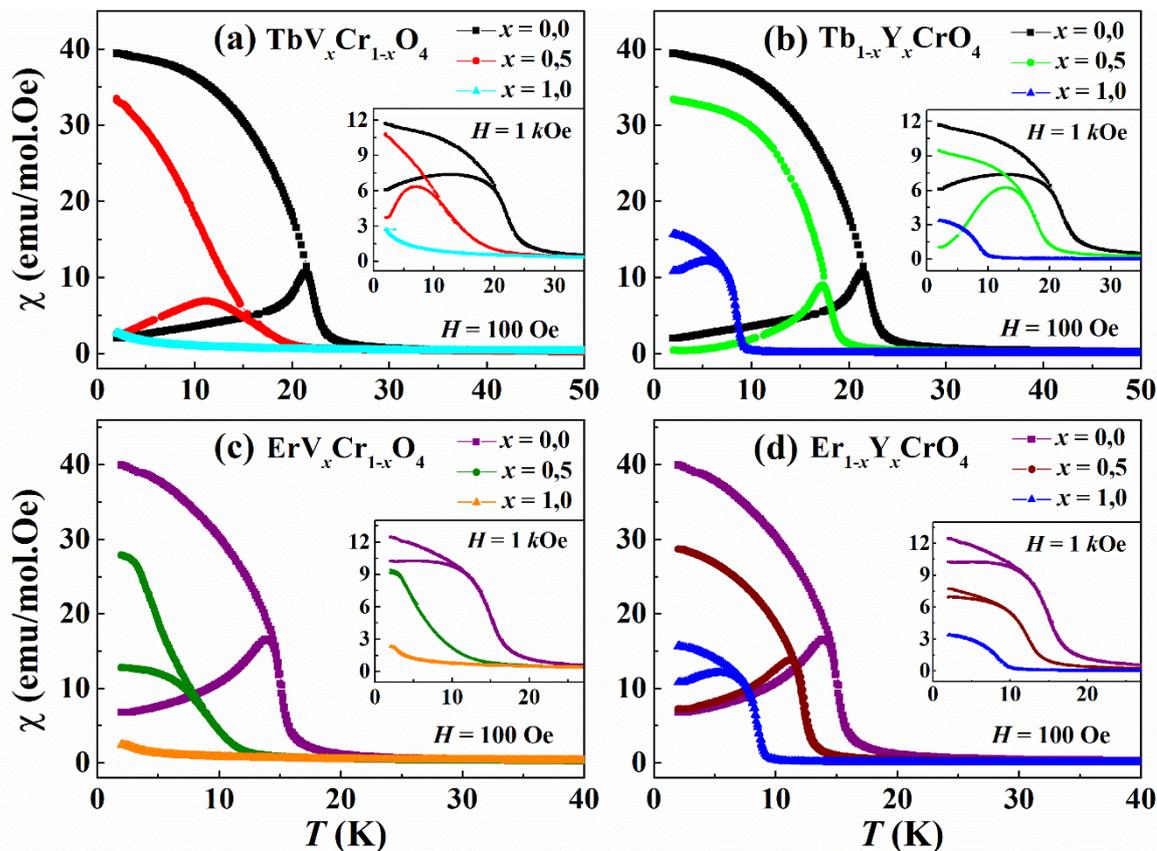


Figura A.2: Curvas de Suscetibilidade ZFC/FC medidas em $H = 100$ Oe para os compostos (a) $\text{TbV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$, (b) $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_4$, (c) $\text{ErV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$ e (d) $\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_4$, $x = 0,0$; $0,5$ e $1,0$. Os destaques das figuras mostram as curvas ZFC/FC medidas em $H = 1$ kOe.

Nas Figuras A.3 e A.4 são apresentadas as curvas ZFC/FC medidas em $H = 1$ kOe, o inverso da susceptibilidade em função da temperatura e as $d\chi/dT$, para os compostos $R = \text{Tb}$ (Figura A.3) e $R = \text{Er}$ (Figura A.4). Para o YCrO_4 esses resultados já foram apresentados no corpo da tese. A partir desses dados foram extraídos os valores de $T_{N,C}$, θ e μ_{eff}^{exp} e os mesmos são descritos na Tabela A.2. Os resultados mostram que os valores dos μ_{eff}^{exp} e μ_{eff}^{teo} são próximos para todas as amostras e o sinal positivo de θ (exceto para TbVO_4 e ErVO_4) indica que os caminhos de interação magnética entre os íons R -O-Cr ao longo do eixo c devem ser dominantes, resultando em uma predominância de interação ferromagnética.

