



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

CRISTIANE CUPERTINO SANTOS BARBOSA

**Estudo da correlação do efeito de *exchange bias* com a
magnetização reversa em ortocromitas do tipo $\text{Nd}_{1-x}(\text{Pr},\text{Dy})_x\text{CrO}_3$**

São Cristóvão - SE

Agosto/2022

CRISTIANE CUPERTINO SANTOS BARBOSA

Estudo da correlação do efeito de *exchange bias* com a magnetização reversa em ortocromitas do tipo $\text{Nd}_{1-x}(\text{Pr,Dy})_x\text{CrO}_3$

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 em Física.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Orientador: Prof. Dr. Cristiano Teles de Menezes

São Cristóvão - SE

Agosto/2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Programa de Pós-Graduação em Física

“Estudo da correlação do efeito de exchange bias com a magnetização reversa em ortocromitas do tipo $Nd_{1-x}(Pr,Dy)_xCrO_3$ ”

por

Cristiane Cupertino Santos Barbosa

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

Documento assinado digitalmente
 CRISTIANO TELES DE MENESES
Data: 31/08/2022 09:17:40-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

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

Documento assinado digitalmente
 Nelson Orlando Moreno Salazar
Data: 06/09/2022 12:42:49-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Nelson Orlando Moreno Salazar
(DFI-UFS)

Documento assinado digitalmente
 JOSE GERIVALDO DOS SANTOS DUQUE
Data: 08/09/2022 08:03:57-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. José Gerivaldo dos Santos Duque
(DFCI-UFS)

Documento assinado digitalmente
 PASCOAL JOSE GIGLIO PAGLIUSO
Data: 07/10/2022 16:58:21-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Pascoal José Giglio Pagliuso
(IFGW-UNICAMP)

Documento assinado digitalmente
 LETICIE MENDONCA FERREIRA
Data: 15/09/2022 16:24:38-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Profa. Dra. Leticie Mendonça Ferreira
(CCNH-UFABC)

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 aos meus pais,
José Luiz e Izabel, e ao meu esposo
José Valdo.

AGRADECIMENTOS

Sou grata a Deus por tudo que tem feito em minha vida.

Agradeço especialmente ao meu orientador Prof. Dr. Cristiano Teles de Meneses pela oportunidade de realizar esse trabalho, pelos inúmeros ensinamentos compartilhados e apoio desde a minha iniciação científica. Muito obrigada por tudo!

Também sou muito grata ao Prof. Dr. José Gerivaldo dos Santos Duque pela imensa colaboração para o desenvolvimento desse trabalho, pelas valiosas discussões e inúmeros esclarecimentos ao longo da minha trajetória acadêmica.

Agradeço imensamente a Profa. Dra. Leticie Mendonça-Ferreira pelas medidas de magnetização e pelo acesso a CEM da UFABC. Ao pesquisador Eduardo M. Bittar e ao Prof. Dr. Pascoal J. G. Pagliuso por disponibilizar a estrutura dos laboratórios no CBPF e do GPOMS no IFGW-UNICAMP, respectivamente, para realização das medidas magnetização por meio dos meus queridos amigos Jônathas e Helena (Muito obrigada amigos pela colaboração e todo esforço dedicado). Grata a todos por toda contribuição para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço também ao Jônathas pelas amostras do sistema $Nd_{1-x}Pr_xCrO_3$. Ao meu querido amigo Samuel pelas simulações dos níveis de energia da amostra $PrCrO_3$. Sou grata a vocês por todo auxílio, discussões e experiências compartilhadas. Às minhas queridas amigas Carla e Erilaine por toda ajuda e incentivo ao longo desses anos tanto na vida acadêmica quanto pessoal. Meninas, muito obrigada pela amizade! À Carla, em especial, agradeço pelas imagens de MEV realizadas no LNNano. Aos demais amigos que ganhei ao longo de toda a trajetória no GPMAT, em especial ao Flávio (grata por tudo), Fernanda, Edielma, Ivani, Thiago, Jorge, Mayara, Ricardo, Leonardo, Marluce, Leandro, Renata, Ramoni e ao Prof. Dr. Camilo Bruno. Meu agradecimento também aos novos membros do grupo GPMAT.

Agradeço ao Prof. Dr. Ronaldo S. da Silva e sua aluna Natalilian Souza pela ajuda e suporte para obtenção das imagens de MEV no CMNano da UFS. À Profa. Dra. Eliane Midori no processo de metalização das amostras no LCNT (UFS). Aos professores do PPGFI- UFS.

De forma especial, agradeço ao meu esposo José Valdo e aos meus pais, José Luiz e Izabel, por todo apoio, incentivo e carinho. Obrigada meus amores por tudo que fizeram por mim. Vocês tornaram essa fase da minha vida muito mais leve. Amo vocês!

Agradeço a UFS pela infraestrutura e a CAPES pelo apoio financeiro.

“Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina!”

Cora Coralina

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas as propriedades estruturais e magnéticas dos compostos ortocromitas $\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) e $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0,05$ e $0,20$) obtidos pelo método de co-precipitação. As amostras foram caracterizadas por meio de medidas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS), medidas de magnetização em função da temperatura (M vs T) e do campo magnético (M vs H). As amostras do sistema $\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ apresentam uma única fase cristalina com simetria ortorrômbica, grupo espacial $Pnma$ e leves alterações nos parâmetros estruturais em função da concentração de Pr^{3+} . Análises de EDS confirmam a incorporação dos íons Pr^{3+} na estrutura consistente com a concentração nominal das amostras. As curvas de M vs T mostram um aumento gradativo da temperatura de transição antiferromagnética (T_N) da sub-rede do Cr^{3+} com o aumento da concentração do Pr^{3+} . Além disso, a temperatura de reorientação de *spin* ($T_{RS} \approx 35$ K) da amostra $x = 0$ é suprimida com a adição do Pr^{3+} . Abaixo da T_N observa-se a presença de temperatura de compensação e magnetização reversa (MR) para amostras entre $0,15 \leq x \leq 0,60$, sugerindo que a dopagem com o íon não Kramer Pr^{3+} pode desempenhar um papel importante nas propriedades magnéticas do sistema. Medidas de M vs H mostram a presença de um estado antiferromagnético acompanhado de uma contribuição ferromagnética fraca e efeitos de *exchange bias* (EB) convencional (FC) e espontâneo (ZFC). O sinal do campo de EB (H_{EB}) (negativo ou positivo) e a MR podem ser sintonizados variando a concentração de Pr^{3+} , indicando uma forte correlação entre os efeitos. Tanto o EB quanto a MR mostram uma dependência com o valor absoluto da magnetização total da sub-rede do íon terra rara. Além disso, ambos os fenômenos exibem uma forte dependência com a temperatura e com o campo magnético de resfriamento. Adicionalmente, foram investigados os efeitos do tamanho das partículas nas propriedades magnéticas das amostras $\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{CrO}_3$ e $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CrO}_3$ calcinadas em diferentes temperaturas. Nesses casos, os dados de DRX e as imagens MEV mostram claramente um aumento do tamanho da partícula em função da temperatura de calcinação. Além disso, não foram observadas mudanças significativas da T_N com o aumento da temperatura de calcinação. Observa-se, particularmente para a amostra $\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{CrO}_3$, um aumento da temperatura de compensação com o aumento do tamanho da partícula. As curvas de M vs H indicam a presença do fenômeno de EB positivo e negativo para as amostras dopadas com Pr^{3+} e Dy^{3+} , respectivamente. A intensidade do H_{EB} aumenta com a redução do tamanho das

partículas. Este comportamento pode estar relacionado a uma variação na fração de *clusters* ferromagnéticos na superfície da partícula e dos *spins* antiferromagnéticos do núcleo.

Palavras Chaves: Ortocromitas, Magnetização reversa e *Exchange bias*.

ABSTRACT

In this work the structural and magnetic properties of the orthochromites $\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) and $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0.05$ and 0.20) compounds obtained by co-precipitation method were studied. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), magnetization measurements as a function of the temperature (M vs T) and magnetic field (M vs H). The samples $\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ exhibit a single phase with orthorhombic symmetry, $Pnma$ space group and slight changes in the structural parameters as a function of the Pr^{3+} concentration. EDS results confirm the incorporation of Pr^{3+} ions into structure consistent with nominal concentration of the samples. M vs T curves show a gradual increase in the antiferromagnetic phase transition temperature of the Cr sublattice as a function of increasing Pr^{3+} concentration. Furthermore, spin reorientation temperature ($T_{RS} \approx 35$ K) of the sample $x = 0$ is suppressed with the addition of the Pr^{3+} dopant. Below Néel temperature, compensation temperature and magnetization reversal are observed for samples between $0.15 \leq x \leq 0.60$, suggesting that the non-Kramer Pr^{3+} ion may play an important role in the magnetic properties of the system. M vs H measurements show the presence of a antiferromagnetic state accompanied by a weak ferromagnetic contribution and conventional (ZFC) and spontaneous (FC) exchange bias (EB) effects. The sign of the exchange bias field (negative and positive) and magnetization reversal can be tuning by the Pr^{3+} concentration, temperature and cooling magnetic field, indicating a strong correlation between them. Both EB and MR show a dependence on the absolute value of the total magnetization of the rare earth ion sublattice. In addition, the particle-size effects on the magnetic properties were investigated in the $\text{Nd}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{CrO}_3$ and $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CrO}_3$ samples calcined at different temperatures. XRD data and SEM images show clearly in both cases an increase in particle sizes as a function of the calcination temperature. Furthermore, no significant changes were observed in Néel temperatures with increasing calcination temperature. In particular case of the $\text{Nd}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{CrO}_3$ sample, it is observed a increase in the compensation temperature with increasing particle size. The M vs H curves indicate the presence of the phenomenon of positive and negative EB for the samples doped with Pr and Dy, respectively. Exchange bias field values increase with particle size reduction. This behavior may be associated to a variation in the fraction of ferromagnetic clusters on the surface of the particles and in the antiferromagnetic spins into core.

Keywords: Orthochromites, Magnetization reversal and Exchange Bias;

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1:** (a) Representação da estrutura cristalina das perovskitas ortorrômbicas $TRCrO_3$ com grupo espacial $Pbnm$. Figura adaptada da referência [32]. (b) Parâmetros de rede a , b e c em função do raio iônico TR^{3+} e do fator de tolerância de Goldschmidt's t para a série de compostos $TRCrO_3$. Retirado da referência [31]. 3
- Figura 1.2:** Configuração de *spin* da estrutura magnética dos íons Cr^{3+} nos compostos da família $TRCrO_3$. A fase $\Gamma_1 (A_x, G_y, C_z)$ é formada por uma estrutura antiferromagnética do tipo G ao longo do eixo cristalográfico b , enquanto que as fases $\Gamma_2 (F_x, C_y, G_z)$ e $\Gamma_4 (G_x, A_y, F_z)$ são formadas por uma estrutura antiferromagnética do tipo G ao longo dos eixos c (G_z) e a (G_x) com uma componente ferromagnética fraca ao longo dos eixos a e c , respectivamente. Figura extraída da referência [11]. 4
- Figura 1.3:** Níveis de energia calculados (C) e experimentais (E) dos íons TR^{3+} nas ortocromitas. O número descrito à direita indica a multiplicidade real ou acidental do nível degenerado. O nível marcado com um asterisco (*) é o único nível de energia que não foi medido diretamente [51]. 6
- Figura 1.4:** Medidas de magnetização em função da temperatura para o composto $NdCrO_3$ no modo ZFC-FCH com um campo magnético aplicado de $H = 100$ Oe e a dependência do campo de exchange bias (H_E) e do campo coercivo (H_C) com a temperatura aplicando um campo magnético de resfriamento de $H_{FC} = 10$ kOe. Figura extraída da referência [67]. 9
- Figura 2.1:** Ilustração do ciclo de histerese de um material ferromagnético abaixo da T_C . Figura adaptada da referência [82]. 20
- Figura 2.2:** Antiferromagnetismo colinear em um material com simetria cúbica simples: (a) tipo A , (b) tipo C e (c) tipo G , com os *spins* de ambas as sub-redes apontando ao longo do eixo z . Figura adaptada da referência [83]. 21
- Figura 2.3:** Dependência da susceptibilidade magnética (χ) com a temperatura de um material paramagnético ideal, ferromagnético e antiferromagnético e suas respectivas inversas ($1/\chi$). Figura adaptada da referência [79]. 22
- Figura 2.4:** (a) Esquema da dependência do ângulo de ligação na interação de supertroca, conforme previsto na regras de GKA, figura adaptada da referência [89]. (b) T_N normalizada em função do raio iônico (Normalização: $T_N = 740$ K para o $LaFeO_3$ e 289 K para $LaCrO_3$ para a família $TRFeO_3$ e $TRCrO_3$, respectivamente). Figura adaptada da referência [43]. 27
- Figura 2.5:** Esquema ilustrativo da ausência ($D = 0$) e da presença ($D \neq 0$) da interação DM em um material antiferromagnético. Figura adaptada da referência [92]. 28

Figura 2.6: Geometria da interação de supertroca e o vetor Dzyaloshinsky-Moriya. Figura adaptada da referência [91].	29
Figura 2.7: Dependência da magnetização FC com a temperatura medida em diferentes campos magnéticos para os compostos: (a) $Tb_3Fe_5O_{12}$ e (b) $Tb_{2,5}Bi_{0,5}Fe_5O_{12}$. Extraído das referências [107] e [109], respectivamente.	35
Figura 2.8: Ciclos de histerese magnética obtidos em $T = 77$ K para uma amostra de partículas finas de cobalto com superfície oxidada após o seu resfriamento na ausência (linha tracejada) e sob a aplicação campo magnético de 10 kOe (linha contínua) [114].	37
Figura 2.9: Diagrama esquemático da estrutura <i>core-shell</i> AFM-FM para nanopartículas de $BiFeO_3$. Figura retirada da referência [123].	39
Figura 3.1: Fluxograma do processo de síntese para obtenção das amostras por meio do método de co-precipitação.	43
Figura 3.2: Ilustração geométrica da lei de Bragg. Adaptada da referência [136].	46
Figura 4.1: (a) Medidas de difração de raios X realizadas à temperatura ambiente para os compostos $Nd_{1-x}Pr_xCrO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) calcinados em 700 °C/6h. As linhas sólidas em vermelho representam o ajuste obtido do refinamento Rietveld e as linhas sólidas em azul representam a diferença entre os padrões experimentais e calculados. As barras verticais indicam as posições dos picos de Bragg (ICSD - 84995). (b) Ampliação dos padrões de DRX exibindo o pico mais intenso referente à família de planos cristalinos $\{112\}$.	54
Figura 4.2: Parâmetros de rede em função da concentração do dopante extraídos do refinamento Rietveld para as amostras $Nd_{1-x}Pr_xCrO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) calcinadas em 700 °C/6h. O detalhe da figura mostra o volume da cela unitária em função da concentração do dopante.	56
Figura 4.3: Representação da cela unitária dos compostos $Nd_{1-x}Pr_xCrO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) construída a partir dos dados extraídos do refinamento Rietveld usando o programa VESTA [156].	57
Figura 4.4: Espectros de EDS para as amostras $Nd_{1-x}Pr_xCrO_3$ ($x = 0,20; 0,50$ e $0,80$) calcinadas em 700 °C/6h.	58
Figura 4.5: (a) Curvas de magnetização em função da temperatura medidas no modo FCC com um campo magnético de $H = 1$ kOe para a série de amostras $Nd_{1-x}Pr_xCrO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) calcinadas em 700 °C/6h. O detalhe I da figura exhibe ampliações das curvas apresentadas no painel principal e o detalhe II mostra a curva de magnetização em função da temperatura medida no modo ZFC com um campo magnético de $H = 1$ kOe para a amostra $x = 0,5$. O painel (b) exhibe T_N e T_{comp} em função da concentração de Pr.	60
Figura 4.6: Susceptibilidade magnética em função da temperatura medida no modo FCC com diferentes campos magnéticos aplicados para as amostras: (a) $x = 0,20$ e (b) $x = 0,50$ calcinadas	

- em 700 ° C. Os painéis (c) e (d) exibem a evolução da T_{comp} com o campo magnético de resfriamento aplicado (as T_{comp} foram extraídas das curvas de magnetização apresentadas nos painéis (a) e (b))..... 65
- Figura 4.7:** Dependência do inverso da susceptibilidade com a temperatura para a série de amostras $Nd_{1-x}Pr_xCrO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) calcinadas em 700 °C por 6 horas. As linhas sólidas em vermelho representam os ajustes usando a lei de Curie-Weiss. 66
- Figura 4.8:** (a) Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado realizadas em 100 K com um campo magnético de resfriamento de 70 kOe para a série de amostras $Nd_{1-x}Pr_xCrO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) calcinadas em 700 °C por 6 horas. Os painéis da figura (b), (c) e (d) mostram a região entre -25 e 25 kOe das curvas apresentadas no painel (a). 68
- Figura 4.9:** Campo de exchange bias em função da concentração x em $T = 100$ K. O detalhe da figura mostra a dependência do campo coercivo com a concentração x 70
- Figura 4.10:** Medidas de magnetização em função do campo realizadas em $T = 100$ K no modo ZFC (tipo p) e FC com um campo magnético de - 70 kOe e 70 kOe para a amostra $x = 0,50$. O detalhe da figura mostra as curvas ZFC do tipo p e n para efeito de comparação. 71
- Figura 4.11:** Medidas de $M_{vs}H$ nos modos ZFC e FC ($H_{FC} = 70$ kOe) em diferentes temperaturas e os respectivos campos de *exchange bias* espontâneo (H_{SEB}) e convencional (H_{CEB}) em função da temperatura para as amostras $x = 0,20$ e $0,50$ 73
- Figura 4.12:** (a) e (b) Medidas de magnetização em função do campo magnético para as amostras $x = 0,20$ e $0,50$ realizadas em $T = 100$ K aplicando diferentes campos magnéticos durante o resfriamento da amostra. Os painéis (c) e (d) mostram a dependência do H_{CEB} e do H_C (ver detalhe da figura) com o campo magnético de resfriamento H_{FC} para ambas as amostras. 74
- Figura 4.13:** (a) Padrões de DRX medidos à temperatura ambiente para as amostras $Nd_{0,5}Pr_{0,5}CrO_3$ calcinadas em 700, 800, 900 e 1000 °C/6h. As linhas sólidas em vermelho representam o ajuste obtido do refinamento Rietveld e as linhas sólidas em azul representam a diferença entre os padrões experimentais e calculados. As barras verticais indicam as posições dos picos de Bragg (ICSD - 84995). (b) Ampliação dos padrões de DRX no intervalo $32,2^\circ \leq 2\theta \leq 34,5^\circ$ destacando o pico de DRX mais intenso pertencente à família de planos $\{112\}$... 78
- Figura 4.14:** Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para a amostra $Nd_{0,5}Pr_{0,5}CrO_3$ calcinada em: (a) 700 °C, (b) 800 °C, (c) 900 °C e (d) 1000 °C..... 79
- Figura 4.15:** Medidas de magnetização em função da temperatura realizadas no modo FCC com um campo magnético aplicado de $H = 1$ kOe para a amostra $Nd_{0,5}Pr_{0,5}CrO_3$ calcinada em 700, 800, 900 e 1000 °C. Os detalhes da figura mostram: (a) a derivada da magnetização em

- função da temperatura e (b) ampliações das curvas de magnetização apresentadas no painel principal na região entre $160 \leq T \leq 245$ K..... 80
- Figura 4.16:** Medidas de magnetização em função da temperatura no modo FCC com diferentes campos magnéticos aplicados para a amostra $\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{CrO}_3$ calcinada em: (a) 700 °C e (b) 1000 °C. Os painéis (c) e (d) mostram dependência da T_{comp} com o campo magnético de resfriamento para ambas as amostras. 81
- Figura 4.17:** Medidas de magnetização em função do campo magnético realizadas em $T = 100$ K no modo FC com um campo magnético de resfriamento de 70 kOe para as amostras $\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{CrO}_3$ calcinadas em: (a) 700 °C, (b) 800 °C, (c) 900 °C e (d) 1000 °C. 82
- Figura 4.18:** Evolução do H_{EB} e H_C com o tamanho da partícula para a amostra $\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{CrO}_3$ 83
- Figura 4.19:** (a) Padrões de DRX medidos em temperatura ambiente para o sistema $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0,05$ e $0,20$) calcinadas em 700, 900 e 1100 °C/6h. As linhas sólidas em vermelho representam o ajuste obtido do refinamento Rietveld e as linhas sólidas em azul representam a diferença entre os padrões experimentais e calculados. As barras verticais indicam as posições dos picos de Bragg (ICSD - 38022). (b) Ampliação dos padrões de DRX no intervalo $32 \leq 2\theta \leq 34$ destacando o pico de DRX mais intenso pertencente à família de planos $\{112\}$ 84
- Figura 4.20:** Imagens de MEV para a amostra $\text{Nd}_{0,95}\text{Dy}_{0,05}\text{CrO}_3$ em: (a) 700 (b) 900 e (c) 1100 °C e para a amostra $\text{Nd}_{0,80}\text{Dy}_{0,20}\text{CrO}_3$ calcinada em: (d) 700, (e) 900 e (f) 1100 °C. 86
- Figura 4.21:** Espectros de EDS para as amostras $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0,05$ e $0,20$) calcinadas em 700, 900 e 1100 °C por 6 horas. 87
- Figura 4.22:** Dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura para as amostras $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0,05$ e $0,20$) calcinadas em 700, 900 e 1100 °C por 6 horas. As medidas foram realizadas usando o protocolo FCC em $H = 1\text{kOe}$. O detalhe da figura mostra a derivada das curvas FCC para as concentrações $x = 0,05$ e $0,20$ calcinadas em 700 °C. 88
- Figura 4.23:** Dependência do inverso da susceptibilidade magnética com a temperatura e os respectivos ajustes obtidos usando a lei de Curie-Weiss no intervalo de $225 \leq T \leq 300$ K para a amostra $\text{Nd}_{0,95}\text{Dy}_{0,05}\text{CrO}_3$ calcinada em a) 700 °C, b) 900 °C e c) 1100 °C e para a amostra $\text{Nd}_{0,80}\text{Dy}_{0,20}\text{CrO}_3$ calcinada em d) 700 °C, e) 900 °C e f) 1100 °C por 6 horas. 89
- Figura 4.24:** Medidas de magnetização em função do campo magnético realizadas em $T = 100$ K no modo FC com um campo magnético aplicado de $H = 70$ kOe para as amostras $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0,05$ e $0,20$) calcinadas em 700, 900 e 1100 °C por 6 horas. O painel principal exhibe as curvas de $MvsH$ na região entre -5 kOe e 5 kOe e o detalhe da figura exhibe a curva completa..... 91

Figura 4.25: Dependência do H_{EB} com o tamanho médio das partículas para as amostras $Nd_{1-x}Dy_xCrO_3$ ($x = 0,05$ e $0,20$) extraídas das curvas de MvsH realizadas em 100 K. O detalhe da figura mostra a dependência do H_{EB} e do H_C com a temperatura para as amostras $x = 0,05$ e $0,20$ calcinada em $700\text{ }^\circ\text{C}$	92
Figura B.1: Padrões de DRX para o sistema $Nd_{1-x}Pr_xCrO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) calcinado em $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas.	112
Figura B.2: Parâmetros de rede e volume da cela unitária para as amostras $Nd_{1-x}Pr_xCrO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) calcinado em $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas.	112
Figura B.3: Curvas MvsT realizadas no modo FCC com um campo magnético de $H = 1\text{ kOe}$ para as amostras $Nd_{1-x}Pr_xCrO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) calcinadas em $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas.....	113
Figura B.4: (a) Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado realizadas em 100 K com um campo magnético de resfriamento de 70 kOe para a série de amostras $Nd_{1-x}Pr_xCrO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) calcinadas em $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas; (b) Dependência do H_{EB} com a concentração de Pr. O detalhe da figura mostra a dependência do HC com a concentração de Pr.....	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Estado fundamental dos íons de terras raras trivalentes, os seus respectivos termos espectroscópicos, o fator de Landé e o momento magnético efetivo teórico e experimental em unidades do magnéton de Bohr (μ_B) [78].	31
Tabela 2.2: Estado fundamental dos íons de metais de transição, os seus respectivos termos espectroscópicos e o momento magnético efetivo experimental e calculados por $\mu_{eff} = g\mu_B J(J + 1)$ e $\mu_{eff}^* = 2\mu_B S(S + 1)$ em unidades do magnéton de Bohr (μ_B) [78].	33
Tabela 3.1: Sais de partida utilizados no processo de síntese das amostras.	42
Tabela 4.1: Parâmetros de confiança, parâmetros de rede e volume extraídos do refinamento Rietveld para as amostras $Nd_{1-x}Pr_xCrO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) calcinadas em 700 °C/6h.	55
Tabela 4.2: Distância de ligação (Cr-O), ângulo de ligação (Cr-O-Cr), tamanhos médio dos cristalitos (D) estimados pela equação de Scherrer e a concentração obtida (C_o) para os íons terras raras (TR) extraída a partir dos dados de EDS para as amostras de $Nd_{1-x}Pr_xCrO_3$ ($x = 0,10; 0,20; 0,50, 0,70$ e $0,80$) calcinadas em 700 °C/6h. Aqui, C_n refere-se à concentração nominal de cada elemento terra rara para efeito de comparação.	59
Tabela 4.3: Parâmetros de CEF e os níveis de energia calculados para o íon Pr^{3+} em $PrCrO_3$	63
Tabela 4.4: Dados obtidos a partir do ajuste de Curie-Weiss, momento magnético efetivo teórico, campo de EB e o campo coercivo extraídos das curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado utilizando as equações $HB = H + +H - /2$ e $Hc = H + -H - /2$, onde $H +$ e $H -$ são os valores dos campos magnéticos para $M = 0$ para as amostras $Nd_{1-x}Pr_xCrO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) calcinadas em 700 °C/6h.	67
Tabela 4.5: Informações estruturais extraídas a partir do refinamento Rietveld para a amostra $Nd_{0,5}Pr_{0,5}CrO_3$ calcinadas em diferentes temperaturas.	78
Tabela 4.6: Parâmetros estruturais extraídos do refinamento Rietveld para as amostras $Nd_{1-x}Dy_xCrO_3$ ($x = 0,05$ e $0,20$) calcinadas em diferentes temperaturas.	85
Tabela 4.7: Concentração dos íons terras raras obtida a partir dos espectros de EDS para as amostras $Nd_{1-x}Dy_xCrO_3$ ($x = 0,05$ e $0,20$) calcinadas em diferentes temperaturas.	87
Tabela 4.8: Parâmetros extraídos dos dados de susceptibilidade magnética para as amostras $Nd_{1-x}Dy_xCrO_3$ ($x = 0,05$ e $0,20$) calcinadas em 700, 900 e 1100 °C por 6 horas.	90

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	ESTADO DA ARTE: ORTOCROMITAS DE TERRAS RARAS	2
2	CONCEITOS PRELIMINARES	12
2.1	MAGNETISMO DOS MATERIAIS	12
2.1.1	Diamagnetismo	13
2.1.2	Paramagnetismo	14
2.1.3	Ferromagnetismo	17
2.1.4	Antiferromagnetismo	20
2.1.5	Interação de Troca	23
2.1.6	Magnetismo em Terras Raras e Metais de Transição <i>3d</i>	29
2.2	MAGNETIZAÇÃO REVERSA	33
2.3	EXCHANGE BIAS	36
3	DETALHES EXPERIMENTAIS: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO	42
3.1	MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO	42
3.1.1	Preparação das amostras	42
3.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	44
3.2.1	Difração de raios X	44
3.2.1.1	Refinamento Rietveld	46
3.2.1.2	Tamanho do Cristalito	49
3.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	49
3.2.3	Medidas de Magnetização	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
4.1	MAGNETIZAÇÃO REVERSA E EXCHANGE BIAS EM $\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$	53
4.2	EFEITOS DE TAMANHO NO CAMPO DE EXCHANGE BIAS	75
4.2.1	$\text{Nd}_{0,50}\text{Pr}_{0,50}\text{CrO}_3$ calcinado em diferentes temperaturas	77
4.2.2	$\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0,05$ e $0,20$) calcinado em diferentes temperaturas	84
5	CONCLUSÕES	94
6	PERSPECTIVAS	96
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97
	APÊNDICE A	110
	APÊNDICE B	112
	APÊNDICE C	115

1 INTRODUÇÃO

É bem conhecido na literatura que os óxidos de metais de transição podem apresentar diversos fenômenos físicos interessantes, tais como supercondutividade em alta temperatura, transição metal-isolante, magnetorresistência colossal, multiferroicidade, entre outros [1–4]. Essa variedade de fenômenos tem atraído grande interesse da comunidade científica, tanto do ponto de vista de entendimento de suas propriedades fundamentais quanto de sua utilização em diferentes tipos de aplicações. Uma consequência disso é o crescente número de pesquisas dedicadas ao estudo desses materiais, principalmente na área da física da matéria condensada e ciências dos materiais, o que tem possibilitado a descoberta de novas propriedades físicas, bem como tem estimulado a busca por novos materiais.

Os óxidos com estrutura perovskita à base de terras raras (TR) e metais de transição (M) como manganitas ($TRMnO_3$), ortoferritas ($TRFeO_3$) e ortocromitas ($TRCrO_3$) têm sido bastante estudados nas últimas décadas por apresentarem vários fenômenos físicos de interesse científico e tecnológico. Nesses sistemas, diferentes combinações de íons terras raras e metais de transição $3d$, bem como uma concentração relativa entre eles, podem produzir diversos fenômenos físicos como polarização ferroelétrica em estados magnéticos ordenados, transições de reorientação de *spin*, magnetização reversa e *exchange bias* [5–7].

Do ponto de vista microscópico, uma característica interessante nesses sistemas é a interação magnética entre os íons $3d$ e $4f$ induzida pelo ordenamento magnético da sub-rede do metal de transição. Alguns trabalhos encontrados na literatura têm mostrado, por exemplo, que as interações magnéticas $3d-4f$ desempenham um papel muito importante no surgimento de propriedades multiferróicas e efeito magnetoelétrico em compostos $TRMO_3$ ($TR = Nd, Dy, Tb, Gd$ e Er ; $M = Fe, Mn$ e Cr) [8–11].

Materiais multiferróicos que exibem forte acoplamento magnetoelétrico à temperatura ambiente, em geral, têm grande potencial de aplicações na área da *spintrônica* [12,13]. Nesse sentido, os compostos da família $TRCrO_3$, comparado aos compostos da família $TRMnO_3$, têm a vantagem de apresentar ordem magnética em temperaturas próximas à temperatura ambiente, o que os tornam candidatos mais promissores para aplicações tecnológicas. A magnetização reversa e o efeito de *exchange bias* são fenômenos que também têm atraído significativa atenção devido às suas possíveis aplicações em dispositivos *spintrônicos* [14,15]. A presença desses fenômenos em sistemas nanométricos é um outro ponto relevante para aplicações tecnológicas, pois além de permitir a miniaturização dos dispositivos, em geral, favorecem o surgimento de novos fenômenos. Contudo, o número de estudos das propriedades magnéticas dos compostos

ortocromitas em escala nanométrica ainda é baixo em comparação aos compostos manganitas e ortoferritas [16,17].

Em geral, as propriedades magnéticas das ortocromitas se assemelham às propriedades das ortoferritas em diversos aspectos. Contudo, os compostos ortocromitas se tornam melhores candidatos quando se pretende estudar os efeitos do acoplamento entre os íons TR^{3+} e metais de transição em óxidos, uma vez que a interação $3d-4f$ nas ortocromitas é pelo menos duas vezes mais forte [18]. Essa interação desempenha um papel importante em mecanismos de reorientação de *spins* e magnetização reversa. Nas últimas décadas, o estudo desses fenômenos em ortocromitas tem sido tema de trabalhos tanto teóricos quanto experimentais.

A síntese dos compostos ortocromitas tem sido realizada por meio de várias rotas. O método mais comumente aplicado na produção desses materiais é o de reação do estado sólido, que consiste basicamente na mistura de precursores sólidos, moagem e calcinação em altas temperaturas [19–21]. Contudo, na maioria dos casos, esse método exige tratamentos térmicos por longos períodos de tempo até que se obtenha a fase desejada [22]. Alternativamente, outros métodos de síntese têm sido utilizados com sucesso na produção desses materiais, entre eles, o método de co-precipitação, sol-gel, síntese hidrotérmica, método citrato, reação de combustão, método Pechini, entre outros [23–29].

Diante do exposto, a seguir serão apresentadas as principais características dos compostos ortocromitas de terras raras e os estudos mais relevantes reportados na literatura (até o nosso conhecimento) que contribuíram de alguma forma para o desenvolvimento desse trabalho.

1.1 ESTADO DA ARTE: ORTOCROMITAS DE TERRAS RARAS

Os compostos ortocromitas de terras raras $TRCrO_3$ (TR = terras raras e ítrio) cristalizam em uma estrutura perovskita distorcida ortorrômbica com quatro fórmulas unitárias (f.u.) por cela unitária e grupo espacial $Pbnm/Pnma$ (D_{2h}^{16}), com representação similar à apresentada na Figura 1.1(a). Nessa estrutura os cátions Cr^{3+} ocupam os sítios $4b$ e os ânions O^{2-} ocupam os sítios $4c$ ($O1$) e $8d$ ($O2$), em notação de *Wyckoff*, formando octaedros CrO_6 . Os íons TR^{3+} ocupam sítios $4c$ entre os octaedros [18,30]. O fator de tolerância de Goldschmidt's¹, t , ao longo da série $TRCrO_3$ varia de 0,85 - 0,93 com o aumento do raio do íon TR^{3+} . Este parâmetro

¹ Expresso como $t = \frac{r_{TR^{3+}} + r_O}{\sqrt{2}(r_{Cr^{3+}} + r_O)}$, onde $r_{TR^{3+}}$, $r_{Cr^{3+}}$ e r_O são os raios iônicos dos íons TR^{3+} , Cr^{3+} e O^{2-} , respectivamente.

quantifica as distorções estruturais em relação à perovskita cúbica ideal ($t = 1$). A simetria cúbica da perovskita ideal é quebrada por inclinações e rotações dos octaedros CrO_6 . Prado-Gonjal e colaboradores [31] mostraram que o parâmetro de rede a permanece constante, enquanto que b e c aumentam com o aumento do raio iônico do terra rara (ver Figura 1.1(b)).

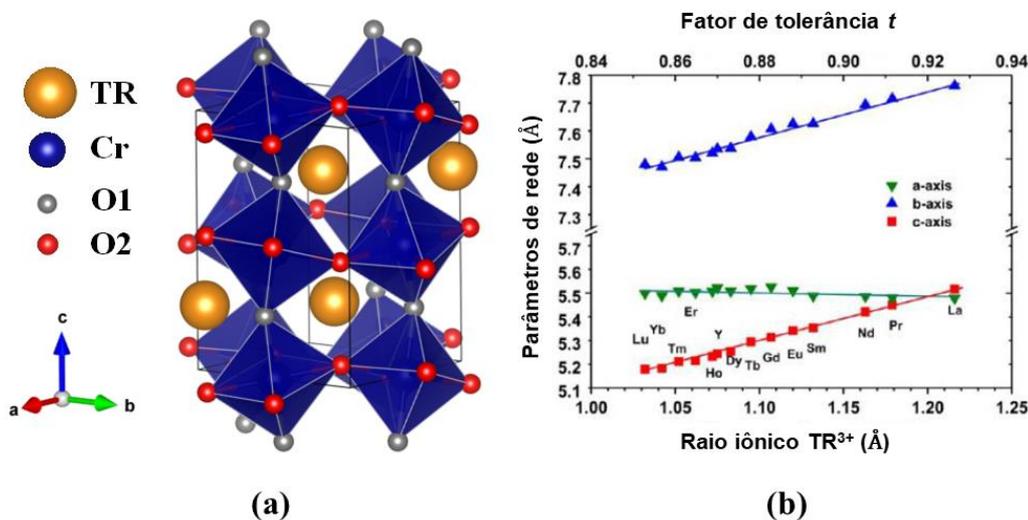


Figura 1.1: (a) Representação da estrutura cristalina das perovskitas ortorrômbicas TRCrO_3 com grupo espacial $Pbnm$. Figura adaptada da referência [32]. (b) Parâmetros de rede a , b e c em função do raio iônico TR^{3+} e do fator de tolerância de Goldschmidt's t para a série de compostos TRCrO_3 . Retirado da referência [31].

As propriedades magnéticas dos compostos TRCrO_3 têm sido extensivamente estudadas por meio de diversas técnicas experimentais, tais como difração e espalhamento inelástico de nêutrons, medidas de magnetização, calor específico, espectroscopia Mossbauer e por absorção óptica [33–38]. Alguns trabalhos teóricos também têm investigado os mecanismos de interação magnética entre os íons Cr^{3+} e TR^{3+} [39–41]. Esses compostos exibem três tipos de interações magnéticas, Cr^{3+} - Cr^{3+} , Cr^{3+} - TR^{3+} e TR^{3+} - TR^{3+} em ordem decrescente de magnitude, respectivamente. Cada uma delas, em geral, consiste de interações de super troca isotrópica, antissimétrica e anisotrópica-simétrica, bem como da anisotropia de íon única (*single-ion*) dos íons Cr^{3+} e TR^{3+} . Inevitavelmente, isso torna as propriedades magnéticas desses compostos bastante complexas [40].

As ortocromitas de terras raras encontram-se no estado paramagnético à temperatura ambiente. Contudo, a sub-rede do Cr^{3+} ordena antiferromagneticamente abaixo de 282 K para o composto LaCrO_3 e em 112 K para o LuCrO_3 , ou seja, a temperatura de Néel (T_N) da sub-rede do Cr^{3+} diminui de forma sistemática com o decréscimo do raio do íon TR^{3+} . Abaixo da T_N , todos os compostos TRCrO_3 exibem um momento ferromagnético fraco, exceto em regiões

de temperaturas nas quais ocorrem transições de reorientação de *spins* (observada apenas para alguns compostos ortocromitas). O ordenamento antiferromagnético é gerado pelas interações de supertroca isotrópica Cr-O-Cr, enquanto que o momento ferromagnético fraco (induzido pela inclinação dos octaedros CrO₆) é causado pela interação de troca antissimétrica Dzyaloshinsky-Moriya entre os *spins* Cr³⁺, resultando uma estrutura antiferromagnética *canted* [42].

Experimentos de difração de nêutrons revelaram que os compostos da família TRCrO₃ podem apresentar três tipos de estrutura antiferromagnética, Γ_1 (A_x, G_y, C_z), Γ_2 (F_x, C_y, G_z) e Γ_4 (G_x, A_y, F_z), seguindo a notação de Bertaut. Todas elas são ilustradas na Figura 1.2 [30,33]. As siglas *A*, *G* e *C* correspondem às configurações dos *spins* antiferromagnéticas e *F* indica a configuração dos *spins* da ordem ferromagnética fraca dos íons Cr³⁺. Já os índices *x*, *y* e *z* indicam as direções dos eixos cristalográficos ao longo das quais os *spins* antiferromagnéticos e ferromagnéticos estão orientados. Quando o terra rara é um íon magnético em TRCrO₃, a fase magnética em alta temperatura pode ser Γ_4 ou Γ_2 a depender do terra rara, porém em mais baixa temperatura (em geral, $T < 100$ K) pode ocorrer uma transformação para outra configuração de *spin*, Γ_2 ou Γ_1 . Nesse último caso não ocorre a presença do ferromagnetismo fraco. Yamaguchi [40] tem mostrado que as interações antissimétrica e anisotrópica-simétrica entre os íons Cr³⁺ e TR³⁺, em geral, são responsáveis pela transição de reorientação dos *spins* em baixas temperaturas. Este comportamento tem sido observado nos compostos ortocromitas de Nd, Sm, Gd e Er. Por outro lado, os compostos TRCrO₃ com íons terras raras não magnéticos exibem a fase Γ_4 e não apresentam transição de reorientação de *spin* [18].

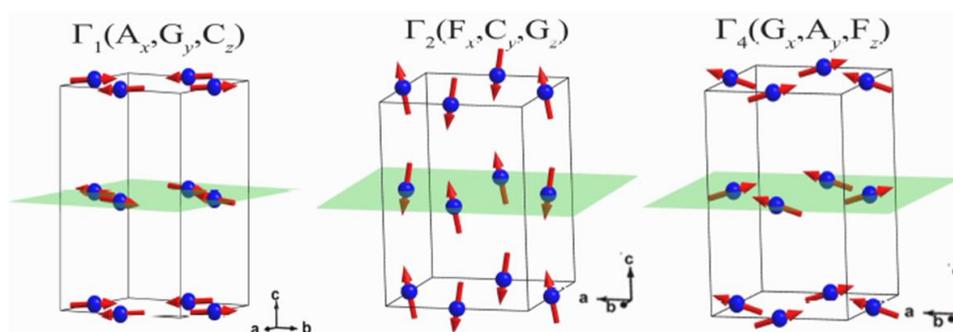


Figura 1.2: Configuração de *spin* da estrutura magnética dos íons Cr³⁺ nos compostos da família TRCrO₃. A fase Γ_1 (A_x, G_y, C_z) é formada por uma estrutura antiferromagnética do tipo *G* ao longo do eixo cristalográfico *b*, enquanto que as fases Γ_2 (F_x, C_y, G_z) e Γ_4 (G_x, A_y, F_z) são formadas por uma estrutura antiferromagnética do tipo *G* ao longo dos eixos *c* (G_z) e *a* (G_x) com uma componente ferromagnética fraca ao longo dos eixos *a* e *c*, respectivamente. Figura extraída da referência [11].

Zhou e colaboradores [43] usando difração de nêutrons de alta resolução determinaram a estrutura cristalina e, especialmente, as posições atômicas do oxigênio com maior precisão para a família $TRCrO_3$. Eles reportaram que a rotação coletiva e inclinação dos octaedros CrO_6 sintonizam a sobreposição dos orbitais $t_{2g}-e_g$ e a interação de supertroca Cr-O-Cr, o que pode explicar a diminuição considerável da T_N devido à substituição do íon terra rara por outro de raio iônico menor. Bhadram e colaboradores [44] também investigaram o efeito do tamanho do íon terra rara sobre as distorções estruturais nos compostos $TRCrO_3$ com $TR = Lu, Tb, Gd, Eu$ e Sm usando espalhamento Raman e difração de raios X com fonte de luz síncrotron sob aplicação de pressão de até 20 GPa. Eles observaram que a taxa de variação das distorções octaédricas sob aplicação de pressão hidrostática diminui com o aumento do raio iônico do terra rara. Os autores também concluíram que a distância de ligação Cr-O exerce um papel dominante na mudança da T_N em função da pressão química comparado à inclinação dos octaedros CrO_6 . Usando cálculos de primeiros princípios, Zhao e colaboradores [45] também investigaram os efeitos da pressão hidrostática e da pressão química sobre a temperatura de Néel dos compostos $TRCrO_3$. Eles verificaram que enquanto a pressão hidrostática aumenta a T_N , a pressão química a diminui, o que está em acordo com as T_N obtidas experimentalmente para os compostos dessa família.