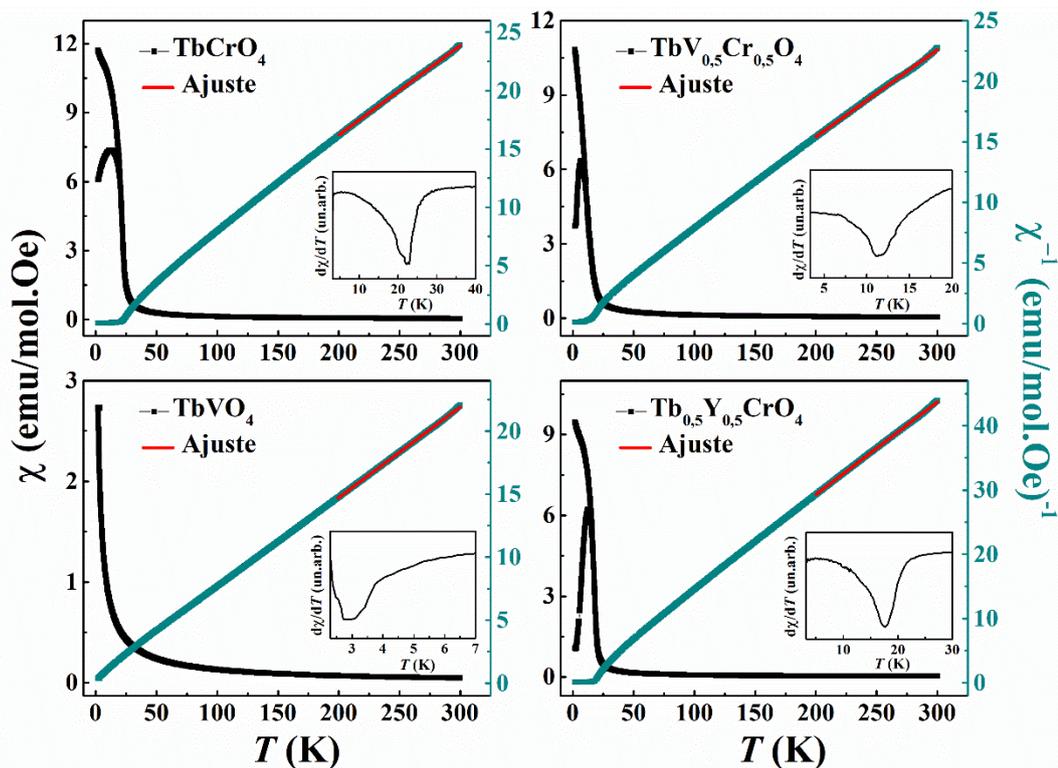


Figura A.3: Curvas de susceptibilidade em função da temperatura nos modos ZFC/FC medidas em 1 kOe (em preto) e inverso da susceptibilidade para os compostos $\text{TbV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$ ($x = 0,0; 0,5$ e $1,0$) e $\text{Tb}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{CrO}_4$. As linhas sólidas em vermelho são ajustes lineares realizados na região de alta temperatura. Nos destaques das figuras estão as derivadas das curvas FC em função da temperatura ($d\chi/dT$).

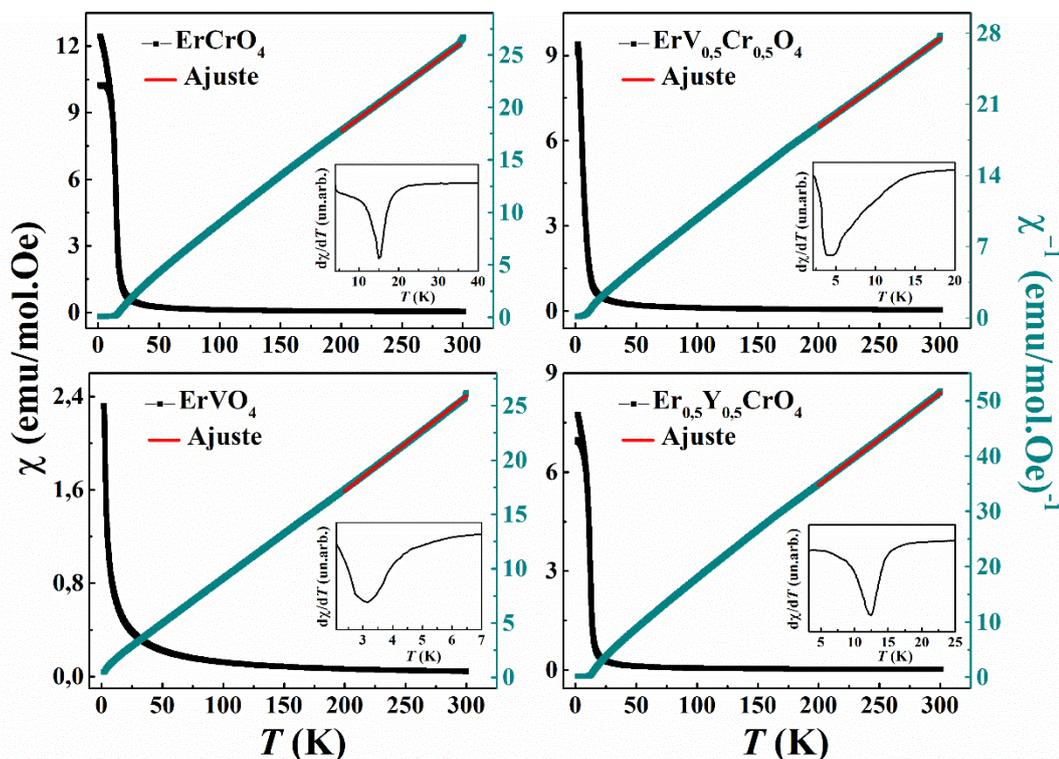


Figura A.4: Curvas de susceptibilidade em função da temperatura nos modos ZFC/FC medidas em 1 kOe (em preto) e inverso da susceptibilidade para os compostos $\text{ErV}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$ ($x = 0,0; 0,5$ e $1,0$) e $\text{Er}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{CrO}_4$. As linhas sólidas em vermelho são ajustes lineares realizados na região de alta temperatura. Nos destaques das figuras estão as derivadas das curvas FC em função da temperatura ($d\chi/dT$).

Tabela A.2: Temperatura de Néel ou Curie ($T_{N,C}$), Constante de Curie-Weiss (θ), Momento magnético efetivo experimental (μ_{eff}^{exp}) e teórico (μ_{eff}^{teo}), para os compostos $RV_xCr_{1-x}O_4$ e $R_{1-x}Y_xCrO_4$, onde $R = Tb$ e Er e $x = 0,0; 0,5$ e $1,0$.