Shamir e colaboradores [34] reportaram que o momento magnético dos íons terras raras nos compostos da família $TRCrO_3$ também podem estar ordenados em baixas temperaturas. Esse ordenamento é induzido pela sub-rede dos íons Cr^{3+} , como resultado das interações de troca entre os elétrons $4f$ e os elétrons $3d$ dos íons de metais de transição, no qual os *spins* dos metais de transição geram um campo magnético efetivo que atua na sub-rede do íon terra rara. Essa abordagem também foi usada por Belov, Derkachenko e seus colaboradores [46,47] para explicar o ordenamento magnético dos íons terras raras em compostos $TRFeO_3$. Nesse contexto, o campo molecular responsável por esse ordenamento separa ainda mais e mistura os estados de campo elétrico cristalino dos íons terras raras, afetando assim as propriedades magnéticas dos compostos ortocromitas [34].

O multiplete de energia do estado fundamental dos íons TR^{3+} nos compostos $TRCrO_3$ é separado pelo campo elétrico cristalino de baixa simetria em estados singletos (J inteiro) ou dubletos (J semi-inteiros) Kramers para os íons terras raras com um número par ou ímpar de elétrons, respectivamente. Os níveis de energia dos íons TR^{3+} têm sido investigados para alguns compostos da família $TRCrO_3$ ($TR = Pr, Nd, Tb, Ho, Er, Tm$ e Yb) a partir de técnicas experimentais e cálculos teóricos e os resultados alcançados são apresentados na Figura 1.3 [34,48–50].

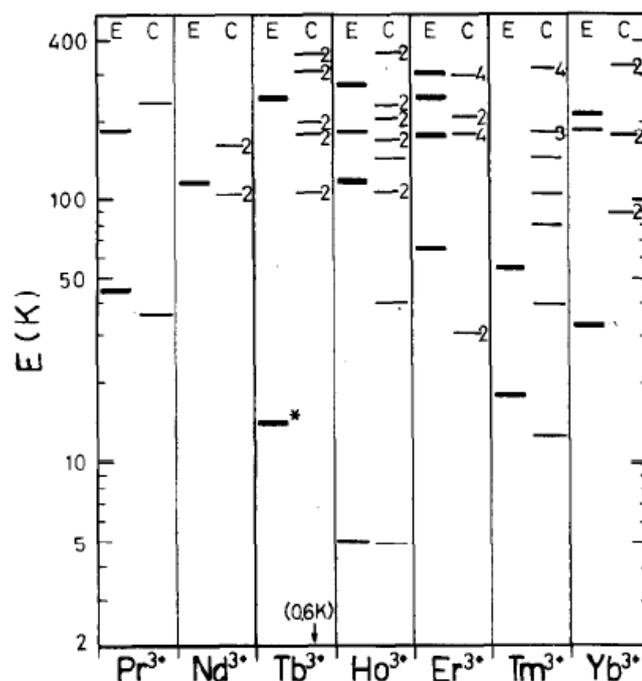


Figura 1.3: Níveis de energia calculados (C) e experimentais (E) dos íons TR^{3+} nas ortocromitas. O número descrito à direita indica a multiplicidade real ou acidental do nível degenerado. O nível marcado com um asterisco (*) é o único nível de energia que não foi medido diretamente [51].

Os compostos da família $TRCrO_3$ podem exibir efeitos de polarização ferroelétrica induzida por um campo magnético externo ou polarização espontânea devido a campos magnéticos internos induzidos pelo ordenamento magnético de longo alcance. Efeitos magnetoelétricos têm sido detectados em $TRCrO_3$ ($TR = Gd, Sm$ e Er) por Rajeswaran e colaboradores [52]. A ordem polar ocorre abaixo da T_N da sub-rede dos íons Cr^{3+} , onde existe o ferromagnetismo fraco devido ao *canting* dos *spins* Cr^{3+} e desaparece abaixo da temperatura de reorientação de *spin*, enfatizando a importância do ferromagnetismo fraco e da interação com o terra rara. Ainda assim, a relevância da interação entre os íons TR^{3+} e Cr^{3+} para observação desse comportamento é bastante controversa na literatura. Preethi Meher e colaboradores [53] observaram uma fraca polarização ferroelétrica para o composto $LuCrO_3$, revelando que as ortocromitas de íons terras raras não magnéticas também podem desenvolver um estado polarizado, o que leva ao questionamento sobre a necessidade do magnetismo do terra rara para o estabelecimento da multiferroicidade nesses compostos. Curiosamente, Ghosh e colaboradores [54] têm reportado uma polarização elétrica espontânea para o $HoCrO_3$ em temperaturas muito mais altas (~ 240 K) que a temperatura de Néel ($T_N = 142$ K). Eles atribuíram esse comportamento a rotações do octaedro polarizado e ao deslocamento do Ho^{3+} , que leva a uma transição estrutural do grupo espacial centrossimétrico $Pbnm$ para o grupo espacial não-centrossimétrico $Pna2_1$.

Outro fenômeno que tem sido observado em alguns compostos $TRCrO_3$ ($TR = Ce, Gd, Yb$ e Tm) é a magnetização reversa (MR) [55–58]. A origem desse fenômeno tem sido atribuída ao acoplamento antiparalelo entre o momento magnético resultante dos íons Cr^{3+} e o momento magnético paramagnético dos íons TR^{3+} sob a influência de um campo magnético interno imposto pela sub-rede do Cr^{3+} ordenada. A competição entre o momento magnético dos íons Cr^{3+} e TR^{3+} com dependências distintas com a temperatura determina a presença de temperaturas de compensação e da magnetização negativa nesses compostos. Uma explicação similar tem sido usada para explicar a MR em ortocromitas dopadas no sítio do TR , tais como $La_{0,1}Gd_{0,9}CrO_3$, $La_{0,75}Nd_{0,25}CrO_3$, $La_{1-x}Pr_xCrO_3$ ($0,2 \leq x \leq 0,8$) e $Eu_{0,9}Pr_{0,1}CrO_3$ [16,59–61].

Bellaiche, Zhao e seus colaboradores [41,62] reportaram por meio de estudos teóricos que o campo magnético efetivo atuando no sítio do terra rara em compostos $TRMO_3$ ($M = Cr$ e Fe) é governado pelo acoplamento microscópico do momento magnético no sítio do metal de transição ordenado antiferromagneticamente e pela inclinação dos seus octaedros (MO_6). De acordo com o modelo proposto, o momento magnético induzido no sítio do terra rara pode ser paralelo ou antiparalelo ao momento magnético do metal de transição dependendo do sinal das constantes de acoplamento, a qual possui um valor característico para cada material e cujo sinal controla a existência ou não de temperaturas de compensação, onde a magnetização resultante do sistema desaparece. Segundo os autores, isso poderia explicar o fato de alguns compostos ortocromitas de terras raras apresentarem temperaturas de compensação, enquanto outros não. Apesar dessa interpretação, esse comportamento ainda não é bem compreendido.

Além da MR , Wang e colaboradores [63] também observaram para o composto $TmCrO_3$ o efeito de *exchange bias* (EB) reverso (positivo e negativo) dependente da temperatura e do campo magnético de resfriamento. O sinal reverso da magnetização e do campo de *exchange bias* (H_{EB}) também foi observado por T. Bora e S. Ravi em ortocromitas de La e Nd dopadas no sítio do metal de transição, tais como $LaCr_{0,85}Mn_{0,15}O_3$ e $NdCr_{1-x}Fe_xO_3$ ($x = 0,05 - 0,20$) [64,65]. Para o caso da ortocromita mista de lantânio (La), os autores sugerem que a competição entre a componente ferromagnética dos íons Cr^{3+} *canting* e a componente paramagnética dos íons Mn^{3+} sob a influência do campo magnético interno devido ao ordenamento antiferromagnético dos íons Cr^{3+} faz surgir a MR . Uma abordagem similar é considerada para explicar a MR da ortocromita mista de neodímio (Nd), porém nesse caso eles sugerem que tanto os íons Fe^{3+} quanto Nd^{3+} estão sob a influência do campo interno gerado pela sub-rede do Cr^{3+} . Esse acoplamento entre as componentes magnéticas com diferentes dependências com a temperatura também é considerado para explicar o sinal reverso do H_{EB} . Por outro lado, Mao e colaboradores [66] sugerem que a MR observada na curva FC com baixos campos magnéticos

aplicados para o composto $\text{YFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ origina-se de uma competição entre a interação antissimétrica Dzyaloshinsky-Moriya e a anisotropia de *single ion*.

Dentre as ortocromitas de terras raras, um composto particularmente interessante é o NdCrO_3 . Similarmente aos outros compostos dessa família, esse composto cristaliza em uma estrutura ortorrômbica com grupo espacial $Pnma$ à temperatura ambiente [50,67]. A sub-rede do Cr ordena em estrutura antiferromagnética *canting* do tipo $\Gamma_2 (F_x, C_y, G_z)$ em $T_N \sim 220$ K. Os momentos magnéticos dos íons Cr^{3+} sofrem uma transição de reorientação de *spin* em $T_{RS} \sim 35$ K para uma configuração do tipo $\Gamma_1 (A_x, G_y, C_z)$, a qual não apresenta o ferromagnetismo fraco [50,68]. Além disso, não há evidências de um ordenamento cooperativo dos momentos magnéticos dos íons Nd^{3+} no composto NdCrO_3 , indicando que a ordem observada em $T \sim 10$ K por medidas de difração de nêutrons é um ordenamento induzido pela interação Nd-Cr ao invés da interação Nd-Nd [33,69].

Medidas de difração de nêutrons e calor específico realizadas para o composto NdCrO_3 têm mostrado que, abaixo da T_N , a magnetização da sub-rede do Cr induz um campo magnético efetivo na sub-rede do Nd devido à interação de troca Nd-Cr, H_{Nd-Cr} , que tende a polarizá-lo em um modo compatível com a ordem magnética da sub-rede do Cr [30,69]. Os íons Nd^{3+} nessa estrutura ocupam uma posição de baixa simetria e o multiplete de energia do estado fundamental $^4I_{9/2}$ é separado em cinco dubletos Kramers pelo campo elétrico cristalino. Cada dubleto ainda é separado pelo efeito Zeeman devido ao campo interno, H_{Nd-Cr} . Este efeito é observado em medidas de calor específico, uma vez que a separação média de 27 K do dubleto do estado fundamental do Nd^{3+} faz surgir uma anomalia Schottky típico de um sistema de dois níveis, em excelente acordo com os resultados obtidos por espectroscopia óptica [70].

A dependência da magnetização com a temperatura para o composto NdCrO_3 é outro ponto particularmente interessante, como pode ser observado na Figura 1.4 extraída do trabalho realizado por Indra e colaboradores [67]. Ela se mostra bem diferente do que tem sido reportado para os outros compostos de ortocromitas de terras raras. Abaixo da T_N , a magnetização aumenta com o decréscimo da temperatura e alcança um valor máximo próximo de 170 K, quando então decresce e atinge um valor mínimo próximo de 80 K. À medida que a temperatura diminui, a magnetização aumenta novamente atingindo um valor máximo próximo de $T = 35$ K, onde ocorre a reorientação de *spins* e a mudança da estrutura antiferromagnética mencionada anteriormente ($\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_1$). Em mais baixa temperatura a magnetização diminui e atinge um valor mínimo novamente, quando então aumenta novamente. Esse comportamento magnético complexo surge, principalmente, devido às interações Cr^{3+} - Nd^{3+} . Contudo, os mecanismos microscópicos que regem essas interações em função da temperatura ainda não são muito bem

compreendidos na literatura. Nesse mesmo trabalho, os autores observaram também a presença de ferroeletricidade aproximadamente em $T_C = 88$ K, bem abaixo da T_N (~ 225 K) diferentemente de outros membros da série $TRCrO_3$. A natureza desse fenômeno foi atribuída a uma transformação estrutural do grupo espacial $Pnma$ (centrossimétrico) para o $Pna2_1$ (não-centrossimétrico). Eles também observaram um forte acoplamento magnetoelétrico e efeitos de *exchange bias* em um amplo intervalo de temperatura (ver Figura 1.4 (b)).

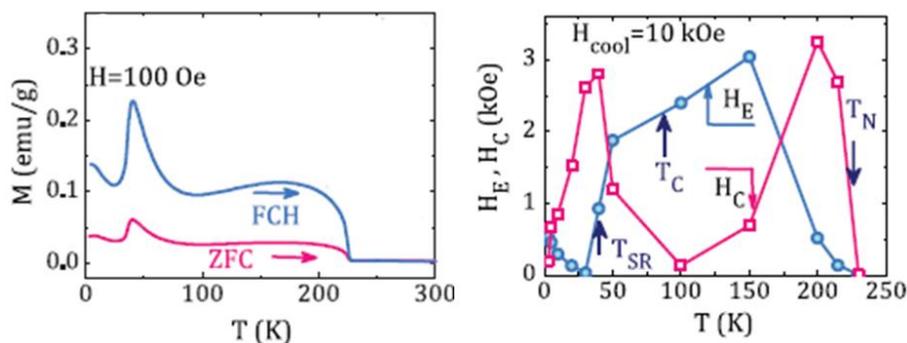


Figura 1.4: Medidas de magnetização em função da temperatura para o composto $NdCrO_3$ no modo ZFC-FCH com um campo magnético aplicado de $H = 100$ Oe e a dependência do campo de exchange bias (H_E) e do campo coercivo (H_C) com a temperatura aplicando um campo magnético de resfriamento de $H_{FC} = 10$ kOe. Figura extraída da referência [67].

O efeito de *exchange bias* também tem sido observado por McDannald e colaboradores [71] para o sistema $Dy_{1-x}Nd_xCrO_3$ ($x = 0; 0,33; 0,67$ e 1). O *EB* aparece apenas para as amostras que contém Nd. Eles verificaram um aumento gradativo na intensidade do campo de EB com a adição de Nd^{3+} acompanhado de uma redução na temperatura da transição de reorientação de *spin*. Apesar de não chegar a uma conclusão exata sobre os mecanismos responsáveis pelo *EB* nesse sistema, os autores mostram claramente evidências experimentais de que para explicar a sua origem faz-se necessário considerar um acoplamento antiparalelo entre duas sub-redes magnéticas, onde uma delas é uma estrutura antiferromagnética *canted*. Mais recentemente, Gupta e Pal [72] reportaram a presença do efeito de *exchange bias* e um forte acoplamento *spin-fônon* para o composto $Nd_{1-x}Eu_xCrO_3$ ($x = 0; 0,05$ e $0,10$). Os autores sugeriram que a interação antiferromagnética entre a componente ferromagnética fraca do Cr^{3+} e os momentos magnéticos paramagnéticos dos íons Nd^{3+}/Eu^{3+} e as distorções da rede podem ser responsável pelo efeito de *EB*.

Diante do exposto acima, é notório que a dopagem do composto $NdCrO_3$ com outros íons terras raras magnéticos pode resultar fenômenos magnéticos intrigantes e complexos. Pensando nisso, o presente trabalho tem como objetivo investigar as propriedades estruturais e

magnéticas da série de compostos ortocromitas $\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), a fim de contribuir para a literatura dos sistemas ortocromitas, que apesar de ter sido bastante explorada ao longo dos últimos anos ainda apresenta uma série de fenômenos não muito bem compreendidos. Até onde sabemos, o efeito de EB para o composto NdCrO_3 dopado com Pr^{3+} , por exemplo, ainda não foi explorado na literatura, tornando-se assim uma interessante questão a ser investigada.

O composto PrCrO_3 cristaliza em uma estrutura ortorrômbica à temperatura ambiente com grupo espacial $Pbnm$. Medidas de magnetização, susceptibilidade magnética e difração de nêutrons têm mostrado que a sub-rede do Cr ordena até $T_N = 237$ K em uma estrutura antiferromagnética do tipo $\Gamma_2 (F_x, C_y, G_z)$ com a presença de um ferromagnetismo fraco. Nesse caso, não foi observada a presença de transições de reorientação de *spin* ou temperaturas de compensação em um intervalo de temperatura entre 4,2 K e a T_N [30,73]. Medidas de calor específico mostraram que os *spins* dos íons Pr^{3+} em PrCrO_3 não ordenam até 1,5 K [36]. Por outro lado, Lei e colaboradores [74] observaram um máximo na curva magnetização em função da temperatura em torno de 3 K atribuído a uma ordem antiferromagnética entre *spins* do Pr^{3+} .

Gordon, Pataud e seus colaboradores [36,73] calcularam o primeiro nível de energia do estado excitado do Pr^{3+} no composto PrCrO_3 a partir de ajustes dos dados de magnetização, susceptibilidade magnética e calor específico. Esse resultado foi consistente com o valor obtido (48 K) por meio de espectroscopia de espalhamento inelástico de nêutrons [34]. Deste último experimento foi reportado mais um nível de energia em 178 K. Shamir e colaboradores [51] também calcularam esses níveis de energia de CEF por meio de simulações de resultados experimentais (como já mostrado na Figura 1.3).

Mais recentemente, Duran e colaboradores [75] reportaram a presença de transição de reorientação de *spins*, magnetização reversa e efeitos de EB induzidos por temperatura para o sistema $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ ($0,025 \leq x \leq 0,20$) devido à competição entre a interação antissimétrica Dzyaloshinsky-Moriya e a interação de troca anisotrópica-simétrica entre os íons Pr^{3+} e Cr^{3+} . Eles sugeriram que não só a interação Dzyaloshinsky-Moriya e a anisotropia de íon única dos momentos magnéticos do Pr^{3+} são responsáveis pelo comportamento magnético complexo abaixo da T_N , mas também as distorções estruturais dos octaedros CrO_6 .

Mendivil e colaboradores [76] também reportaram a presença de magnetização reversa e *exchange bias* espontâneo em amostras de $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$). Eles mostraram que a magnetização reversa é progressivamente enfraquecida com o aumento da concentração de Pr desaparecendo em $x = 0,30$. Nesse mesmo trabalho, eles verificaram que em 2 K o sinal do campo de EB espontâneo é negativo para concentrações acima de $x = 0,04$, porém se torna

positivo para $x = 1$. Os autores ressaltaram que ambos os fenômenos, *MR* e *EB*, são fortemente influenciados pela componente ferromagnética do Cr^{3+} .

Assim, com o intuito de melhor compreender tais fenômenos, assim como, enriquecer as discussões sobre os materiais ortocromitas, neste trabalho foram estudadas as propriedades estruturais e magnéticas das séries de compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) e $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0,05$ e $0,20$) por meio de medidas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) e medidas de magnetização em função da temperatura (*MvsT*) e do campo magnético (*MvsH*) nos modos zero *field cooling* (ZFC) e *field-cooled cooling* (FCC). Para os compostos da série $\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ foi investigada, principalmente, a correlação entre o efeito de *exchange bias* e a magnetização reversa devido à substituição do íon Kramer Nd^{3+} pelo íon não Kramer Pr^{3+} . Adicionalmente, foi explorada a influência do tamanho das partículas no campo de *exchange bias* das amostras $\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{CrO}_3$ e $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0,05$ e $0,20$).

2 CONCEITOS PRELIMINARES

Neste capítulo são apresentados os aspectos teóricos e as evidências experimentais que norteiam a análise de dados experimentais dos compostos estudados no presente trabalho. São abordados alguns conceitos básicos de magnetismo nos sólidos, ordens magnéticas, interações magnéticas, efeitos do campo elétrico cristalino nos íons terras raras e metais de transição $3d$, magnetização reversa e efeitos de *exchange bias*.

2.1 MAGNETISMO DOS MATERIAIS

A partir do desenvolvimento da mecânica quântica no século XX foi possível obter uma visão mais detalhada e satisfatória das propriedades magnéticas nos materiais. A teoria quântica do magnetismo está intimamente ligada à quantização do momento angular. Prótons, nêutrons e elétrons possuem um momento angular intrínseco, conhecido como *spin*, e associado a ele um momento magnético. Contudo, o momento magnético nuclear é muito menor que o eletrônico, de modo que na prática sua contribuição normalmente pode ser negligenciada [77,78].

O elétron possui duas contribuições distintas para o momento angular. Uma delas está associada ao seu movimento em torno do núcleo e a outra ao *spin*. A contribuição do momento angular total orbital \vec{L} e de *spin* \vec{S} dos elétrons dá origem ao momento angular total \vec{J} do átomo, o qual está associado ao momento magnético atômico. As camadas eletrônicas completamente preenchidas não contribuem para o momento angular total do átomo, uma vez que os momentos angulares dos elétrons se cancelam. Consequentemente, o magnetismo de um átomo ou íon está associado às camadas eletrônicas parcialmente preenchidas [79,80].