Amostras	x	$T_{N,C}$ (K)	θ (K)	μ_{eff}^{exp} (μ_B)	μ_{eff}^{teo} (μ_B)
TbV_xCr_{1-x}O₄	0,0	21,6(3)	8(2)	9,53	9,87
	0,5	11,1(2)	4(2)	9,76	9,80
	1,0	2,9(2)	-5(2)	10,44	9,72
Tb_{1-x}Y_xCrO₄	0,0	21,6(3)	8(2)	9,53	9,87
	0,5	17,7(2)	7(2)	7,15	7,09
	1,0	8,5(4)	7(3)	1,79	1,77
ErV_xCr_{1-x}O₄	0,0	14,9(2)	8(2)	9,53	9,70
	0,5	4,6(2)	2(2)	8,84	9,67
	1,0	3,0(2)	-10(3)	9,95	9,59
Er_{1-x}Y_xCrO₄	0,0	14,9(2)	8(2)	9,53	9,70
	0,5	12,3(2)	-9(2)	7,10	7,00
	1,0	8,5(4)	7(3)	1,79	1,77

A Figura A.5 mostra as curvas de M vs H realizadas em $T = 2K$ para os compostos $TbV_xCr_{1-x}O_4$ (Figura A.5a), $Tb_{1-x}Y_xCrO_4$ (Figura A.5b), $ErV_xCr_{1-x}O_4$ (Figura A.5c) e $Er_{1-x}Y_xCrO_4$ (Figura A.5d). No destaque é apresentada uma ampliação na região de baixo campo magnético para todas as curvas. Para os compostos $TbVO_4$ e $ErVO_4$, a magnetização em $T = 2K$ e $H = 70 kOe$ atinge valores próximos a $5,7 \mu_B$ para o Tb e $5,5 \mu_B$ para o Er . Esses valores estão apenas $\sim 63\%$ do valor esperado de $gJ = 9,0 \mu_B / Tb$ e $gJ = 9,0 \mu_B / Er$. Como já mencionado no capítulo 4, o campo elétrico cristalino parece desempenhar um papel importante no comportamento magnético desses compostos, de modo que nem todos os estados estão populados igualmente e o cálculo considerando o multipletto completo não é válido.

Para os compostos dopados com V o valor máximo da magnetização praticamente não varia com o dopante. Já para as amostras dopadas com Y, para ambos Tb e Er , o aumento de sua concentração acarreta em uma evidente diminuição do valor máximo da magnetização. O fato da dopagem no sítio do terra rara levar a uma mudança maior no comportamento magnético em comparação a substituição no sítio do metal de transição está associada aos momentos magnéticos do Tb^{3+} e do Er^{3+} serem bem maiores do que do Cr^{5+} ($1,73 \mu_B$). Além disso, os

dopantes também interferem no campo coercivo e na magnetização remanente dos *loops* de histerese, pois para $x = 1,0$ a histerese é totalmente extinta em todos os compostos.

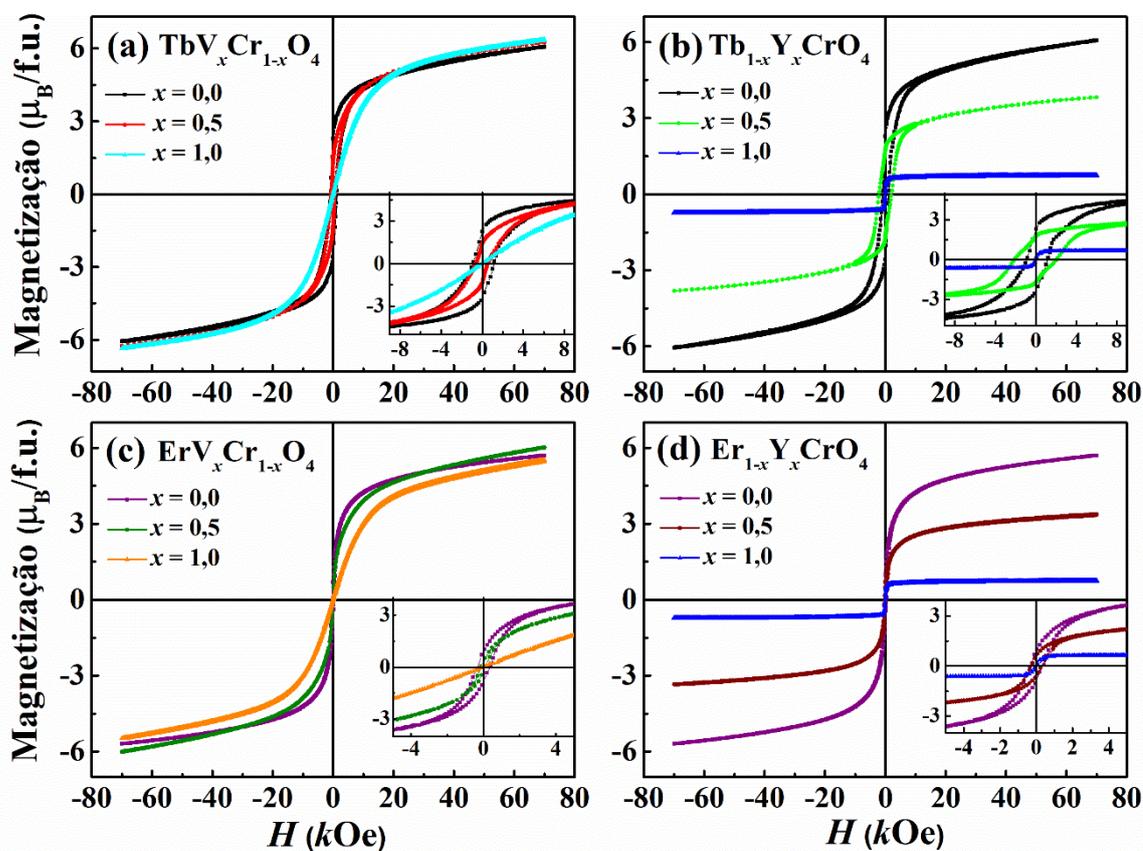


Figura A.5: Curvas do momento magnético em função do campo magnético aplicado realizadas em 2 K para os compostos (a) $TbV_xCr_{1-x}O_4$, (b) $Tb_{1-x}Y_xCrO_4$, (c) $ErV_xCr_{1-x}O_4$ e (d) $Er_{1-x}Y_xCrO_4$, $x = 0,0; 0,5$ e $1,0$. Os destaques das figuras mostram a ampliação das curvas na região de baixo campo.

APÊNDICE B – RESULTADOS PARCIAIS DOS COMPOSTOS $RMn_xCr_{1-x}O_4$, $R = Pr, Nd, Gd$ e Dy e $0 \leq x \leq 0,1$

Um dos primeiros objetivos desse trabalho era desenvolver um estudo de compostos $RCrO_4$ dopados com Mn^{5+} . Então, nesse apêndice serão apresentados alguns resultados obtidos para os compostos $RMn_xCr_{1-x}O_4$ ($R = Pr, Nd, Gd$ e Dy ; $0 \leq x \leq 0,1$). As Figuras B.1 e B.2 mostram os padrões de DRX aliados ao refinamento Rietveld para os compostos $GdMn_xCr_{1-x}O_4$ (Figura B.1), $DyMn_xCr_{1-x}O_4$ (Figura B.2a), $NdMn_xCr_{1-x}O_4$ (Figura B.2b) e $PrMn_xCr_{1-x}O_4$ (Figura B.2c), sintetizados pelo método de coprecipitação e calcinados em 500 °C por 6 horas. As barras verticais representam as posições dos picos de Bragg consistentes com o padrão da estrutura do tipo zircônia, com simetria tetragonal e grupo espacial $I4_1/amd$, onde $PrCrO_4$ (ICSD 93349) e $NdCrO_4$ (ICSD 90461).

Inicialmente, foram realizados testes para $R = Gd$ e de acordo com os resultados foi possível obter amostras com fase única apenas até $x = 0,05$. Em $x = 0,10$ já começa a aparecer uma fase espúria (evidenciada pelo símbolo *) de Gd_2O_3 e com o aumento da concentração de Mn , $x = 0,20$, essa fase é ainda mais evidente. Também é observado nessa amostra um pico alargado próximo a 28 °, que pode estar associado a uma contribuição amorfa (menos evidente quando tratada em 550 °C). Para $R = Dy$, só foi possível obter fase única até $x = 0,10$ e quando $R = Nd$, em $x = 0,10$ já aparece uma pequena contribuição de fase espúria de NdO_2 . O caso mais complicado foi para $R = Pr$, pois não foi possível obter uma única fase nem para $x = 0,0$. A amostra dopada com 10 % de Mn e calcinada em 500 °C não formou a estrutura zircônia e na tentativa de solucionar esse problema, a temperatura de calcinação sofreu um leve aumento (580 °C), mas não foi obtido muito sucesso.

Diante desses resultados de DRX, verificamos que para os compostos de terras raras “pesados”, ou seja, $R = Gd$ e Dy foi possível obter a estrutura do tipo zircônia (para pequenos valores de x). No entanto, para os compostos de terras raras “leves”, ou seja, $R = Pr$ e Nd só foi possível obter a estrutura do tipo zircônia para $R = Nd$. Sendo assim, dentre os terras raras utilizados o Pr é o mais leve e talvez esse seja o fator que está influenciando na formação da estrutura, para as condições de síntese que adotamos. No caso das amostras dopadas, apesar do raio iônico do Mn^{5+} (0,470 Å) ser relativamente próximo ao do Cr^{5+} (0,485 Å), há uma dificuldade na formação da estrutura do tipo zircônia com fase única. Provavelmente, isso está relacionado ao fato do estado de oxidação mais estável do manganês ser o 3+ e possivelmente ele não conseguiu oxidar em Mn^{5+} .