A nível macroscópico, a soma de todos os momentos magnéticos atômicos por unidade de volume (V) do material é conhecida como magnetização:

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

onde o volume da amostra deve ser suficientemente grande em relação a uma escala microscópica, ou seja, deve conter um número estatisticamente grande de átomos, para garantir uma boa média local da magnetização do material. Uma medida quantitativa da resposta magnética de um determinado material à ação de um campo magnético aplicado, \vec{H} , é dada em

termos de uma grandeza conhecida como susceptibilidade magnética, χ , expressa na equação 2.2 [81].

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \quad (2.2)$$

Baseado nisso, a seguir será apresentada uma breve revisão sobre algumas propriedades magnéticas dos materiais de maior relevância para a compreensão dos resultados apresentados neste trabalho, dentre elas o diamagnetismo (propriedade magnética presente em todos os materiais), paramagnetismo, ferromagnetismo e o antiferromagnetismo.

2.1.1 Diamagnetismo

O diamagnetismo é um estado magnético que se manifesta em todos os materiais quando submetidos à ação de um campo magnético externo. A origem desse efeito está associada à variação do momento angular orbital dos elétrons induzida por um campo magnético externo. No estado diamagnético, os materiais apresentam uma resposta magnética fraca e contrária ao campo magnético aplicado. A susceptibilidade diamagnética pode ser calculada a partir do modelo semiclássico proposto por Paul Langevin, descrito na equação 2.3:

$$\chi = -\frac{n\mu_0 e^2}{6m_e} \sum_{i=1}^Z \langle r_i^2 \rangle \quad (2.3)$$

onde n é o número de átomos por unidade de volume, μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo, m_e a massa do elétron e $\langle r^2 \rangle$ o valor quadrático médio da distância do elétron ao núcleo. Essa expressão pode ser obtida levando-se em consideração o fato de que a ação de um campo magnético externo sobre o movimento orbital do elétron produz uma variação no momento angular orbital e, conseqüentemente, induz um momento magnético mensurável. O momento magnético induzido precessiona em torno da direção do campo aplicado na frequência de Larmor f_L , a qual é dada por $f_L = \omega_L/\pi$, com $\omega_L = -eH/m_e$.

Conforme descrito na equação 2.3, a susceptibilidade de um material diamagnético é negativa e independe da temperatura. O fato de todos os materiais apresentarem uma contribuição diamagnética está associado a um efeito de indução ocasionado pela aplicação de

um campo magnético externo. Esse efeito é mais evidente em materiais constituídos por átomos ou íons que possuem as camadas eletrônicas totalmente preenchidas, ou seja, aqueles átomos ou íons que não apresentam momentos magnéticos permanentes [77,78]. No entanto, para a maioria dos materiais a contribuição diamagnética é muito pequena e o seu efeito podem ser desprezados devido à presença de outro comportamento magnético dominante.

2.1.2 Paramagnetismo

O paramagnetismo é um estado magnético caracterizado por momentos magnéticos atômicos permanentes que não interagem entre si ou interagem muito fracamente. Na ausência de campo magnético externo, os momentos magnéticos encontram-se orientados aleatoriamente de modo que a magnetização resultante do material é nula. Contudo, quando um campo magnético externo é aplicado, os momentos magnéticos tendem a se alinhar na direção do campo aplicado, gerando uma susceptibilidade magnética positiva. Um aumento da temperatura a campo magnético fixo gera um desalinhamento dos momentos magnéticos devido à agitação térmica, reduzindo a susceptibilidade magnética do material. Nesse estado magnético, enquanto um aumento no campo magnético tende a alinhar os momentos magnéticos em sua direção, um aumento da temperatura tende a desalinhá-los. Dessa forma, é esperado que a magnetização de um material no estado paramagnético dependa da razão B/T , onde B é o campo magnético induzido. Essa dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura de um sistema no estado paramagnético é descrita pela equação 2.4, conhecida como lei de Curie em homenagem à Pierre Curie descobridor do efeito em 1895 e C é denominada constante de Curie.

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.4)$$

Em 1905, Paul Langevin propôs um modelo semiclássico que descreve a dependência da magnetização com o campo magnético externo e com a temperatura para um sistema no estado paramagnético. Nesse modelo, Langevin considera que cada átomo ou partícula do material possui um momento magnético permanente $\vec{\mu}$, onde cada um deles pode assumir qualquer orientação em relação ao campo magnético aplicado \vec{H} . Com isso, a energia potencial associada à interação dos momentos magnéticos atômicos com o campo magnético é dada por

– $\mu H \cos \theta$. Levando em conta tais considerações e usando a mecânica estatística de Maxwell-Boltzmann para a distribuição espacial dos momentos magnéticos em relação ao campo magnético aplicado, o modelo de Langevin propõe que a magnetização do sistema pode ser descrita pela equação 2.5:

$$M = n\mu \left[\coth a - \frac{1}{a} \right] = M_s \mathcal{L}(a) \quad (2.5)$$

onde $n\mu$ corresponde à magnetização de saturação M_s , ou seja, a condição em que todos os momentos magnéticos estão alinhados na mesma direção do campo magnético aplicado e o termo entre colchetes corresponde à função de Langevin $\mathcal{L}(a)$, com $a = \mu H/k_B T$. Quando a assume valores muito pequenos ($a \ll 1$), a função de Langevin pode ser expandida em série de Taylor conforme a equação 2.6:

$$\mathcal{L}(a) = \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \frac{2a^5}{945} - \dots \quad (2.6)$$

Tal condição corresponde à situação em que a energia térmica do sistema é muito maior que a energia magnética ($k_B T \gg \mu H$), ou seja, em altas temperaturas ou baixos valores de campo magnético ou ambas as situações. Diante disso, $\mathcal{L}(a) \approx a/3$ e a magnetização do sistema pode ser descrita pela equação 2.7:

$$M = \frac{n\mu a}{3} = \frac{n\mu^2 H}{3k_B T} \quad (2.7)$$

Este resultado sugere que a magnetização de um sistema no estado paramagnético varia linearmente com o campo magnético aplicado e a susceptibilidade magnética neste caso é dada pela equação 2.8, a qual corresponde à forma clássica da lei de Curie $\chi = C/T$ (equação 2.4), sendo $C = n\mu^2/3k_B$.

$$\chi = \frac{n\mu^2}{3k_B T} \quad (2.8)$$

É importante destacar que, para campos magnéticos relativamente altos, a energia magnética supera a energia térmica ($\mu H \gg k_B T$). Como consequência, todos os momentos magnéticos são alinhados com o campo e a magnetização satura, ou seja, a magnetização do sistema é dada por $M_s = n\mu$. Nesse caso a função de Langevin é dada por $\mathcal{L}(a) \approx 1 - 1/a$ [77–79].

Em 1927, Léon Brillouin propôs um tratamento quântico para descrever o estado paramagnético. Diferentemente da abordagem semiclássica, a qual considera que os momentos magnéticos atômicos podem adotar qualquer orientação possível em relação ao campo magnético aplicado, a abordagem quântica se baseia na quantização do momento angular total e considera que os momentos magnéticos, expressos por $-g_J \mu_B \vec{J}/\hbar$, podem assumir apenas $2J+1$ orientações com relação ao campo aplicado. Assim, a energia potencial de cada momento magnético na direção do campo é dada por $-g_J \mu_B M_J H$, sendo $M_J = J, J-1, J-2, \dots -J$ e a magnetização do sistema pode ser reescrita conforme a equação 2.9:

$$M = n g_J J \mu_B \left[\frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} a'\right) a' - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{a'}{2J}\right) \right] = M_s \mathcal{B}(J, a') \quad (2.9)$$

onde, $M_s = n g_J J \mu_B$ é a magnetização de saturação e o termo entre colchetes corresponde à função de Brillouin $\mathcal{B}(J, a')$, com $a' = g_J J \mu_B H / k_B T$. De forma semelhante ao caso clássico, quando a' assume valores muito pequenos ($a' \ll 1$), a função de Brillouin também pode ser expandida em série de Taylor como descrito na equação 2.10:

$$\mathcal{B}(J, a') = \frac{(J+1)}{3J} a' - \frac{[(J+1)^2 + J^2](J+1)}{90J^2} a'^3 + \dots \quad (2.10)$$

Numa primeira aproximação, apenas o primeiro termo prevalece e, portanto, $\mathcal{B}(J, a') = (J+1)a'/3J$. Sendo assim, quando a energia térmica é muito maior que a energia magnética ($k_B T \gg \mu H$) a magnetização pode ser descrita conforme a equação 2.11:

$$M = \frac{n g_J^2 \mu_B^2 J(J+1) H}{3 k_B T} \quad (2.11)$$

A susceptibilidade magnética é dada pela equação 2.12, que é o análogo quântico da lei de Curie clássica descrita anteriormente, com a constante de Curie igual a $C = n\mu_{eff}^2/3k_B$. O momento magnético efetivo do átomo ou íon, μ_{eff} , pode ser calculado a partir da equação 2.13, onde g é o fator de Landé (dado pela equação 2.14, com J , L e S correspondentes aos números quânticos do momento angular total, orbital e de *spin*, respectivamente) e μ_B é o magneton de Bohr. Experimentalmente, pode-se determinar o momento magnético efetivo de uma amostra por meio de uma medida de susceptibilidade magnética em função da temperatura.

$$\chi = \frac{n\mu_0\mu_{eff}^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (2.12)$$

$$\mu_{eff} = g\mu_B\sqrt{J(J+1)} \quad (2.13)$$

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.14)$$

Como já mencionado, a susceptibilidade magnética descrita na equação 2.12 é avaliada apenas para baixos valores de campo magnético e, nessa condição, o momento magnético efetivo do íon é dado por $g_J\mu_B\sqrt{J(J+1)}$. Contudo, para altos valores de campo magnético aplicado a magnetização do sistema satura e o momento magnético por íon, nesse caso, é dado por $g_JJ\mu_B$. Vale destacar que apenas no limite clássico, ou seja, quando $J \rightarrow \infty$, o momento magnético $g_J\mu_B\sqrt{J(J+1)}$ e $g_JJ\mu_B$ são iguais e a função de Brillouin pode ser substituída pela função de Langevin [78].

2.1.3 Ferromagnetismo

No estado ferromagnético, diferentemente do estado paramagnético, existe uma forte interação entre os momentos magnéticos que tende a mantê-los alinhados paralelamente uns aos outros. Essa interação é responsável, abaixo de uma certa temperatura crítica, pela presença de uma magnetização espontânea (magnetização na ausência de um campo magnético externo) e pela ordem magnética de longo alcance observada nos materiais ferromagnéticos.

Em 1907, Pierre Weiss propôs um modelo para explicar o ferromagnetismo. Nesse modelo, ele descreve as interações entre momentos magnéticos atômicos por meio de um campo molecular interno H_m que é diretamente proporcional à magnetização do material. Esse campo é dado por $H_m = \gamma M$, onde γ é uma constante que parametriza a intensidade do campo molecular em função da magnetização, também chamada de constante de campo molecular. Em baixas temperaturas, os momentos magnéticos podem ser orientados por esse campo molecular interno, mesmo na ausência de um campo magnético externo, produzindo uma magnetização espontânea. Nesse ponto, é importante destacar que o volume de um material ferromagnético não é magnetizado espontaneamente em uma única direção. De acordo com Pierre Weiss, o que existe na verdade é um conjunto de pequenas regiões de magnetização uniforme denominadas de domínios magnéticos, orientados aleatoriamente entre si de tal modo que a magnetização total do material é nula. Contudo, quando um campo magnético externo H é aplicado ocorre um aumento da magnetização do material devido ao alinhamento dos domínios magnéticos com o campo aplicado, evidenciando em escala macroscópica um ordenamento magnético que já existe em escala microscópica. Nessa situação, o campo magnético total H_T no interior do material é dado por $H_T = H + \gamma M$. Quando ocorre o aumento da temperatura surge uma forte competição entre a energia térmica e a energia magnética que reduz a magnetização, e em uma certa temperatura crítica a ordem magnética é suprimida ($M = 0$). Acima dessa temperatura, a energia térmica torna-se maior que a energia magnética e o sistema passa a se comportar como um material paramagnético. A temperatura crítica em que ocorre essa transição entre o estado ordenado (ferromagnético) e o estado desordenado (paramagnético) é conhecida como temperatura de Curie, T_C [77,78].

Na região paramagnética, a susceptibilidade magnética do material pode ser descrita pela equação 2.15, a qual é obtida levando-se em conta o fato de que o campo magnético que atua no interior do material é H_T .

$$\chi = \frac{M}{H_T} = \frac{M}{(H + \gamma M)} = \frac{C}{T} \quad (2.15)$$

Após algumas manipulações na equação 2.15 pode-se obter o resultado da equação 2.16, conhecida como lei de Curie-Weiss, onde $\theta_{CW} = \gamma C$ é a temperatura de Curie-Weiss (θ_{CW} é um parâmetro que mensura a força de interação entre os momentos magnéticos atômicos). Experimentalmente, a temperatura de Curie-Weiss pode ser obtida pela extrapolação da curva

do inverso da susceptibilidade magnética. Valores positivos de θ_{CW} ($\theta_{CW} > 0$) indicam que as interações são ferromagnéticas.

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_{CW}} \quad (2.16)$$

Nesse modelo, a divergência na susceptibilidade magnética em $T = \theta_{CW}$ caracteriza a temperatura na qual ocorre a transição de fase, ou seja, a T_C do material. Dessa forma, pode-se escrever $T_C = \gamma C$, o que permite determinar γ a partir da T_C do material [77].

Quando Weiss propôs o modelo de campo molecular para descrever o ferromagnetismo, ele verificou que o valor da constante de campo molecular γ de alguns materiais deveria ser muito maior do que o obtido para estar de acordo com as temperaturas de transição desses materiais. Portanto, a origem física do campo molecular não poderia ser atribuída à interação magnética dipolar², uma vez que a energia associada a esta interação é muito pequena e insuficiente para produzir a ordem magnética de longo alcance observada nesses materiais. Algumas décadas mais tarde, usando a teoria da mecânica quântica, Heisenberg mostrou que a origem física do campo molecular de Weiss está associada a um mecanismo de interação de troca entre os *spins*, cujos detalhes são apresentados na seção 2.1.5.

A magnitude do campo molecular de Weiss (parametrizado pela constante γ) pode ser associada à intensidade da interação de troca efetiva entre os z primeiros vizinhos de um determinado íon (parametrizado pela constante de troca J) por meio da equação 2.17, segundo a aproximação do modelo de campo médio e a equação de Brillouin. Dessa forma, a temperatura de Curie pode ser descrita pela equação 2.18 [78].

$$\gamma = \frac{2zJ}{ng^2\mu_B^2} \quad (2.17)$$

$$T_C = \frac{2zJJ(J+1)}{3k_B} \quad (2.18)$$

Abaixo da T_C , os materiais ferromagnéticos apresentam um comportamento não linear em função do campo magnético aplicado, conhecido como curva de histerese magnética (ver

² Interação magnética dipolar: dois momentos magnéticos $\vec{\mu}_1$ e $\vec{\mu}_2$ separados por uma distância \vec{r} tem uma energia de interação dada por $E = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left[\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - \frac{3}{r^2} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}) \right]$, a qual depende da separação e do grau de alinhamento entre eles.

Figura 2.1), caracterizado pela presença de uma magnetização remanente e coercividade. A magnetização remanente consiste basicamente na magnetização retida no material mesmo após zerao o campo magnético aplicado. Sua origem está associada a processos irreversíveis de deslocamentos das paredes de domínios e rotação dos momentos magnéticos gerados durante o processo de magnetização do material. Existe um ponto em que todos os momentos magnéticos do material estão alinhados com o campo magnético externo, conhecido com magnetização de saturação. Já a coercividade corresponde ao campo magnético necessário para zerao a magnetização remanente do material. Acima da T_C , como o material se encontra no estado paramagnético, a magnetização varia linearmente com o campo magnético aplicado [79].

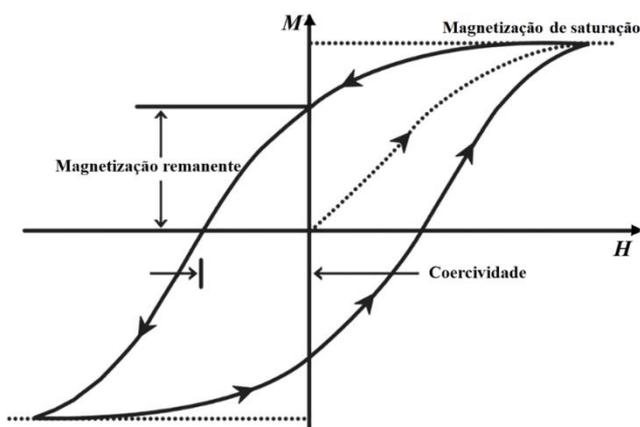


Figura 2.1: Ilustração do ciclo de histerese de um material ferromagnético abaixo da T_C . Figura adaptada da referência [82].

2.1.4 Antiferromagnetismo

O antiferromagnetismo é um estado magnético ordenado também originado de uma forte interação entre os momentos magnéticos. A interação magnética nesse caso produz uma ordem magnética, na qual os momentos magnéticos estão alinhados antiparalelamente uns aos outros abaixo de uma certa temperatura crítica, denominada de temperatura de Néel T_N . Usando a aproximação do modelo de campo molecular descrita anteriormente, Louis Néel propôs que o campo molecular em um material antiferromagnético atua de tal forma que tende a favorecer um alinhamento antiparalelo entre os momentos magnéticos adjacentes dos íons magnéticos de mesma espécie. Assim, o material poderia ser interpretado como um sistema formado por duas ou mais sub-redes magnéticas interpenetrantes de mesma magnitude e sentidos opostos, cujas magnetizações se anulam. Esta condição pode ser satisfeita de diferentes formas e podem

resultar em diferentes tipos de antiferromagnetismo. Os possíveis arranjos dos momentos magnéticos dependem da estrutura cristalina na qual os íons magnéticos estão inseridos. A Figura 2.2 ilustra alguns exemplos de possíveis arranjos dos momentos magnéticos em um material AFM que possui estrutura cúbica simples [78].

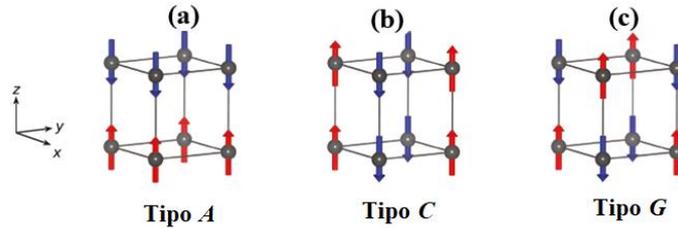


Figura 2.2: Antiferromagnetismo colinear em um material com simetria cúbica simples: (a) tipo A, (b) tipo C e (c) tipo G, com os *spins* de ambas as sub-redes apontando ao longo do eixo z . Figura adaptada da referência [83].

Uma forma de compreender a teoria do antiferromagnetismo proposta por L. Néel é considerar um sistema antiferromagnético formado por duas sub-redes magnéticas idênticas A e B orientadas em sentidos opostos. Segundo o modelo de L. Néel, o campo molecular H_m que atua em uma das sub-redes é diretamente proporcional à magnetização da outra, mas em sentido oposto. Assim, o campo molecular da sub-rede A e da sub-rede B pode ser descrito pelas equações 2.19 e 2.20, respectivamente, onde M_A e M_B são as magnetizações da sub-rede A e da sub-rede B e γ é a constante de campo molecular:

$$H_{mA} = -\gamma M_B \quad (2.19)$$

$$H_{mB} = -\gamma M_A \quad (2.20)$$

Abaixo da T_N , na ausência de campo magnético externo, cada sub-rede é magnetizada espontaneamente pelo campo molecular criado pela outra sub-rede, de modo que magnetização total do sistema $M = M_A + M_B$ é nula. Todavia, a aplicação de um campo magnético externo H pode induzir uma magnetização no sistema abaixo da T_N . Em baixas temperaturas, a ação de um campo magnético relativamente baixo resulta em uma baixa susceptibilidade magnética, uma vez que o campo magnético aplicado não é forte o suficiente para vencer o forte acoplamento antiferromagnético entre as sub-redes. Contudo, à medida que a temperatura do material aumenta, os momentos magnéticos tendem a se orientar de forma aleatória devido à agitação térmica, tornando-se mais propícios aos efeitos do campo magnético aplicado. Como

consequência, ocorre um aumento da susceptibilidade magnética até a T_N . Acima da T_N , a energia térmica do sistema supera a energia de ordenamento e o material passa a se comportar como um material paramagnético (ver Figura 2.3). Na região paramagnética, a susceptibilidade magnética do sistema também pode ser descrita pela lei de Curie-Weiss (equação 2.16), sendo que nesse caso o θ_{CW} assume um valor negativo ($\theta_{CW} < 0$), indicando que as interações são antiferromagnéticas. Esse resultado é obtido de forma análoga ao procedimento descrito na seção 2.1.3. Contudo, nesse caso, é levado em consideração o fato de que a magnetização total M do sistema é dada pela contribuição da magnetização de cada sub-rede, ou seja, $M = M_A + M_B$ e que o campo total que age sobre o material é $H_T = H + \gamma M$ [77,79].

O modelo de Curie-Weiss permite estudar o comportamento magnético dos materiais que apresentam interações magnéticas. Experimentalmente, se o valor de θ_{CW} é positivo as interações entre os íons magnéticos são ferromagnéticas e γ é positivo. Por outro lado, se θ_{CW} é negativo as interações são antiferromagnéticas e γ é negativo. Como representado na Figura 2.3, ambos os casos são caracterizados por deslocamentos nas curvas de susceptibilidade magnética (χ) e de sua inversa ($1/\chi$) diferentemente de um material paramagnético ideal que segue a lei de Curie, onde as interações magnéticas são desprezíveis. [79].