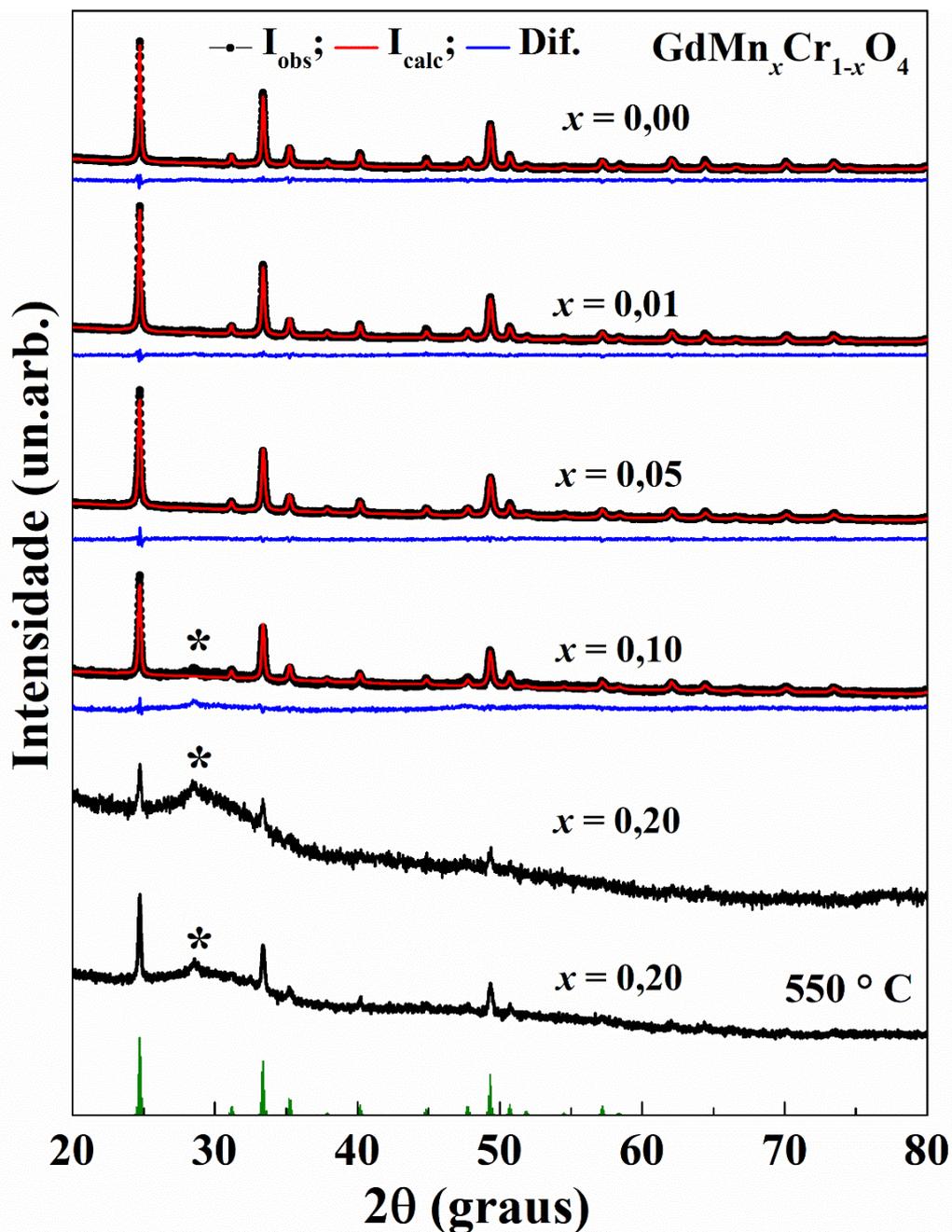


Figura B.1: Padrões de DRX calculado (Y_{calc}) e experimental (Y_{obs}) para os compostos $\text{GdMn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$, $0 \leq x \leq 0,20$. A linha azul é a diferença entre Y_{calc} e Y_{obs} . As barras verticais verdes indicam as posições dos picos para o GdCrO_4 (ICSD 51903).