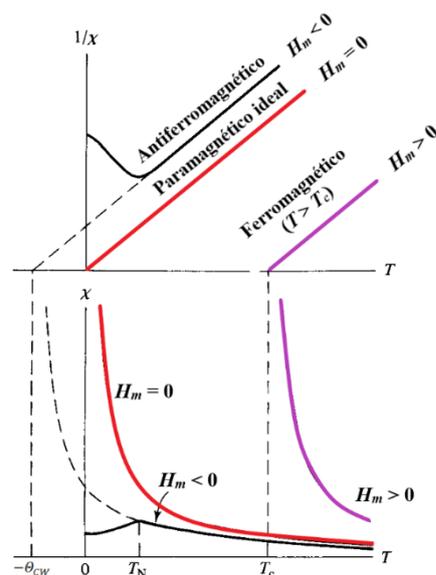


Figura 2.3: Dependência da susceptibilidade magnética (χ) com a temperatura de um material paramagnético ideal, ferromagnético e antiferromagnético e suas respectivas inversas ($1/\chi$). Figura adaptada da referência [79].

2.1.5 Interação de Troca

O ordenamento magnético de longo alcance observado em alguns materiais, em geral, é explicado por meio de algum mecanismo de interação de troca. Esse tipo de interação tem origem eletrostática e resulta da indistinguibilidade dos elétrons em conjunto com o princípio de exclusão de Pauli. Este princípio estabelece que dois ou mais férmions idênticos, ou seja, partículas com *spin* semi-inteiro não podem ocupar o mesmo estado quântico simultaneamente.

A forma mais simples de compreender esse tipo de interação é considerar, por exemplo, um sistema com dois elétrons interagentes, onde um dos elétrons encontra-se no estado $\psi_a(\vec{r}_1)$ e o outro no estado $\psi_b(\vec{r}_2)$. De acordo com a estatística de Fermi-Dirac, a função de onda total Ψ que descreve o comportamento dos elétrons nesse sistema deve ser antissimétrica com relação à permuta entre os dois elétrons, como consequência do princípio de exclusão de Pauli. No estado singleto ($S = 0$) a função de onda de *spin*, χ , é antissimétrica quanto a permuta dos elétrons, enquanto que para o estado tripleto ($S = 1$) ela é simétrica. Isso implica que a função de onda espacial deve ser simétrica no estado singleto e antissimétrica no estado tripleto. Consequentemente, o estado singleto apresenta uma energia, E_S , diferente da energia no estado tripleto, E_T . Essa diferença de energia entre os estados singleto e tripleto é dada pela equação 2.21 e corresponde à energia de troca ou integral de troca \mathcal{J} do sistema:

$$\mathcal{J} = \frac{E_S - E_T}{2} = \int \psi_a^*(\vec{r}_1)\psi_b^*(\vec{r}_2)\hat{\mathcal{H}}\psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.21)$$

onde o termo dependente do *spin* no Hamiltoniano efetivo (generalizando para um sistema de muitos elétrons e considerando a interação apenas entre os primeiros vizinhos, i e j) é dado pela equação 2.22, mais conhecida como equação de Heisenberg:

$$\hat{\mathcal{H}} = -2 \sum_{i>j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.22)$$

Se $\mathcal{J} > 0$, o acoplamento de troca é ferromagnético, uma vez que o estado tripleto é mais favorável energeticamente ($E_S > E_T$). Por outro lado, se $\mathcal{J} < 0$, o estado singleto é mais favorável ($E_S < E_T$) e o acoplamento de troca é, portanto, antiferromagnético. A integral de troca \mathcal{J} possui unidade de energia e, frequentemente, é expressa em kelvin (K) dividido pela constante de Boltzmann (k_B).

Na maioria das vezes, o cálculo da integral de troca descrita na equação 2.21 pode ser bem complicado. Por isso, vale aqui destacar algumas características gerais sobre o sinal da integral de troca. Quando a interação de troca ocorre entre dois elétrons que estão no mesmo íon, em geral, o sinal da integral de troca é positivo. Esta condição favorece a formação de um estado tripleto, o que assegura um estado espacialmente antissimétrico, minimizando a repulsão coulombiana entre os dois elétrons em consistência com a primeira regra de Hund. A situação, por outro lado, é bem diferente se os elétrons envolvidos estão em íons magnéticos vizinhos. O estado fundamental, nesse caso, será formado a partir de uma combinação de estados de ambos os íons, formando orbitais moleculares. Esses orbitais moleculares podem ser ligantes (espacialmente simétricos) ou antiligantes (espacialmente assimétricos), sendo este último, em geral, mais favorável energeticamente. A formação de orbitais moleculares antiligantes favorece a criação de estados de *spins* singletos e o sinal da integral de troca é negativo [77,78].

As interações de troca entre elétrons de átomos magnéticos vizinhos podem ocorrer de forma direta por meio da sobreposição dos orbitais eletrônicos ou de forma indireta por meio de um agente intermediador (elétrons de condução ou íons não magnéticos). Em geral, a sobreposição direta entre os orbitais eletrônicos não é muito comum, e na maioria dos casos faz-se necessário considerar algum mecanismo de troca indireta para descrever a ordem magnética observada nos materiais. O magnetismo em óxidos de metais de transição, por exemplo, é comumente descrito por meio de interações de troca indireta intermediada por íons de oxigênio (não magnético). Essas interações são conhecidas como interações magnéticas de dupla troca e de supertroca.

O acoplamento magnético via mecanismo de dupla troca consiste na transferência de elétrons entre íons magnéticos de valência mista através dos íons ligantes não magnéticos. Os compostos manganitas são típicos exemplos de materiais ordenados ferromagneticamente por meio de mecanismos de dupla troca. Em geral, as manganitas possuem tanto íons de Mn^{4+} ($3d^3$) quanto de Mn^{3+} ($3d^4$), e os mesmos estão coordenados por íons de oxigênio em uma disposição octaédrica. Ambos os íons de manganês possuem três elétrons bem localizados ocupando os orbitais t_{2g} (baixa energia), todos com a mesma configuração de *spins* (seguindo as regras de Hund). No caso do íon de Mn^{3+} , o elétron adicional ocupa o orbital e_g de mais alta energia, também com a mesma configuração de *spin* dos orbitais t_{2g} . Essa configuração de *spin* do sistema, favorece um acoplamento ferromagnético entre os íons Mn^{4+} e Mn^{3+} . O elétron e_g do íon Mn^{3+} oscila para o íon Mn^{4+} através dos elétrons $2p$ do oxigênio. Basicamente, o íon de oxigênio recebe um elétron do íon Mn^{3+} e cede um elétron para o íon Mn^{4+} . Essa oscilação do elétron e_g de um íon para o outro só ocorre se eles estiverem acoplados ferromagneticamente

(mais favorável do ponto de vista energético), uma vez que o *spin* do elétron e_g não muda sua orientação quando ele oscila de um íon para outro, o que justifica a ordem ferromagnética observada nas manganitas [78,84].

A interação de supertroca, como mencionado anteriormente, é também um mecanismo de interação de troca indireta intermediado por um íon não magnético. Esse mecanismo é responsável, por exemplo, pela ordem magnética de longo alcance observada em alguns óxidos e fluoretos de metais de transição [78]. Nos óxidos, em particular, a interação de supertroca é intermediada pelos íons de oxigênio. Os orbitais $3d$, dos metais de transição, são hibridizados com os orbitais $2p$ do oxigênio, de modo que a interação de supertroca entre os íons $3d$ envolve a transferência virtual de dois elétrons simultaneamente e a formação instantânea de um estado excitado $3d^{n+1}2p^5$ [77]. Uma vez que o mecanismo de supertroca envolve não só os orbitais dos íons magnéticos, mas também os orbitais do íon ligante não magnético, o processo para determinação de sua integral de troca é baseado na teoria de perturbação de segunda ordem. Sua integral de troca consiste de dois termos de energia, um deles corresponde à energia cinética que tende a favorecer um estado fundamental antiferromagnético e o outro termo corresponde à energia potencial coulombiana entre os elétrons que tende a favorecer um estado fundamental ferromagnético. Em geral, o termo de energia cinética é mais forte que o termo correspondente à repulsão coulombiana, e por isso a interação de supertroca tende a favorecer um acoplamento antiferromagnético. Contudo, existem casos que o contrário pode acontecer e um acoplamento ferromagnético pode ocorrer via mecanismo de supertroca [77,78]. Esse tipo de acoplamento tem sido observado, por exemplo, no composto perovskita CdVO_3 [85].

O sinal e a magnitude da integral de supertroca depende do grau de hibridização, da ocupação eletrônica e do ângulo de ligação entre os orbitais envolvidos [77,78]. Existe diversas possibilidades a serem consideradas (duas delas ilustradas na Figura 2.4a) e os possíveis resultados obtidos foram resumidos em um conjunto de regras empíricas, conhecidas como regras de Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA), as quais estabelecem que:

- I. As interações entre os orbitais d semipreenchidos que formam um ângulo de 180° são relativamente fortes e o acoplamento tende a ser antiferromagnético ($J < 0$);
- II. As interações entre os orbitais d semipreenchidos que formam um ângulo de 90° são relativamente fracas e o acoplamento tende a ser ferromagnético ($J > 0$);
- III. As interações entre orbitais d ocupados e vazios são relativamente fracas e o acoplamento tende a ser ferromagnético ($J > 0$) [86–88].

A interação de supertroca desempenha um papel muito importante na determinação da ordem antiferromagnética dos compostos ortocromitas de terras raras estudados nessa tese. Na literatura, tem sido amplamente aceito que o ângulo de ligação $M-O-M$ ($M = \text{metal de transição}$), que é reduzido de 180° devido as rotações coletivas do sítio octaédrico na estrutura perovskita ortorrômbica, é um fator importante no estudo da temperatura ordenamento magnético desses compostos e, portanto, deve ser considerado no cálculo da integral da interação de supertroca. A relação empírica entre o acoplamento de supertroca \mathcal{J} e o ângulo de supertroca θ ($M-O-M$) nas perovskitas, em geral, é dada por $\mathcal{J} \sim \cos^4(\omega/2)/d^7$, onde d corresponde à distância de ligação $M-O$ e $\omega = 180^\circ - \theta$. A partir de \mathcal{J} é possível calcular o valor da temperatura de Néel por meio da equação $k_B T_N = 4S(S+1)\mathcal{J}$. Essa dependência angular de \mathcal{J} com o ângulo de supertroca é uma boa aproximação, por exemplo, para descrever a evolução da T_N em função do raio iônico dos íons terras nas perovskitas ortoferritas (ver Figura 2.4b). Já para os compostos da família ortocromita ($\text{Cr}^{3+}: t^3 e^0$) a integral de troca é mais complexa, de modo que a interação de supertroca que produz o ordenamento antiferromagnético do tipo G é descrita pela equação 2.23, a qual segue a dependência angular descrita pelas equações 2.24 e 2.25 para as integrais de sobreposição orbital b^π e b^σ (ou integrais de transferências do elétron), respectivamente:

$$\mathcal{J} = \mathcal{J}_0 [(b^\pi)^2 - \eta (b^\sigma)^2] \quad (2.23)$$

com $\eta = \frac{U + \Delta_{ex}}{U + \Delta_{CEF}} \left(\frac{V_{pd\sigma}}{V_{pd\pi}} \right)^2$, onde U é a energia coulombiana no sítio, Δ_{ex} é a energia de separação de troca cinética, Δ_{CEF} é a energia da separação de campo elétrico cristalino, $V_{pd\sigma}$ e $V_{pd\pi}$ são as integrais dependentes do comprimento da ligação tipo σ e π , respectivamente, e \mathcal{J}_0 é uma constante que determina o valor absoluto da T_N [43].

$$b^\pi = \{2[\text{sen}(\omega/2) + \text{cos}(\omega/2)] - 4\text{sen}(\omega/2)\text{cos}^4(\omega/2)\} V_{pd\pi} \quad (2.24)$$

$$b^\sigma = [\text{sen}(\omega/2) + \text{cos}(\omega/2)] \left\{ \sqrt{3} \text{cos}(\omega/2) \text{sen}(\omega/2) + \frac{\sqrt{3}}{2} [\text{cos}^2(\omega/2) - \text{sen}^2(\omega/2)] - \frac{1}{2} \right\} V_{pd\sigma} \quad (2.25)$$

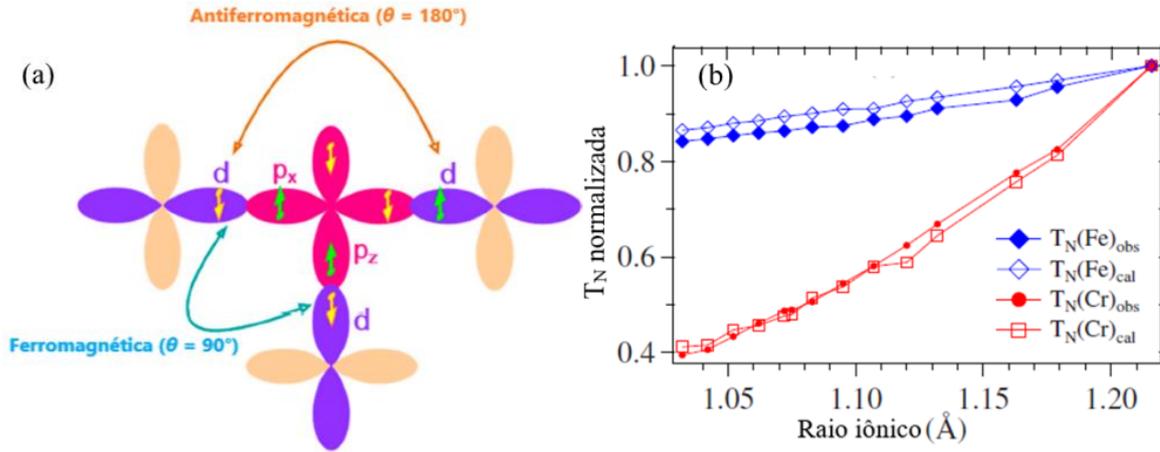


Figura 2.4: (a) Esquema da dependência do ângulo de ligação na interação de supertroca, conforme previsto na regras de GKA, figura adaptada da referência [89]. (b) T_N normalizada em função do raio iônico (Normalização: $T_N = 740$ K para o LaFeO_3 e 289 K para LaCrO_3 para a família TRFeO_3 e TRCrO_3 , respectivamente). Figura adaptada da referência [43].

Em alguns sistemas de baixa simetria, no qual os íons magnéticos estão acoplados via interação de supertroca, pode ocorrer um acoplamento de troca antissimétrico, conhecido como interação de troca Dzyaloshinsky-Moriya (DM), que surge devido à interação *spin*-órbita. Neste caso, a interação *spin*-órbita é responsável por produzir um estado excitado em um dos íons magnéticos de forma similar ao papel desempenhado pelo íon de oxigênio no mecanismo de supertroca. A interação de troca existente entre o estado fundamental de um dos íons e o estado excitado do outro íon é justamente a interação DM. A ação dessa interação entre dois *spins* \vec{S}_i e \vec{S}_j adiciona um termo antissimétrico ao Hamiltoniano descrito pela equação 2.26, onde \vec{D}_{ij} é conhecido como vetor axial Dzyaloshinsky. Este vetor depende da simetria do cristal e é dado pela equação 2.27, onde $\vec{r}_{i,j}$ são vetores de raios unitário para a ligação O- $M_{i,j}$ com comprimento da ligação presumidamente iguais [78,90].

$$\hat{\mathcal{H}}_{DM} = \sum \vec{D}_{ij} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j) \quad (2.26)$$

$$\vec{D}_{ij} = d_{ij}(\theta) [\vec{r}_i \times \vec{r}_j] \quad (2.27)$$

Na equação 2.27, $d_{ij}(\theta)$ é dado pela equação 2.28, onde θ_{ij} é o ângulo da ligação de supertroca $M_i\text{-O-}M_j$ [91].

$$d_{ij}(\theta) = d_1(R_i, R_j) + d_2(R_i, R_j) \cos \theta_{ij} \quad (2.28)$$

Se a estrutura cristalina possuir um centro de inversão entre \vec{S}_i e \vec{S}_j o vetor \vec{D}_{ij} será nulo. Na ausência do centro de inversão entre \vec{S}_i e \vec{S}_j , a interação DM tende a produzir uma inclinação (*canting*) dos *spins*, de modo que o alinhamento entre eles não é mais estritamente colinear. Como consequência, surge uma pequena componente ferromagnética dos *spins canted*, que dá origem a um ferromagnetismo fraco (ver Figura 2.5). A interação de troca antissimétrica de DM é a razão pela qual alguns materiais antiferromagnéticos, tais como MnF_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, bem como as ortocromitas de terras raras podem exibir um momento ferromagnético fraco [77,91].

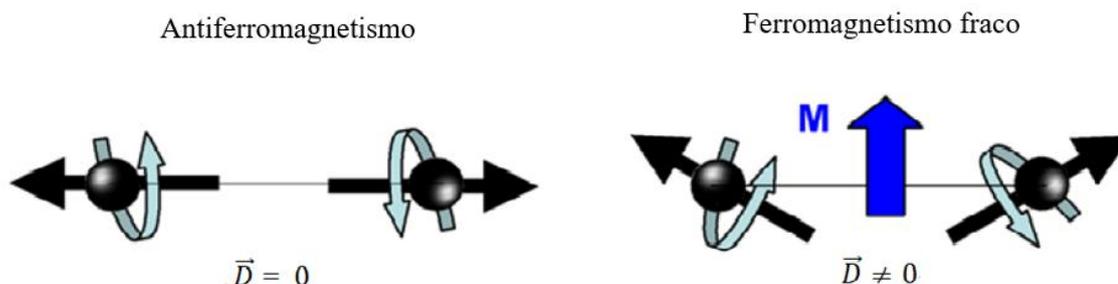


Figura 2.5: Esquema ilustrativo da ausência ($\vec{D} = 0$) e da presença ($\vec{D} \neq 0$) da interação DM em um material antiferromagnético. Figura adaptada da referência [92].

Para a estrutura perovskita ABO_3 , o vetor \vec{D}_{ij} é perpendicular ao plano da ligação $B\text{-O-}B$ (ver Figura 2.6) e pode ser determinado por restrições de simetria. A substituição nos sítios A e B e a incompatibilidade de tamanho entre os íons A e B usualmente inclina e rotaciona o octaedro BO_6 , resultando em distorções estruturais. Assim, cada íon de oxigênio entre os íons B se afasta do ponto médio, dando origem a uma ligação $B\text{-O-}B$ não-linear, quebrando a simetria de rotação do eixo antiferromagnético $B\text{-}B$. A interação antissimétrica Dzyaloshinsky-Moriya atua como uma correção relativística para a interação de supertroca, que é a interação predominante neste caso. De modo geral, a intensidade da interação de troca simétrica e antissimétrica $B\text{-}B$ (J e D) são alteradas pela deformação estrutural e inclinação do octaedro BO_6 causada pela substituição dos elementos nas perovskitas [90,91].

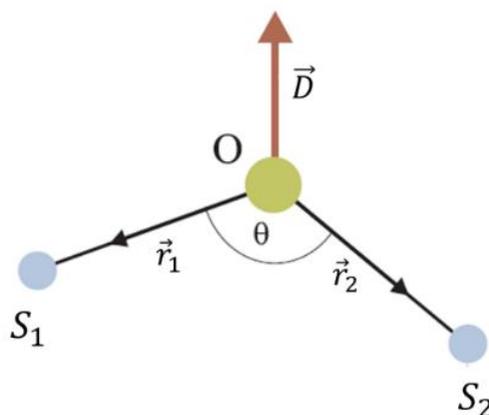


Figura 2.6: Geometria da interação de supertroca e o vetor Dzyaloshinsky-Moriya. Figura adaptada da referência [91].

2.1.6 Magnetismo em Terras Raras e Metais de Transição $3d$

O grupo das terras raras é composto pelos elementos químicos escândio (Sc, $Z = 21$), ítrio³ (Y, $Z = 39$) e os elementos da série dos lantanídeos (La, $Z = 57$ ao Lu, $Z = 71$). Geralmente, esses elementos formam íons com estados de oxidação mais estáveis na forma trivalente ($3+$). Alguns elementos terras raras também podem apresentar estados de oxidação divalentes ($2+$) e tetravalente ($4+$). Os íons Sc^{3+} e Y^{3+} apresentam configuração eletrônica dos gases nobre Ar e Kr, respectivamente, enquanto que os íons lantanídeos trivalentes possuem a configuração $[\text{Xe}]^{54} 4f^n$, com n variando de forma sequencial entre 0 (La^{3+}) e 14 (Lu^{3+}) ao longo da série⁴ [93,94].

O magnetismo dos íons terras raras vem da camada $4f$ parcialmente preenchida. No estado trivalente, apenas o La^{3+} e Lu^{3+} são não magnéticos. A camada $4f$ possui uma pequena extensão radial e está parcialmente blindada pelos orbitais $5s^2$ e $5p^6$ (os elétrons $4f$ não participam das ligações químicas). Devido a isso, quando um íon Ln^{3+} encontra-se em um sólido, os elétrons $4f$ permanecem bem localizados no interior do íon, com baixa probabilidade de superposição entre as funções de onda $4f$ de seus vizinhos, comportando-se, com boa aproximação, como em um íon livre [78].