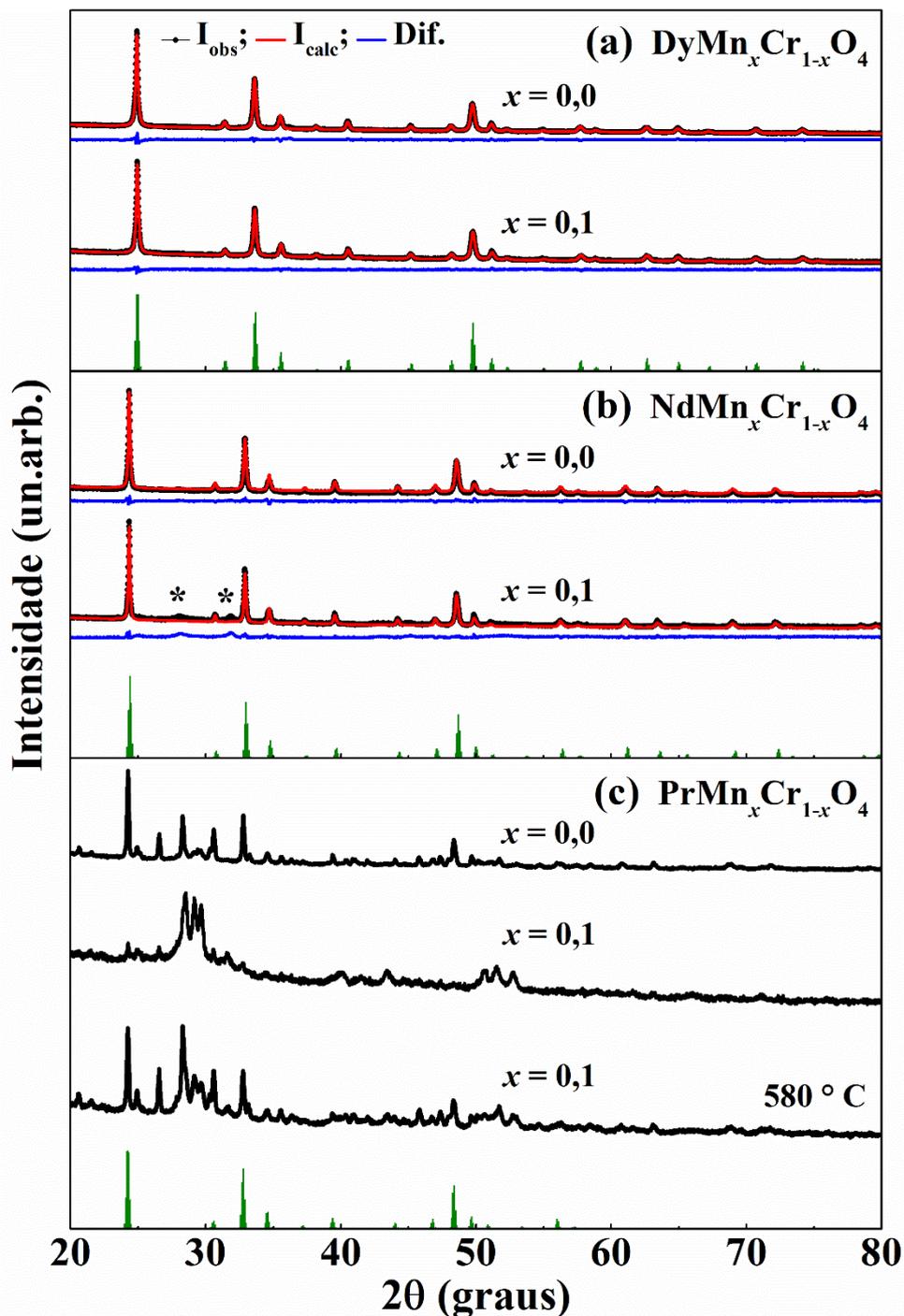


Figura B.2: Padrões de DRX calculado (Y_{calc}) e experimental (Y_{obs}) para os compostos (a) $\text{DyMn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$, (b) $\text{NdMn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$ e (c) $\text{PrMn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$, $0,0 \leq x \leq 0,1$. A linha azul é a diferença entre Y_{calc} e Y_{obs} . As barras verticais verdes indicam as posições dos picos para o DyCrO_4 (ICSD 167716), NdCrO_4 (ICSD 90461) e PrCrO_4 (ICSD 93349).

A Tabela B.2 apresenta os valores dos parâmetros de rede (a , b e c), volume da cela unitária e fator de confiança S obtidos a partir do refinamento Rietveld para os compostos com $R = \text{Gd}$, Dy e Nd . O parâmetro c parece ser mais afetado, pois há um decréscimo mais evidente em relação aos valores de a e b . Também é observado uma leve compressão do volume da cela unitária com o aumento de x . Esses resultados estão dentro do esperado, pois o raio iônico do

Mn^{5+} (0,470 Å) é menor do que do Cr^{5+} (0,485 Å). Além disso, as discrepâncias observadas em $x = 0,10$ devem estar associadas a pequena contribuição da outra fase cristalina (R_2O_3).

Tabela B.1: Parâmetros estruturais (parâmetros de rede e volume da cela unitária) e fator de confiança S extraídos do refinamento Rietveld para os compostos $\text{RMn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$, $R = \text{Gd}, \text{Dy}$ e Nd e $0,0 \leq x \leq 0,1$.

Amostras	x	Parâmetros de rede (Å)		Volume (Å ³)	S
		$a = b$	c		
GdMn_xCr_{1-x}O₄	0,00	7,1974(2)	6,3207(2)	326,97(2)	1,22
	0,01	7,1974(2)	6,3108(2)	326,91(2)	1,14
	0,05	7,1966(3)	6,3096(2)	326,79(2)	1,22
	0,10	7,1967(6)	6,3122(4)	326,93(4)	1,62
DyMn_xCr_{1-x}O₄	0,00	7,1359(2)	6,2665(1)	319,10(1)	1,58
	0,10	7,1330(2)	6,2700(1)	319,02(1)	1,10
NdMn_xCr_{1-x}O₄	0,00	7,3087(2)	6,3983(1)	341,78(1)	1,44
	0,10	7,3088(3)	6,3989(2)	341,82(2)	2,06

As amostras com $R = \text{Gd}$ também foram caracterizadas por medidas de magnetização em função da temperatura (ZFC/FC) e em função do campo magnético aplicado. A Figura B.3a mostra as curvas ZFC/FC dos compostos $\text{GdMn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$ medidas em 100 Oe e o destaque apresenta as derivadas das curvas FC em função da temperatura ($d\chi/dT$). Assim como os diferentes sistemas estudados no corpo da tese, esses resultados também mostram a presença de uma forte histerese térmica abaixo da temperatura de transição. No entanto, apesar da inserção do Mn^{5+} acarretar em um decréscimo da susceptibilidade magnética, praticamente não há alteração da temperatura de transição em relação a amostra de GdCrO_4 ¹⁹.

Na Figura B.3b são apresentados os resultados do inverso da susceptibilidade das curvas FC em função da temperatura para os compostos $\text{GdMn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$. Na região de alta temperatura ($T \geq 200$ K), foram realizados ajustes lineares (em vermelho) para obter os valores de θ e μ_{eff}^{exp} . Para o cálculo do momento efetivo teórico ou esperado (μ_{eff}^{teo}) foram considerados os íons magnéticos presente em cada amostra, as regras de Hund (apresentadas na seção 2.3) e a composição nominal, de modo que: $\mu_{eff}^{teo} = \sqrt{\mu_R^2 + (x)\mu_{Mn}^2 + (1-x)\mu_{Cr}^2}$.

¹⁹ Esse foi um dos motivos pelo qual não seguimos com o estudo com a dopagem de Mn^{5+} nos compostos RCrO_4 .