Para um átomo ou íon livre, os níveis de energia são determinados pela interação coulombiana entre os elétrons, entre os elétrons e o núcleo e pela interação *spin*-órbita. Para os

³ O elementos químicos escândio e o ítrio são inclusos no grupo das terras raras por apresentarem propriedades semelhantes aos lantanídeos.

⁴ Configuração eletrônica do Ar ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$), Kr ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$) e Xe ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$).

íons terras raras, a interação *spin*-órbita tende a ser mais fraca que a interação coulombiana. Assim, o momento angular total do átomo, \vec{J} , pode ser determinado por $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, onde os momentos angulares orbital e de *spin* total são dados por $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$ e $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$, mais conhecido como acoplamento L-S ou aproximação de Russel-Saunders. Os valores permitidos para o número quântico J são dados por $L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$. Os níveis de energia descritos pelos mesmos valores S e L , mas com diferentes valores de J possuem energias muito próximas e constituem um multiplete de energia, os quais podem ser representados em notação espectroscópica por $^{2S+1}X_J$. Nessa notação, o símbolo X refere-se ao valor do número quântico do momento angular orbital, L . Por convenção, denota-se para $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ letras correspondentes S, P, D, F, H, I , respectivamente.

A configuração do estado fundamental de um íon livre pode ser determinada a partir das regras de Hund, enunciadas a seguir:

- 1º) Os elétrons devem ocupar estados de modo a maximizar o valor do *spin* total S , respeitando o princípio de exclusão de Pauli;
- 2º) Os elétrons devem ocupar estados de modo a maximizar o valor do momento angular orbital total L de acordo com a primeira regra e respeitando o princípio de exclusão de Pauli;
- 3º) O momento angular total J deve assumir os valores $J = |L - S|$ se menos da metade da camada eletrônica estiver ocupada e $J = |L + S|$ se mais da metade da camada eletrônica estiver ocupada [95].

O estado fundamental dos íons de terras raras (3+) obtidos a partir das regras de Hund, bem como os seus respectivos termos espectroscópicos são apresentados na Tabela 2.1. Para os elétrons $4f$, J é um bom número quântico devido à forte interação *spin*-órbita e, como mostrado na Tabela 2.1, os valores do momento magnético efetivo experimentais (μ_{eff}^{exp}), em geral, estão de acordo com os valores calculados pela equação 2.13 [78]. Por outro lado, uma situação bem diferente é observada para íons de metais de transição $3d$.

Tabela 2.1: Estado fundamental dos íons de terras raras trivalentes, os seus respectivos termos espectroscópicos, o fator de Landé e o momento magnético efetivo teórico e experimental em unidades do magnéton de Bohr (μ_B) [78].

Íon	$4f^n$	S	L	J	$^{2S+1}X_J$	g	μ_{eff}	μ_{eff}^{exp}
Ce ³⁺	$4f^1$	1/2	3	5/2	$^2F_{5/2}$	6/7	2,54	2,5
Pr ³⁺	$4f^2$	1	5	4	3H_4	4/5	3,58	3,5
Nd ³⁺	$4f^3$	3/2	6	9/2	$^4I_{9/2}$	8/11	3,62	3,4
Pm ³⁺	$4f^4$	2	6	4	5I_4	2/5	2,68	-
Sm ³⁺	$4f^5$	5/2	5	2/7	$^6H_{5/2}$	2/7	0,85	1,7
Eu ³⁺	$4f^6$	3	3	0	7F_0	0	0	3,4
Gd ³⁺	$4f^7$	7/2	0	7/2	$^8S_{7/2}$	2	7,94	8,9
Tb ³⁺	$4f^8$	3	3	6	7F_6	3/2	9,72	9,8
Dy ³⁺	$4f^9$	5/2	5	15/2	$^6H_{5/2}$	4/3	10,65	10,6
Ho ³⁺	$4f^{10}$	2	6	8	5I_8	5/4	10,61	10,4
Er ³⁺	$4f^{11}$	3/2	6	15/2	$^4I_{15/2}$	6/5	9,58	9,5
Tm ³⁺	$4f^{12}$	1	5	6	3H_6	7/6	7,56	7,6
Yb ³⁺	$4f^{13}$	1/2	3	7/2	$^2F_{7/2}$	8/7	4,53	4,5

A série $3d$ dos metais de transição, também conhecidos como metais de transição do grupo do ferro, agrupa os elementos químicos da tabela periódica que vai desde o titânio (Ti, $Z = 22$) até o zinco (Zn, $Z = 30$). Exceto para os elementos Cr e Cu, todos os demais metais de transição $3d$ neutros apresentam configuração eletrônica $[\text{Ar}]3d^{m-2}4s^2$, onde m corresponde ao número do grupo (coluna vertical) no qual o elemento químico está inserido na tabela periódica. No caso do Cr e do Cu, a configuração eletrônica é $[\text{Ar}]3d^54s^1$ e $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$, respectivamente, para garantir maior estabilidade nos orbitais $3d$. Em geral, os metais de transição da série $3d$ apresentam uma ampla faixa de estados de oxidação, sendo os estados divalente (+2) e trivalente (+3) os mais comuns para a maioria deles. Ao contrário dos elétrons $4f$, os elétrons $3d$ podem participar de ligações químicas [96].

O magnetismo dos íons dessa família de metais de transição é devido aos elétrons desemparelhados na camada $3d$. Por ser a camada mais externa, ela é fortemente influenciada pelo ambiente cristalino no qual o íon está inserido, ou seja, pelo campo elétrico produzido por seus vizinhos, mais conhecido como campo elétrico cristalino (*Crystal Electric Field* – CEF).

Nos íons $3d$, a interação do campo elétrico cristalino é mais forte que a interação *spin*-órbita. Neste caso, J não é mais um bom número quântico e para determinar a configuração eletrônica do estado fundamental desses íons deve-se empregar a quantização de L e S . O campo cristalino atua sobre os orbitais d (t_{2g} : d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} e e_g : d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$) e quebra a degenerescência⁵ do momento angular orbital total, L . Para um íon de metal de transição $3d$ em uma simetria octaédrica, por exemplo, isto resulta na formação de um estado fundamental triplamente degenerado (t_{2g}) e um estado excitado duplamente degenerado (e_g) separados por uma diferença de energia Δ_{CEF} . O efeito do CEF sobre os estados eletrônicos de um íon magnético qualquer, depende da simetria local de seu entorno cristalino. A separação dos níveis de energia devido ao CEF pode afetar a distribuição dos elétrons no níveis de energia, refletindo em importantes mudanças nas propriedades magnéticas do composto que o contenha.

Um exemplo bastante conhecido do efeito do campo cristalino nos íons de metais de transição $3d$ é o *quenching* (extinção) do momento angular orbital. Como mostrado na Tabela 2.2, os valores do momento magnético efetivo calculados pela equação 2.13 na maioria dos casos não estão de acordo com os dados experimentais. A razão para esta discrepância é que nos íons $3d$ a interação do CEF é muito mais forte que a interação *spin*-órbita. Logo, a aplicação das regras de Hund para determinação do estado fundamental dos íons $3d$ torna-se parcialmente inválida. A terceira regra de Hund não pode ser aplicada, uma vez que essa regra considera que após a interação coulombiana a interação mais forte é a *spin*-órbita [78,96]. Em vez disso, os resultados experimentais indicam que o momento magnético efetivo dos íons de metais de transição $3d$ deve ser calculado considerando apenas a contribuição de *spin*, ou seja, $L = 0$ (de modo que $J = S$, $g = 2$). Ainda assim, é importante ressaltar que o momento angular orbital pode não ser completamente extinto porque a interação *spin*-órbita não pode ser totalmente ignorada, mesmo para os íons $3d$. A interação *spin*-órbita pode ser incluída como uma perturbação e neste caso ela pode misturar estados com momento angular não nulo. Isto resulta em um estado fundamental parcialmente *quenched* com um fator g que não é exatamente igual a 2 (contribuição apenas de *spin*). A diferença no valor de g reflete os estados misturados com $L > 0$. Isto também pode resultar em um fator g ligeiramente anisotrópico, de modo que o seu valor depende da direção na qual se aplica o campo magnético com relação ao eixo do cristal [78].

⁵ Os $2L+1$ subníveis de energia associados a um dado L são degenerados no íon livre.

Tabela 2.2: Estado fundamental dos íons de metais de transição, os seus respectivos termos espectroscópicos e o momento magnético efetivo experimental e calculados por $\mu_{eff} = g\mu_B\sqrt{J(J+1)}$ e $\mu_{eff}^* = 2\mu_B\sqrt{S(S+1)}$ em unidades do magnéton de Bohr (μ_B) [78].

Íon	$3d^n$	S	L	J	$^{2S+1}X_J$	μ_{eff}	μ_{eff}^*	μ_{eff}^{exp}
Ti ³⁺ , V ⁴⁺	$3d^1$	1/2	2	3/2	$^2D_{3/2}$	1,55	1,73	1,70
Ti ²⁺ , V ³⁺	$3d^2$	1	3	2	3F_2	1,63	2,83	2,61
V ²⁺ , Cr ³⁺	$3d^3$	3/2	3	3/2	$^4F_{3/2}$	0,78	3,87	3,85
Cr ²⁺ , Mn ³⁺	$3d^4$	2	2	0	5D_0	-	4,90	4,82
Mn ²⁺ , Fe ³⁺	$3d^5$	5/2	0	5/2	$^6S_{5/2}$	5,92	5,82	5,82
Fe ²⁺ , Co ³⁺	$3d^6$	2	2	4	5D_4	6,71	4,90	5,36
Co ²⁺ , Ni ³⁺	$3d^7$	3/2	3	9/2	$^4F_{9/2}$	6,63	3,87	4,90
Ni ²⁺	$3d^8$	1	3	4	3F_4	5,59	2,83	3,12
Cu ²⁺	$3d^9$	1/2	2	5/2	$^2D_{5/2}$	3,55	1,73	1,83
Zn ²⁺	$3d^{10}$	0	0	0	1S_0	0	0	0

O efeito do CEF nos íons $4f$ é bem menos intenso do que nos íons $3d$, devido à camada $4f$ estar parcialmente blindada pelos orbitais $5s^2$ e $5p^6$, porém não deve ser negligenciado. Neste caso, o CEF atua como um potencial perturbativo, quebrando a degenerescência do multipletto de energia do estado fundamental de acordo com a simetria do composto de coordenação considerado, afetando assim os seus respectivos estados magnéticos. Nos compostos $TRCrO_3$, como mencionado anteriormente, o multipletto do estado fundamental do íon TR^{3+} (este íon ocupa um sítio de baixa simetria na estrutura, C_{1h}) é separado pelo CEF em estados singletos ou dubletos Kramers nos íons com um número par ou ímpar de elétrons, respectivamente.

2.2 MAGNETIZAÇÃO REVERSA

A mudança de sinal da magnetização dc em função da temperatura de um valor positivo para um valor negativo em materiais magneticamente ordenados é tipicamente conhecida como magnetização reversa (MR). A temperatura na qual a magnetização total do sistema é nula é chamada de temperatura de compensação, T_{comp} . O estado de magnetização negativa é caracterizado por uma susceptibilidade magnética diferencial ($\partial M/\partial H$) positiva, diferentemente do estado diamagnético apresentado na seção 2.1.1, no qual o material apresenta uma susceptibilidade magnética diferencial negativa. A busca pela compreensão exata dos

mecanismos físicos responsáveis pela magnetização reversa em diferentes classes de materiais tem atraído considerável interesse da comunidade científica, tanto em termos de entendimento dos aspectos fundamentais deste fenômeno quanto de seu potencial uso em aplicações tecnológicas (memórias magnéticas, válvulas de *spin*, etc.) [6].

O fenômeno da magnetização reversa foi previsto teoricamente pela primeira vez em 1948 por L. Néel em materiais ferrimagnéticos e foi observado experimentalmente na década de 1950 em ferritas com estrutura do tipo espinélio AB_2O_4 , onde os sítios cristalográficos *A* (tetraédrico) e *B* (octaédrico) são ocupados por íons metálicos $3d$ [97,98]. De acordo com a teoria de Néel, a origem da *MR* nesses materiais pode ser explicada considerando o alinhamento antiparalelo entre as sub-redes ferromagnéticas, referentes aos sítios cristalográficos *A* e *B*, com diferentes dependências com a temperatura. Os sistemas Co_2VO_4 [99], $CoCr_{2-x}Fe_xO_4$ ($x = 0 - 1$) [100] e $Li_{0,5}Fe_{2,5-a}Cr_aO_4$ ($a = 0$ e 2) [98] são alguns exemplos de compostos nos quais a magnetização reversa tem sido explicada com sucesso por meio do formalismo teórico proposto por Néel.

Além das ferritas, a *MR* também tem sido observada em outros sistemas magnéticos, por exemplo, em alguns compostos do tipo granada, perovskitas, intermetálicos e multicamadas magnéticas [101–104] e diferentes mecanismos têm sido propostos para explicar a sua origem. No entanto, Kumar e Yusuf [6] relataram em um trabalho de revisão sobre magnetização reversa que uma condição essencial e comum para a observação deste fenômeno nos materiais é o alinhamento antiparalelo (acoplamento de troca negativo) entre duas ou mais componentes magnéticas com diferentes dependências com a temperatura sob a influência de uma anisotropia magnética.

Alguns trabalhos na literatura têm mostrado que a anisotropia magnética exerce um papel muito importante no desenvolvimento da magnetização reversa nos materiais [105,106]. Por exemplo, o composto do tipo granada $Tb_3Fe_5O_{12}$ exhibe apenas temperatura de compensação sem a presença de magnetização negativa [107]. Os momentos magnéticos dos íons Tb^{3+} e Fe^{3+} estão alinhados antiparalelamente e possuem diferentes dependências com a temperatura, o que justifica a presença da T_{comp} nesse sistema (ver Figura 2.7(a)). Os autores do trabalho sugerem que a ausência de anisotropia magnética faz com que o momento magnético do Fe^{3+} , antiparalelo ao campo magnético externo, rotacione na mesma direção do campo aplicado na T_{comp} , impedindo a observação da magnetização negativa. Por outro lado, outros trabalhos têm mostrado que uma substituição parcial ou total no sítio do íon terra rara por Bi induz uma forte anisotropia magnética no sítio Fe^{3+} . Isso impede a reorientação do momento magnético do Fe^{3+} na mesma direção do campo magnético aplicado na T_{comp} e produz uma magnetização negativa

abaixo da T_{comp} nas curvas $MvsT$ medidas no modo FC com baixo campo magnético aplicado, como mostra a Figura 2.7(b)) [105,108].

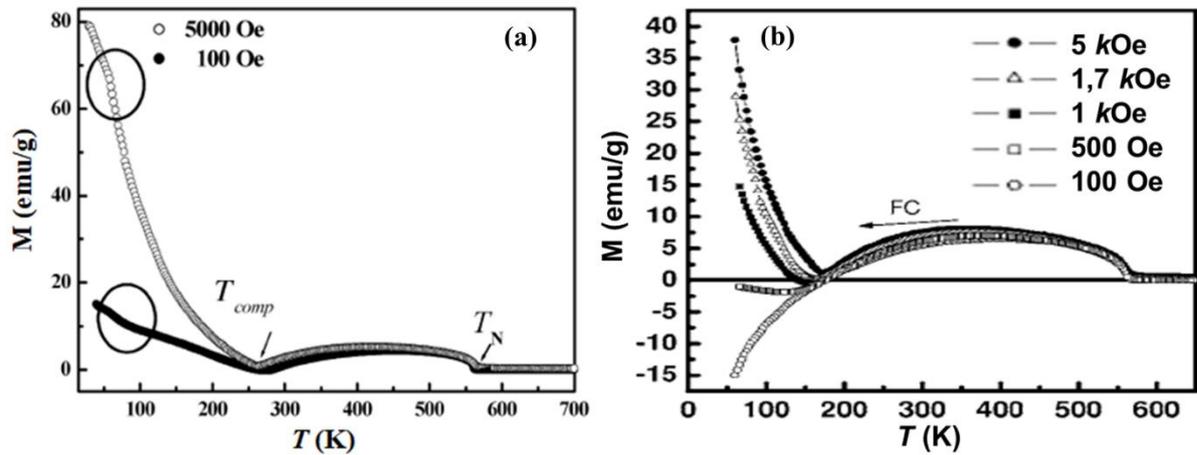


Figura 2.7: Dependência da magnetização FC com a temperatura medida em diferentes campos magnéticos para os compostos: (a) $Tb_3Fe_5O_{12}$ e (b) $Tb_{2,5}Bi_{0,5}Fe_5O_{12}$. Extraído das referências [107] e [109], respectivamente.

Vários tipos de anisotropia magnética podem contribuir para a ocorrência do fenômeno da magnetização reversa. Por exemplo, para sistemas magnéticos na forma massiva (*bulk*) a anisotropia magnética dominante é a anisotropia magnetocristalina. Este tipo de anisotropia tem origem no acoplamento dos momentos magnéticos de *spin* com a rede cristalina do material (acoplamento *spin-órbita*), resultando em eixos de fácil e de difícil magnetização. Para sistemas magnéticos com tamanhos reduzidos, tais como filmes finos e nanopartículas, os tipos de anisotropias predominantes são as anisotropias de forma e de superfície. A primeira surge devido às interações dipolares de longo alcance entre as partículas e a segunda devido à quebra de simetria (redução no número de coordenação) na superfície das partículas. Neste caso, a forma e o tamanho das partículas, respectivamente, determinam as direções de fácil magnetização nesses sistemas. Já em sistemas de bicamadas ou multicamadas magnéticas, a anisotropia magnética que governa a magnitude e a direção da magnetização é a anisotropia de troca, resultante de um acoplamento de troca na interface entre as camadas magnéticas. Este tipo de anisotropia é também responsável pelo efeito de *exchange bias* [78,79], que será abordado com mais detalhes na seção 2.3. Diante do exposto, é evidente que a competição entre a energia de anisotropia magnética e a energia de Zeeman torna-se um fator decisivo para observação da magnetização negativa nos materiais. Em geral, a *MR* é suprimida quando a energia de Zeeman supera a energia de anisotropia [6].

Além do acoplamento de troca negativo entre sub-redes ferromagnéticas, a magnetização reversa também tem sido observada em alguns sistemas envolvendo um acoplamento de troca negativo entre sub-redes antiferromagnéticas *canted* [110], ferromagnéticas/antiferromagnéticas *canted* e paramagnéticas [111], acoplamento de troca negativo entre interfaces ferromagnéticas e antiferromagnéticas [112], bem como envolvendo um desequilíbrio entre os momentos magnéticos orbitais e de *spin* [14]. Particularmente, o acoplamento de troca negativo entre sub-redes antiferromagnéticas *canted* e paramagnéticas tem sido o mecanismo proposto para explicar a magnetização reversa nos compostos ortocromitas de terras raras puros e dopados [61,113], bem como em ortocromitas mistas (dopagens no sítio do Cr) [66]. A MR nesses compostos tem sido atribuída ao acoplamento antiferromagnético entre os momentos da sub-rede do íon terra rara e do íon *3d*. Nestes casos, o íon terra rara paramagnético é polarizado pelo campo magnético interno imposto pela sub-rede do íon *3d* magneticamente ordenado. A magnitude da magnetização induzida na sub-rede do terra rara possui uma dependência com a temperatura, de modo que a competição entre as duas sub-redes magnéticas determina o comportamento da curva de magnetização em função da temperatura. Quando a magnetização da sub-rede do terra rara é maior que a do metal de transição, a magnetização resultante é negativa.

A magnetização reversa é mais frequentemente observada em medidas de magnetização em função da temperatura nos modos *field-cooled cooling* (FCC) ou *field-cooled warming* (FCW). Contudo, existe alguns casos na literatura onde a MR tem sido observado somente em medidas de magnetização no modo *zero field-cooled* (ZFC) ou ainda em ambos os modos ZFC e FCC (mais detalhes sobre esses protocolos de medidas podem ser encontrados na seção 3.2.3). É importante destacar que nesse tipo de análise deve-se garantir que o campo residual do magneto (geralmente, ímãs supercondutores) é nulo, especialmente sob o protocolo de medida ZFC, uma vez que a remanência do magneto pode induzir uma magnetização negativa na amostra e levar a uma interpretação errônea de magnetização reversa [6].

2.3 EXCHANGE BIAS

O deslocamento horizontal da curva de histerese de um determinado sistema magnético devido à interação de troca entre suas componentes magnéticas é tipicamente conhecido como efeito de *exchange bias* (*EB*). Este efeito foi observado pela primeira vez por Meiklejohn e C. P. Bean em 1956 em um sistema de partículas finas de cobalto (FM) com superfície oxidada

(AFM), após o resfriamento da amostra do estado paramagnético para o antiferromagnético na presença de campo magnético (ver Figura 2.8). Sua origem foi atribuída ao acoplamento de troca interfacial entre os *spins* adjacentes do núcleo da partícula (FM) com sua casca (AFM) devido à anisotropia de troca unidirecional induzida na interface durante o resfriamento da amostra [114].

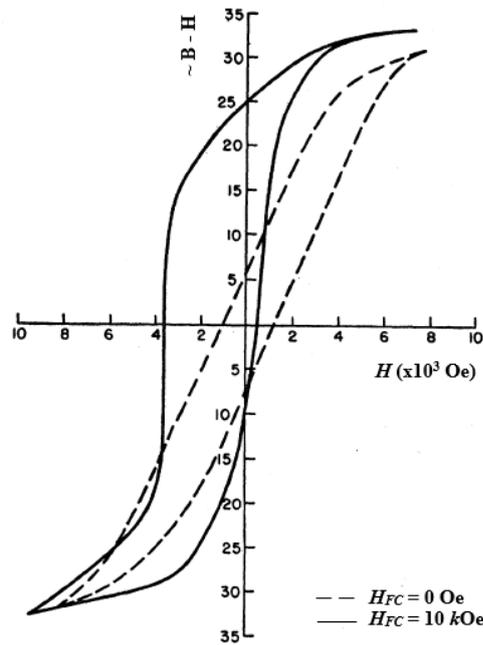


Figura 2.8: Ciclos de histerese magnética obtidos em $T = 77$ K para uma amostra de partículas finas de cobalto com superfície oxidada após o seu resfriamento na ausência (linha tracejada) e sob a aplicação campo magnético de 10 kOe (linha contínua) [114].

Esse deslocamento da curva de histerese pode ser expresso quantitativamente em termos do campo de *exchange bias*, H_{EB} , usando a equação 2.28. O campo coercivo, H_C , pode ser obtido a partir da equação 2.29, onde H_{c+} e H_{c-} correspondem aos valores de campos nos ramos ascendente e descendente, respectivamente, nos quais a curva de M vs H cruza o eixo de $M = 0$.

$$H_{EB} = \frac{(H_{c+} + H_{c-})}{2} \quad (2.28)$$

$$H_C = \frac{|H_{c+} - H_{c-}|}{2} \quad (2.29)$$

Assim como a magnetização reversa, o efeito de *exchange bias* tem atraído significativa atenção da comunidade científica tanto por seu aspecto fundamental intrigante quanto por seu

potencial uso em aplicações tecnológicas (válvulas de *spins*, cabeçotes de leitura magnética e sensores de memórias magnetoresistivas). Este efeito tem sido observado em diferentes sistemas magnéticos, por exemplo, filmes finos (bicamadas ou multicamadas) e nanoestruturas contendo interfaces ferromagnética e antiferromagnética/ferrimagnética, bem como em alguns sistemas de nanopartículas FM diluídas em uma matriz AFM, entre outros [15,115]. Dentre eles, os filmes finos de bicamadas ferromagnética-antiferromagnética têm sido os mais explorados.

A fenomenologia do efeito de *EB* em interfaces FM-AFM tem sido descrita em detalhes em alguns artigos de revisão [15,116,117]. Os resultados experimentais obtidos têm mostrado que a intensidade do H_{EB} pode ser fortemente afetada por diversos parâmetros, tais como a espessura das camadas FM e AFM, configuração dos *spins* na interface, rugosidade interfacial e a energia de anisotropia magnética tanto da camada AFM quanto da camada FM. Ao longo dos anos foram desenvolvidos diversos modelos teóricos para descrever os possíveis mecanismos do efeito de *EB*. Esses modelos não só levam em consideração o simples acoplamento de troca interfacial FM-AFM proposto inicialmente por Meiklejohn e C. P. Bean [114], como também incluem outros mecanismos que podem influenciar em sua magnitude, a exemplo da formação de domínios na camada AFM, *spins* AFM não compensados na interface ou ainda a formação de uma parede de domínio na camada AFM paralela à interface [118,119]. Mesmo assim, até hoje ainda existem algumas divergências entre as abordagens teóricas e as observações experimentais para diversos sistemas magnéticos devido à complexidade da estrutura interfacial.

A maioria desses modelos teóricos foi desenvolvido para sistemas que satisfazem duas condições. A primeira delas é que os materiais FM e AFM sejam espacialmente distintos, o que permite a presença de *spins* não compensados na interface. A segunda é que a T_C da fase FM seja superior a T_N da fase AFM, o que possibilita que a ordem da fase FM influencie no padrão de ordem da fase AFM (ou seja, a direção da primeira camada *spins* da fase AFM em relação à fase FM) quando o sistema é resfriado com campo magnético abaixo da T_N . Abaixo desta temperatura, a ordem magnética da fase AFM estabelece uma orientação preferencial para a fase FM, que se manifesta como o H_{EB} .

Alguns trabalhos na literatura também têm reportado o efeito de *EB* em nanopartículas de óxidos ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos, onde os efeitos de superfície tornam-se dominantes [120–122]. O efeito de *exchange bias* nesses sistemas tem sido atribuído a um acoplamento de troca interfacial entre os *spins* do núcleo e os *spins* não compensados da superfície da partícula devido à formação espontânea de uma estrutura tipo *core-shell* (núcleo-

casca) com estados magnéticos diferentes, tal qual o exemplo ilustrado na Figura 2.9 [123]. O estado desordenado na superfície dessas partículas surge devido à redução do número de coordenação entre os íons e à quebra da ligação de troca. Em geral, a intensidade do H_{EB} aumenta consideravelmente com o decréscimo do tamanho da partícula [124].

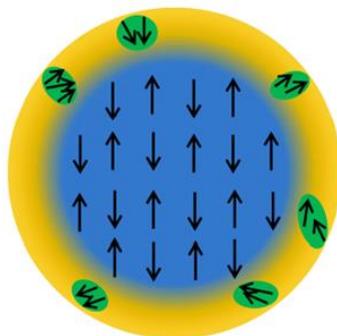


Figura 2.9: Diagrama esquemático da estrutura *core-shell* AFM-FM para nanopartículas de BiFeO₃. Figura retirada da referência [123].

O efeito de *exchange bias* também tem sido observado em alguns compostos de óxidos e ligas massivas com separação espontânea de fases magnéticas [125,126]. A coexistência de fases FM e AFM ou estados magnéticos desordenados (fases *spin glass* ou *clusters glass*) nesses sistemas favorece um acoplamento de troca interfacial intrínseco responsável pelo efeito de *EB*.

Nas últimas décadas, o efeito de *EB* também tem sido observado em materiais com uma única fase estrutural, mais conhecidos como *single-phase*. Nestes materiais, o fenômeno de *EB* tem sido atribuído à interação de troca global entre sub-redes magnéticas ao invés da interação de troca interfacial. Por exemplo, Sun e colaboradores [127] reportaram que um H_{EB} gigante (da ordem de alguns Teslas) é induzido no composto YbFe₂O₄ devido à interação de troca entre as sub-redes dos íons Yb³⁺ e Fe³⁺. No composto NdCr_{1-x}Fe_xO₃, o efeito de *EB* é explicado pela anisotropia de troca entre os momentos magnéticos *canted* dos íons Cr³⁺ e os momentos dos íons Nd³⁺ e Fe³⁺. Mao e colaboradores [66] propuseram que uma competição entre interação Dzyaloshinsky-Moriya e a anisotropia *single-ion* é responsável pelo efeito de *EB* no composto YCr_{0,5}Fe_{0,5}O₃. Todos os sistemas mencionados são materiais antiferromagnéticos *canted*, o que resulta na presença de um ferromagnetismo fraco. Além disso, eles possuem mais de um íon magnético, normalmente separados em diferentes sub-redes. Apesar do conhecimento já adquirido, os mecanismos microscópicos exatos responsáveis pelo *EB* em materiais *single-phase* ainda não são muito bem compreendidos e por isso essa questão vem sendo bastante investigada nos últimos anos.

Usualmente, o deslocamento da curva de histerese é no sentido oposto ao campo magnético aplicado durante o resfriamento da amostra (H_{FC}), mais conhecido como *exchange bias* negativo. Contudo, alguns materiais também podem apresentar um deslocamento da curva de histerese no mesmo sentido do H_{FC} , denominado de *exchange bias* positivo. Este efeito foi observado pela primeira vez em filmes finos de FeF_2/Fe [112]. A origem desse efeito é atribuída a um acoplamento de troca interfacial antiferromagnético, onde o sinal e a intensidade do campo do H_{EB} são fortemente dependentes da magnitude do campo de resfriamento aplicado. Este efeito também tem sido observado, por exemplo, em alguns compostos como $\text{Sr}_2\text{YbRuO}_6$ [128] e NdMnO_3 [129], entre outros.

Por muitas décadas, mediante constatação experimental, acreditou-se que o *EB* só poderia ocorrer após o resfriamento da amostra com um campo magnético aplicado. Contudo, estudos recentes têm reportado um deslocamento na curva de histerese para alguns materiais mesmo na ausência de um campo magnético de resfriamento, denominado de efeito de *exchange bias* espontâneo (*Spontaneous Exchange Bias- SEB*) [130,131]. Os mecanismos microscópicos que regem o efeito de *SEB* nesses materiais ainda é uma questão em debate na literatura. Entretanto, é conhecido que uma característica comum entre eles é a coexistência de uma fase *spin glass* com outras fases magnéticas. Recentemente, Bufaiçal e colaboradores [132] propuseram um modelo fenomenológico baseado na fixação dos momentos magnéticos tipo *spin glass* e na sua dinâmica de relaxação magnética para explicar o efeito de *SEB* em perovskitas duplas.

É importante destacar que além do deslocamento da curva de histerese magnética, outras características podem indicar a presença do *EB* em um sistema. As principais são: *i*) aumento da coercividade da curva de histerese FC comparada à curva ZFC; *ii*) efeito de treinamento, que consiste em um decréscimo gradual do H_{EB} com o aumento de número de ciclos de histerese consecutivos obtidos numa mesma temperatura; e *iii*) assimetria nas curvas de histerese [133].

Existe uma certa temperatura para a qual o fenômeno de *EB* é extinto, denominada de temperatura de bloqueio, T_B . Em alguns casos, a T_B é menor que a T_N do material em sua forma massiva, enquanto que em outros ela é aproximadamente igual a T_N . Este efeito parece estar relacionado, pelo menos em parte, à espessura da camada AFM e ao tamanho dos grãos, por meio dos efeitos de tamanho finito. Na maioria dos casos, quando o tamanho do grão é muito pequeno ou a camada AFM é pouco espessa a $T_B < T_N$, enquanto que grãos muito grandes e camadas muito espessas tendem a ter $T_B \approx T_N$. Além destes, outros fatores podem influenciar a T_B , por exemplo, a estequiometria ou presença de múltiplas fases magnéticas. Os efeitos de desordem, tais como diferentes tamanhos de grãos ou rugosidade, também podem fazer com

que o material não apresente uma única T_B , mas uma distribuição de temperaturas de bloqueio [15].

3 DETALHES EXPERIMENTAIS: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

Neste capítulo são descritos os procedimentos e técnicas experimentais utilizados para síntese e caracterização das amostras estudadas neste trabalho. Inicialmente, é apresentada a metodologia de síntese empregada para preparação das amostras. Em seguida, são apresentadas as técnicas utilizadas para a caracterização estrutural, morfológica e magnética das amostras.

3.1 MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO

Os óxidos com estrutura do tipo perovskita, como mencionado no capítulo 1, podem ser produzidos por uma série de métodos físicos e/ou químicos. Em particular, neste trabalho, os compostos ortocromitas da série $\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) e $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0,05$ e $0,20$) foram preparados pelo método químico da co-precipitação. Esse mecanismo de síntese consiste basicamente na dissolução de sais metálicos em meio aquoso e formação de precipitado por meio da adição de uma solução hidrolisante. O método da co-precipitação tem sido bastante utilizado para produção de óxidos por ser uma rota relativamente simples, de baixo custo e com alto índice de reprodutibilidade. Este método apresenta tempo e temperatura de reações químicas relativamente baixos e proporciona a obtenção de precursores com um bom grau de homogeneidade [22,134,135]. Isso o torna um método de síntese bastante atrativo e adequado para a obtenção das amostras em estudo e por isso foi escolhido como rota de síntese neste trabalho.

3.1.1 Preparação das amostras

Para a preparação das amostras foram utilizados reagentes com alto grau de pureza, descritos na Tabela 3.1, adquiridos da Sigma-Aldrich.

Tabela 3.1: Sais de partida utilizados no processo de síntese das amostras.

Sais de partida	Fórmula química
Nitrato de neodímio (III) hexahidratado (99,9%)	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Nitrato de praseodímio (III) hexahidratado (99,9%)	$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Nitrato de disprósio (III) hidratado (99,9%)	$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
Nitrato de cromo (III) nonahidratado (99,9%)	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

No processo de síntese das amostras, quantidades estequiométricas dos sais de partida foram dissolvidas em 20 ml de água destilada em temperatura ambiente. A solução foi mantida em constante agitação por aproximadamente 20 minutos para homogeneização. Em seguida, para obtenção do precipitado foi adicionado lentamente, em intervalos de tempos iguais (~ a cada 5 minutos), 1 ml de uma solução aquosa com 1,25 mol/L de hidróxido de sódio (NaOH) até a solução resultante atingir o pH 13. Após essa etapa, o precipitado resultante foi separado por meio de um processo de centrifugação (velocidade de 3000 r.p.m. durante 10 minutos) e lavado por quatro vezes com água destilada para eliminação dos sais indesejados (NaNO_3). Em seguida, o precipitado foi levado à estufa para secar a 50°C durante três dias. O precipitado seco foi macerado e homogeneizado em um almofariz de ágata. Por fim, o pó resultante (precursor) foi submetido a um tratamento térmico para obtenção da amostra na fase perovskita. As amostras do sistema $\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) foram calcinadas em 700, 800, 900 e 1000°C por 6 horas e as amostras do sistema $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0,05$ e $0,20$) em 700, 900 e 1100°C por 6 horas. A Figura 3.1 mostra o fluxograma com a sequência de etapas executadas para obtenção das amostras estudadas.

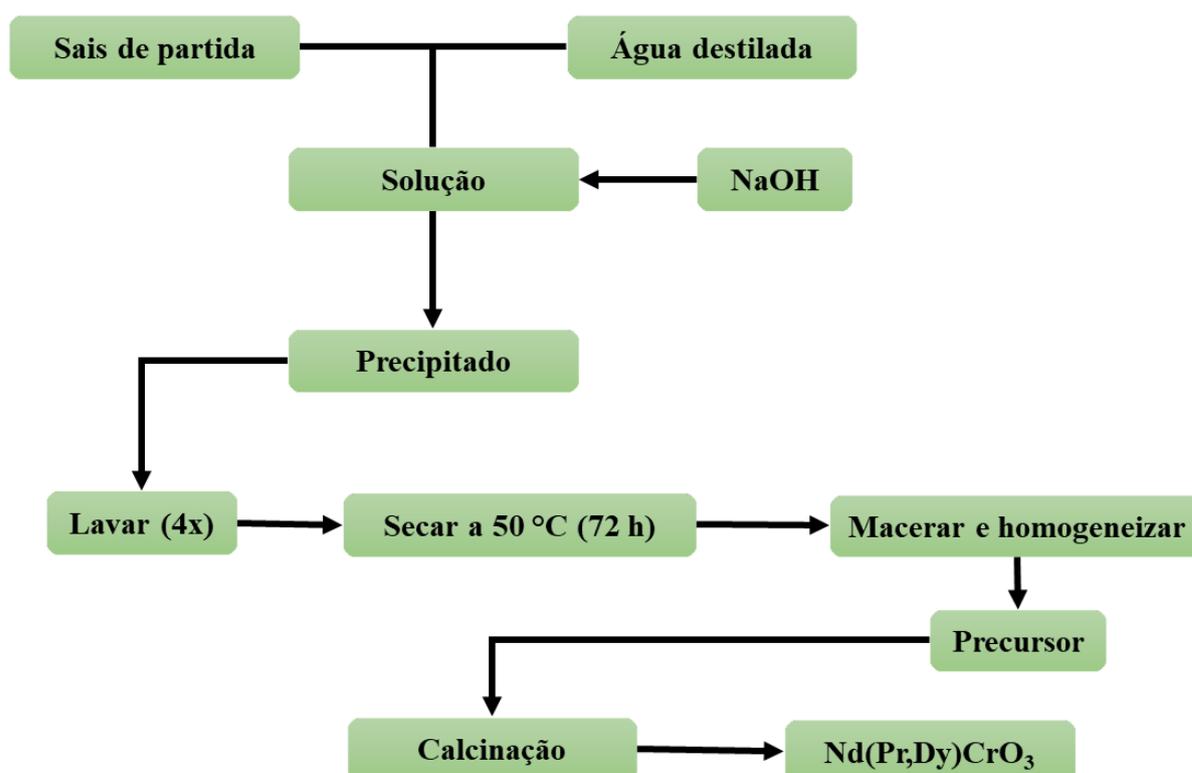


Figura 3.1: Fluxograma do processo de síntese para obtenção das amostras por meio do método de co-precipitação.

3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.2.1 Difração de raios X

As propriedades estruturais das amostras foram investigadas por meio da técnica de difração de raios X (DRX) de policristais (ou difratometria de pó) aliada ao método de refinamento Rietveld (discutido na seção 3.2.1.1). As medidas de DRX foram realizadas em um difratômetro da marca Panalytical Empyrean com geometria Bragg-Brentano e fonte de radiação $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ do cobre (1,54056 Å e 1,544339 Å, respectivamente) disponível no Laboratório de Preparação de Materiais e Magnetismo localizado na Universidade Federal de Sergipe, campus Prof. Alberto de Carvalho em Itabaiana - SE. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente no intervalo angular 2θ de 20 - 80° com um passo de 0,013°.

Esse tipo de equipamento utiliza como fonte de radiação um tubo selado à vácuo constituído por um cátodo (filamento de tungstênio) e um ânodo (Cu), onde os raios X são gerados a partir da colisão de elétrons de alta energia com os átomos do ânodo (fonte de raios X convencional⁶). Para isso, elétrons são emitidos do filamento por efeito termiônico devido a passagem de uma corrente elétrica (40 mA) e são acelerados em direção ao ânodo por meio de uma diferença de potencial (40 kV) aplicada entre o cátodo e o ânodo. Ao colidir com o ânodo, uma fração dos elétrons incidentes sofre uma rápida desaceleração⁷, perdendo assim parte de sua energia cinética à medida que penetra o ânodo. Como consequência, são emitidos fótons de raios X com diversos comprimentos de onda (espectro de raios X contínuo, também conhecida como radiação de *Bremsstrahlung*) e energia igual à diferença de energia dos elétrons antes e após a colisão. É importante ressaltar que apenas uma pequena parcela dessa energia é usada na produção de raios X, boa parte dela é convertida em calor. Alguns dos elétrons incidentes nesse processo, por sua vez, possuem também energia suficiente para remover elétrons das camadas mais interna dos átomos do ânodo, deixando-os no estado excitado. A fim de preencher a vacância dessas camadas, elétrons das camadas mais externa saltam imediatamente para essas camadas mais interna e emitem também fótons de raios X com energia igual a diferença de energia entre as duas camadas envolvidas e, conseqüentemente, com comprimento de onda específico (espectro de raios X discreto) do material utilizado como ânodo [136].

⁶ Raios X também podem ser produzidos por meio de fontes de luz síncrotron;

⁷ Devido à atração causada pelo campo coulombiano do núcleo dos átomos que constituem o alvo metálico.

O espectro de raios X obtido por tubos de raios X apresenta uma componente discreta, na qual aparecem picos intensos (espectro de linhas características, K_α e K_β) que se superpõem a componente contínua. A intensidade do espectro de linhas características emitido depende da tensão e da corrente elétrica aplicada. Por exemplo, a radiação K_α do alvo de cobre operado a 30 kV possui uma intensidade cerca de noventa vezes maior que a radiação contínua. Em geral, o uso de um filtro instalado antes da amostra restringe a radiação K_β [137].

O experimento de difração consiste basicamente na incidência de um feixe de raios X sobre a amostra e na detecção dos fótons de raios X espalhados elasticamente (espalhamento coerente, sem perda de energia) devido a interação dos raios X com a estrutura cristalina do material. O fato dos raios X serem ondas eletromagnéticas com comprimento de onda da mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas no cristal (algumas unidades de angstroms (Å)), faz com que seja possível a ocorrência do fenômeno da difração dos raios X em materiais cristalinos.

A incidência de raios X sobre o arranjo periódico e regular de átomos na rede cristalina gera interferência construtiva dos raios X espalhados elasticamente em direções bem definidas. A condição necessária para que ocorra interferência construtiva e, conseqüentemente, exista a formação de feixes de raios X espalhados relativamente intensos na direção do detector, podem ser previstas pela equação 3.1, conhecida como lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

onde n é um número inteiro que indica a ordem de difração (em geral, utiliza-se $n = 1$), λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância interplanar e θ é o ângulo entre o feixe de raios X incidente e o plano atômico (ou plano cristalográfico) de incidência. De acordo com a lei de Bragg para que ocorra a interferência construtiva é necessário que a diferença de caminho percorrido pelo feixe incidente e o feixe difratado ($2d\sin\theta$) seja igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação, como ilustrado geometricamente na Figura 3.2. Ou seja, os feixes de raios X difratados pelos planos atômicos devem estar totalmente em fase para que ocorra interferência construtiva no detector [136]. Nessa condição observa-se picos de difração, característicos de cada estrutura cristalina, expressos em um gráfico da intensidade dos fótons de raios X difratados em função do ângulo de espalhamento 2θ ou d , que permite a identificação e quantificação das fases cristalinas presentes na amostra. As posições dos picos de difração possuem características geométricas da rede cristalina (simetria, grupo espacial, parâmetros de rede, posições atômicas, etc), enquanto que o perfil

dos picos fornecem informações sobre características físicas da amostra, tais como tamanho de cristalito (ver seção 3.2.1.2), microdeformações e desordens no empacotamento atômico na rede cristalina [137]. Todas essas informações, dentre outras, podem ser obtidas com maior precisão via método de refinamento Rietveld (aplicado em amostras policristalinas), conforme discutido a seguir.