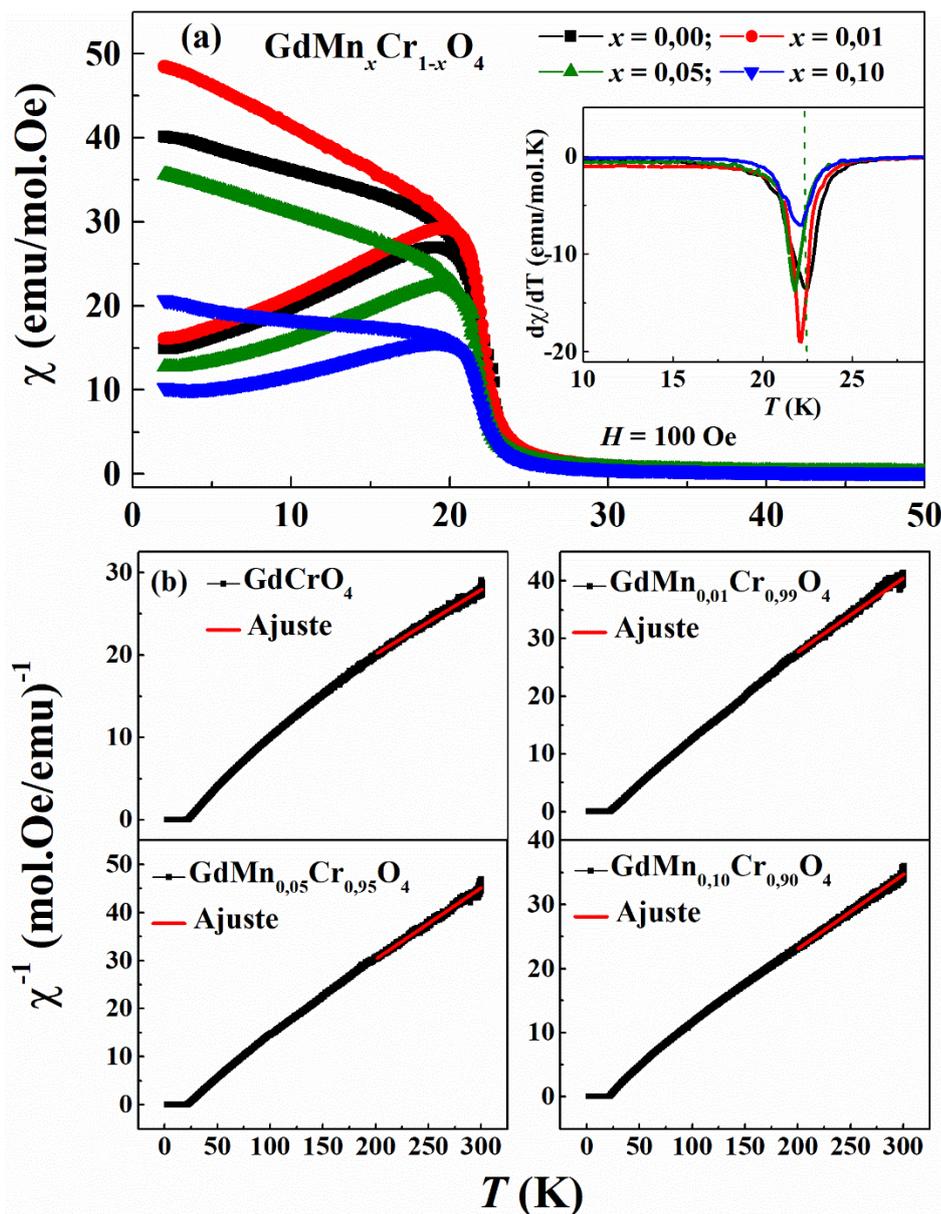


Figura B.3: (a) Curvas ZFC e FC realizadas em $H = 100$ Oe para os compostos $\text{GdMn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$ ($0,0 \leq x \leq 0,1$). No destaque estão as derivadas das curvas FC em função da temperatura ($d\chi/dT$). (b) Inverso da susceptibilidade em função da temperatura. Os símbolos pretos representam os dados experimentais e a linha sólida vermelha é o ajuste usando a lei de Curie-Weiss.

Os valores das temperaturas de transição, temperatura de Curie-Weiss e os momentos magnéticos efetivo experimental e teórico são apresentados na Tabela B.2. Os valores positivos de Θ indicam predominância de interações ferromagnéticas e os valores do μ_{eff}^{exp} estão próximos aos do μ_{eff}^{teo} .

A Figura B.4 mostra as curvas de M vs H medidas em 15 K para os compostos $\text{GdMn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$. Apesar do momento magnético do Mn^{5+} ($2,83 \mu_B$) ser maior do que do Cr^{5+} ($1,73 \mu_B$), o valor máximo da magnetização decresce com o aumento do dopante para esses compostos.

Além disso, em 15 K as curvas não apresentam histerese magnética na região de baixo campo magnético.

A substituição do Cr pelo Mn em óxidos também vem sendo estudada em alguns trabalhos de manganitas com estrutura perovskita, por exemplo, $\text{GdMn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_3$ [117–119]. Nesse caso, houve sucesso na obtenção de amostras com fase única para grandes concentrações de Mn. No entanto, as amostras são obtidas por outros métodos e nessa estrutura o estado de oxidação do Mn é o 3+ (bem mais estável do que o Mn^{5+}).

Tabela B.2: Temperatura de Curie ou Néel ($T_{N,C}$), Constante de Curie-Weiss (θ), Momento magnético efetivo experimental (μ_{eff}^{exp}) e teórico (μ_{eff}^{teo}), para os compostos $\text{GdMn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$, $0,0 \leq x \leq 0,1$.

Amostras	x	$T_{N,C}$ (K)	θ (K)	μ_{eff}^{exp} (μ_B)	μ_{eff}^{teo} (μ_B)
$\text{GdMn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$	0,00	22,4(3)	22(4)	7,90	8,13
	0,01	22,1(3)	17(4)	7,15	8,13
	0,05	21,8(2)	15(2)	6,77	8,14
	0,10	22,1(5)	13(3)	7,73	8,16

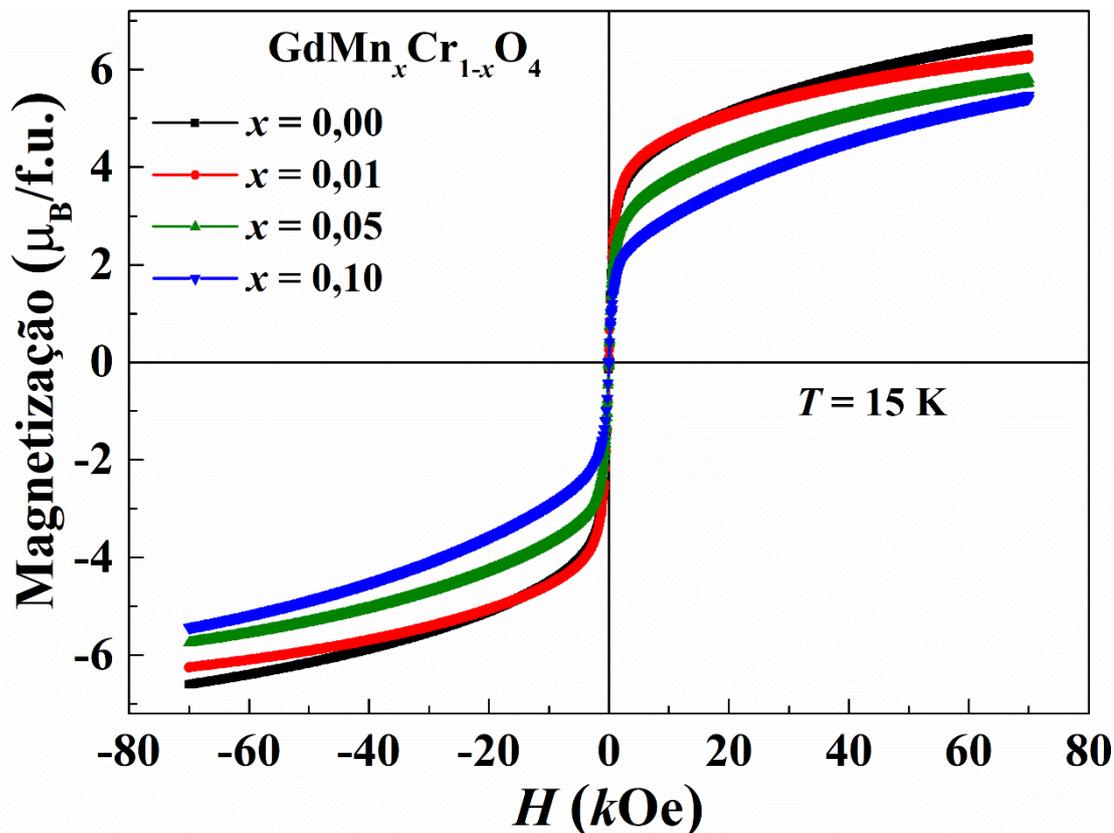


Figura B.4: Curvas do momento magnético em função do campo magnético aplicado obtidas em 15 K para os compostos $\text{GdMn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,10$).

Apêndice C – PRODUÇÃO CIENTÍFICA

A.C.B. Jesus, J.R. Jesus, E.M. Bittar, J.G.S. Duque and C.T. Meneses, Non-magnetic ions doping effects in the magnetic properties of zircon-type GdCrO_4 compound, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 533 (2021) 167953. DOI: 10.1016/j.jmmm.2021.167953.

A.C.B. Jesus, J.R. Jesus, R.J.S. Lima, K.O. Moura, J.M.A. Almeida, J.G.S. Duque and C.T. Meneses, Synthesis and magnetic interaction on concentrated Fe_3O_4 nanoparticles obtained by the co-precipitation and hydrothermal chemical methods, *Ceramics International* 46 (2020) 11149–11153. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.01.135.

C.C.S. Barbosa, J.R. Jesus, J.F.A. Santos, **A.C.B. Jesus**, L. Mendonça-Ferreira, J.G.S. Duque and C.T. Meneses, Size-dependence of the exchange bias effect observed in $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0.05$ and 0.20) compounds, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 512 (2020) 167015. DOI: 10.1016/j.jmmm.2020.167015.

A.C.B. Jesus, C.C.S. Barbosa, E.B. Peixoto, J.R. Jesus, J.L.S. Filho, F.A. Fabian, I.M. Costa, J.G.S. Duque and C.T. Meneses, Influence of Ag on the Magnetic Anisotropy of Fe_3O_4 Nanocomposites, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 32 (2019) 2471–2477. DOI: 10.1007/s10948-018-4970-7.

C.C.S. Barbosa, E.B. Peixoto, **A.C.B. Jesus**, J.R. Jesus, F.A. Fabian, I.M. Costa, J.M.A. Almeida, J.G.S. Duque and C.T. Meneses, Effect of doping in $\text{Ce}_{1-x}\text{TM}_x\text{O}_2$ (TM = Mn, Cr, Co and Fe) nanoparticles obtained by hydrothermal method, *Materials Chemistry and Physics* 225 (2019) 187-191. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.12.068.

E. B. Peixoto, E. C. Mendonça, S. G. Mercena, **A. C. B. Jesus**, C. C. S. Barbosa, C. T. Meneses, J. G. S. Duque and R. A. G. Silva. Study of the dynamic of crystallization of an amorphous $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ ribbon through Johnson-Mehl-Avrami model. *Journal of Alloys and Compounds*, 731 (2018) 1275. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.10.062.

➤ Em processo de submissão

Study of the d - f magnetic interaction in V-doped RCrO_4 ($R = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}$ and Yb) compounds.