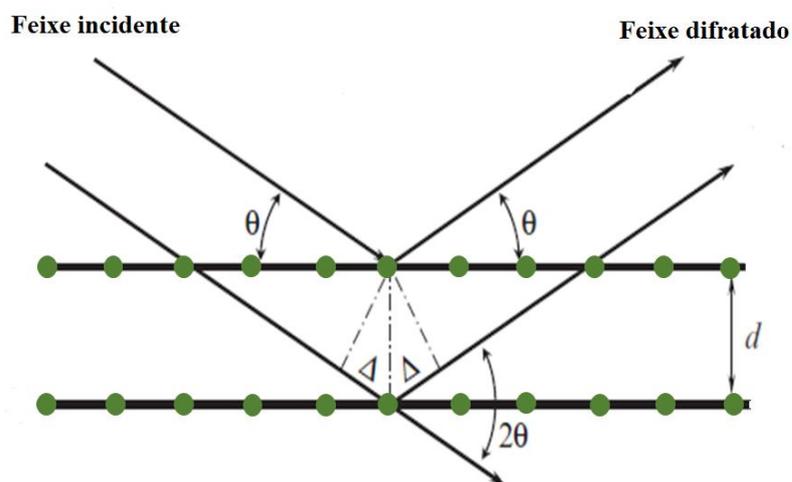


Figura 3.2: Ilustração geométrica da lei de Bragg. Adaptada da referência [136].

3.2.1.1 Refinamento Rietveld

O método Rietveld é uma técnica de refinamento de estruturas cristalinas⁸ desenvolvida pelo físico holandês Hugo Rietveld [138]. Esse método consiste em ajustar um padrão de difração calculado por meio de um modelo teórico que se aproxime ao máximo possível do padrão experimental, a fim de extrair os parâmetros estruturais da amostra. Para isso, o refinamento Rietveld faz uso do método de mínimos quadrados, no qual a quantidade minimizada é a função residual S_y , dada pela equação 3.2:

$$S_y = \sum_i w_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2 \quad (3.2)$$

⁸ Também aplicada no refinamento de estruturas magnéticas (difração de nêutrons).

onde $y_{i(obs)}$ e $y_{i(calc)}$ são a intensidades observada e calculada no i -ésimo ponto, respectivamente, e w_i é o peso atribuído a cada ponto da intensidade observada, dado por $w_i = 1/y_{i(obs)}$ [139,140]. A intensidade calculada por esse método é determinada pelo modelo descrito na equação 3.3:

$$y_{i(calc)} = S \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (3.3)$$

onde, S é o fator de escala, L_K é uma função que inclui os fatores de Lorentz, polarização e de multiplicidade, F_K é o fator de estrutura, ϕ é a função perfil da reflexão, P_K é a função orientação preferencial, A é o fator de absorção para a K -ésima reflexão de Bragg ($K = h, k, l$, índices de *Miller* que identificam a reflexão de Bragg) e y_{bi} é a intensidade do *background* para o i -ésimo ponto, cuja contribuição é ajustada a partir de uma função, em geral, polinômios de alta ordem (até grau 5).

A escolha de uma função perfil que melhor descreva o perfil dos picos de difração é fundamental para que o refinamento Rietveld seja realizado com sucesso. Diversas funções têm sido propostas para modelar o perfil dos picos de difração (detalhes podem ser encontrados na referência [140]). Entre elas, a função pseudo-voigt, utilizada para o refinamento das amostras neste trabalho. Esta função, descrita na equação 3.4, é resultado de uma combinação entre a função gaussiana (equação 3.5) e a lorentziana (equação 3.6), onde $\eta = NA + NB*(2\theta)$ com NA e NB sendo parâmetros refináveis.

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (3.4)$$

$$G = \frac{C_0^{1/2}}{\beta_k \pi^{1/2}} \exp \left[-C_0 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{\beta_k^2} \right] \quad (3.5)$$

$$L = \frac{C_1^{1/2}}{\pi \beta_k} \left[1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{\beta_k^2} \right]^{-1} \quad (3.6)$$

Nas equações 3.5 e 3.6, β_k corresponde a largura à meia altura dos picos de difração (FWHM), sendo $C_0 = 4 \ln 2$ e $C_1 = 4$ constantes de normalização. A largura dos picos varia com 2θ devido as condições experimentais (fonte de radiação e alinhamento do equipamento), bem como devido as características físicas das amostras citadas anteriormente. O alargamento dos picos é descrito pela equação 3.7, onde U , V e W são parâmetros refináveis.

$$\beta_k^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (3.7)$$

Para a execução do refinamento é necessário fornecer ao programa, no qual o modelo é implementado, alguns dados de entrada, tanto estruturais (principalmente o grupo espacial, posições atômicas, ocupação de sítios atômicos e parâmetros de rede) quanto instrumentais (fator de escala, deslocamento da amostra com relação ao plano do cristal, background, etc.) para que o modelo possa convergir [140,141]. No nosso caso, a análise Rietveld foi realizada com o auxílio da interface *DBWS Tools 2.4* [142]. O arquivo de entrada, *cif – Crystallographic Information File*, contendo todas as informações estruturais de um material similar ao estudado neste trabalho foi extraído do banco de dados *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)*. Inicialmente, foram refinados os parâmetros instrumentais (sequência usada: deslocamento da amostra; parâmetros de background; fator de escala; W ; parâmetro de assimetria, NA e NB) e em seguida os parâmetros estruturais da amostra (parâmetros de rede, posições atômicas, fator de ocupação do átomo no sítio, V e U).

A qualidade do refinamento pode ser acompanhada ao final de cada ciclo executado por meio de alguns índices, conhecidos como fatores de confiança. Um deles é o fator R de Bragg, R_B , descrito na equação 3.8, que leva em consideração a intensidade integrada observada e calculada dos picos. Um outro fator de confiança é o R ponderado, R_{wp} , definido pela equação 3.9. Este fator é bastante utilizado para verificar se o refinamento está convergindo durante o cada ciclo (ele deve diminuir e estabilizar quando o mínimo for alcançado). Outro fator de confiança muito útil e bastante utilizado para analisar a qualidade do ajuste é o “*Goodness-of-fit*” representado por S . Este fator é dado pela razão entre o fator R_{wp} e R_{exp} , sendo este último o valor estatisticamente esperado e descrito pela equação 3.10 (onde N é o número de pontos utilizados no refinamento e P é o número de parâmetros refinados). Ao final do refinamento este fator deve estar próximo de 1 [141,143].

$$R_B = \frac{\sum_i |I_i("obs") - I_i(calc)|}{\sum_i I_i("obs")} \quad (3.8)$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i (I_i("obs") - I_i(calc))^2}{\sum_i w_i (I_i(o))^2} \right]^{1/2} \quad (3.9)$$

$$R_{exp} = \left[\frac{(N - P)}{\sum_i w_i (y_i(obs))^2} \right]^{1/2} \quad (3.10)$$

3.2.1.2 Tamanho do Cristalito

O tamanho médio dos cristalitos pode ser estimado por meio da equação de Scherrer. Este modelo, descrito na equação 3. 11, relaciona o tamanho dos cristalitos com o inverso da largura à meia altura dos picos de difração, β :

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.11)$$

onde, k é um parâmetro que depende de parâmetros cristalinos e da morfologia do cristalito, λ o comprimento de onda da radiação incidente e θ é ângulo no qual ocorre a reflexão de Bragg [137,144]. É importante ressaltar que além da contribuição intrínseca da amostra, a largura dos picos de difração possui também a contribuição instrumental. Assim, para obter informações mais próximas do tamanho real dos cristalitos, o valor de β na equação 3.11 deve ser obtido a partir da equação 3.12. A largura instrumental, β_{inst} , pode ser extraída a partir de uma medida de DRX em uma amostra com tamanhos de cristalitos grandes e homogêneos, uma vez que nesse caso o alargamento dos picos deve-se apenas a contribuição instrumental. Nas amostras em estudo, essa correção foi feita utilizando a medida de DRX de uma amostra de hexaborato de lantânio (LaB_6) [145].

$$\beta = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2} \quad (3.12)$$

3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

O tamanho das partículas das amostras em estudo também foi analisado por imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). De modo geral, as imagens de MEV são muito utilizadas para a caracterização da microestrutura superficial dos materiais. A técnica de MEV

permite a captação de imagens com aparência tridimensional e com elevada resolução da superfície da amostra [146,147].

As imagens de MEV foram obtidas em um microscópio modelo JSM6510LV pertencente ao Centro Multiusuário de Nanotecnologia (CMNano) da UFS (São Cristóvão-SE). De forma complementar também foram obtidas imagens de MEV em um microscópio modelo Thermo Fisher Scientific Inspect F50 FEG disponível no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). Esses microscópios possuem acoplado um sistema para análise por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) que permite a determinação da composição química do material.

Os microscópios eletrônicos de varredura, em geral, são constituídos por uma fonte de elétrons, um conjunto de lentes, bobinas, câmara de amostra com sistema de vácuo, um sistema de detecção e amplificação de sinais e um sistema de gravação de imagens. O conjunto de lentes é usado para colimar o feixe de elétrons primários emitidos da fonte. Já as bobinas são usadas para promover a deflexão do feixe de elétrons primário sobre uma dada região da amostra. Quando o feixe de elétrons primário interage com a superfície da amostra ocorre diversos processos. Dentre eles, a emissão de elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger e fótons de raios X. A imagem de MEV é formada a partir da detecção e conversão de sinais emitidos por elétrons secundários e retroespalhados. Os elétrons secundários são aqueles elétrons ejetados dos átomos da amostra devido as colisões inelásticas com energia menor que 50 eV. Já os elétrons retroespalhados possuem energia entre 50 eV e um valor próximo a energia do feixe de elétrons primário, os quais resultam de colisões elásticas. A imagem formada pelos elétrons secundários oferece vantagens em relação a imagem de elétrons retroespalhados quanto à resolução, fornecendo assim mais detalhes sobre a morfologia (forma e tamanho dos grãos) da amostra. Por outro lado, a imagem formada pelos elétrons retroespalhados oferece um contraste de composição em amostras multifásicas [148,149].

Como já mencionado, alguns microscópios eletrônicos de varredura possuem acoplado um detector de raios X permitindo assim a microanálise dos elementos químicos presentes na amostra. Um dos detectores de raios X mais utilizado para esse tipo de análise é o detector de energia dispersiva. Este método de detecção é conhecido como espectroscopia de raios X por dispersão de energia. O espectro de raios X coletado é formado por uma parte de radiação contínua e outra parte de radiação característica. Os raios X que formam a parte contínua, como dito anteriormente, são gerados pela desaceleração dos elétrons do feixe primário ao atingir a amostra (sem que ocorra a ionização dos átomos presentes na amostra). Por outro lado, os raios X característicos são produzidos a partir de transições eletrônicas de uma camada mais externa

para uma camada mais interna do átomo para preencher uma vacância deixada pela remoção de um elétron durante o processo de interação elétron-amostra (processo de ionização do átomo). A energia do fóton de raios X característico emitido é específica para cada elemento químico e dada pela diferença de energia entre as camadas eletrônicas do átomo, permitindo assim a obtenção de informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra [148,150].

3.2.3 Medidas de Magnetização

A caracterização magnética das amostras foi feita por meio de medidas de magnetização *dc* em função da temperatura (M vs T) usando os protocolos *zero field cooling* (ZFC) e *field-cooled cooling* (FCC) e medidas de magnetização em função do campo magnético (M vs H). No protocolo de medida ZFC a amostra foi resfriada até 2 K sem a aplicação de campo magnético, quando então foi aplicado um campo magnético constante e a magnetização da amostra foi medida enquanto a mesma foi aquecida até 300 K. Já no protocolo FCC, a magnetização da amostra foi medida quando a mesma foi resfriada de 300 K até 2 K sob a aplicação de campo magnético.

As medidas de magnetização foram realizadas em três magnetômetros comerciais da *Quantun Design*: dois MPMS (*Magnetic Property Measurement System*) com sensor SQUID (*Superconducting Quantun Interference Device*) e um PPMS (*Physical Property Measurement System*). Um dos equipamentos MPMS pertence ao Laboratório do Grupo de Propriedades Ópticas e Magnéticas de Sólidos (GPOMS) - Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW) e o outro a Central Experimental Multiusuário da Universidade Federal do ABC (UFABC). O PPMS pertence ao Laboratório Multiusuário de Magnetismo no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF).

O magnetômetro com sensor SQUID é um equipamento com alta sensibilidade, capaz de medir amostras com sinal magnético extremamente baixo ($\leq 10^{-8}$ emu). Este equipamento possui um excelente sistema de controle de temperatura com possibilidade de realização de medidas em um intervalo de 1,8 a 400 K e ainda conta um magneto supercondutor capaz de gerar campos magnéticos de até 7 T. O princípio de funcionamento do SQUID é baseado no efeito Josephson e na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado. Nesse tipo de magnetômetro, o sensor SQUID é conectado às bobinas de detecção, chamada de gradiômetro. Nesse sistema, uma variação de fluxo magnético é gerada pelo movimento da amostra magnetizada no interior de bobinas supercondutoras, induzindo uma corrente elétrica

no gradiômetro. Essa corrente elétrica é convertida em uma tensão elétrica mensurável, que é proporcional ao momento magnético da amostra. Assim como o SQUID, o magnetômetro PPMS também usa um magneto supercondutor para gerar campos magnéticos. O PPMS usado neste trabalho é capaz de gerar campos magnéticos de até 9 T com possibilidade de realizar medidas numa faixa de temperatura de 1,8 a 400 K, com sensibilidade de até 10^{-6} emu [79,151,152].

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos para o sistema $\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) calcinado em 700°C por 6 horas e para os sistemas $\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{CrO}_3$ e $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0,05$ e $0,20$) calcinados em diferentes temperaturas. Na seção 4.1 é apresentado um estudo sobre a influência da substituição parcial ou total dos íons de Nd^{3+} por Pr^{3+} nas propriedades estruturais e magnéticas do sistema $\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$, sendo dada maior atenção ao entendimento dos possíveis mecanismos que governam a magnetização reversa e efeitos de *exchange bias*. Na seção 4.2 é apresentado um estudo sobre a influência do tamanho das partículas no campo de *exchange bias* e demais propriedades estruturais e magnéticas observadas nos sistemas $\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{CrO}_3$ e $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0,05$ e $0,20$). Para todos os casos são apresentados os resultados obtidos por meio de medidas de difração de raios X (DRX), espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas de magnetização em função da temperatura (M vs T) e do campo magnético (M vs H).

4.1 MAGNETIZAÇÃO REVERSA E EXCHANGE BIAS EM $\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$

O comportamento magnético das ortocromitas de terras raras, como comentado na seção 1.1, é governado principalmente pela interação de supertroca isotrópica entre os íons Cr^{3+} , a qual favorece um estado antiferromagnético do tipo *G* em temperaturas abaixo de $112 - 282\text{ K}$ (Lu – La) com a presença de um ferromagnetismo fraco explicado pela interação de troca antissimétrica *Dzyaloshinskii-Moriya* entre os íons Cr^{3+} . As propriedades magnéticas desses compostos podem ainda ser fortemente influenciadas pela interação de troca entre os íons Cr^{3+} e os íons terras raras. Alguns trabalhos encontrados na literatura têm mostrado que a interação entre eles pode resultar em interessantes fenômenos magnéticos, como por exemplo, efeitos de *exchange bias* [153] e transições de reorientação de *spin* [154]. Para alguns membros dessa família a interação $\text{TR}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ ainda pode resultar na presença de magnetização reversa [55]. Nesse cenário, discutiremos nesta seção a presença desses fenômenos ao longo da série de compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$). Para isso, um conhecimento preciso da estrutura cristalina é sempre essencial para uma melhor interpretação das propriedades magnéticas do material.

A Figura 4.1 (a) mostra os padrões de DRX experimentais (símbolos preto) e calculados (curva sólida vermelha) pelo método de refinamento Rietveld para as amostras $\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ (0

$\leq x \leq 1$) obtidas pelo método de co-precipitação e calcinadas em 700 °C por 6 horas. As linhas sólidas em azul representam a diferença entre os padrões de DRX experimentais e calculados e as barras verticais indicam as posições dos picos de Bragg da fase cristalina observada. Todas as informações cristalográficas utilizadas no refinamento Rietveld foram extraídas do banco de dados ICSD, *cif* n° 84995. Adicionalmente, a Figura 4.1 (b) mostra uma ampliação da Figura 4.1 (a) no intervalo angular $32,00^\circ \leq 2\theta \leq 34,07^\circ$ destacando o pico de DRX mais intenso referente à família de planos cristalinos $\{112\}$.

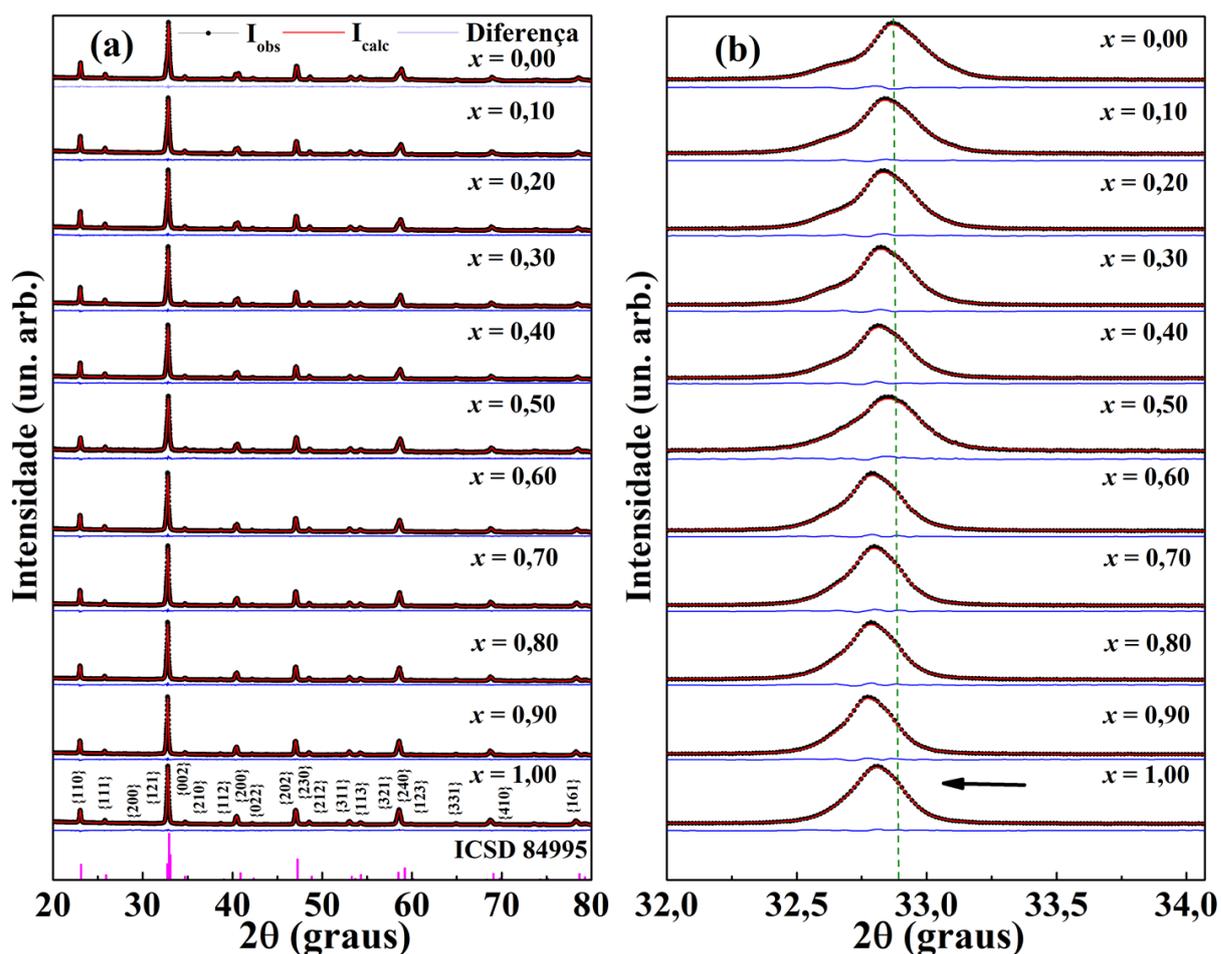


Figura 4.1: (a) Medidas de difração de raios X realizadas à temperatura ambiente para os compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) calcinados em 700 °C/6h. As linhas sólidas em vermelho representam o ajuste obtido do refinamento Rietveld e as linhas sólidas em azul representam a diferença entre os padrões experimentais e calculados. As barras verticais indicam as posições dos picos de Bragg (ICSD - 84995). (b) Ampliação dos padrões de DRX exibindo o pico mais intenso referente à família de planos cristalinos $\{112\}$.

A análise dos padrões de DRX confirma que todas as amostras cristalizam em uma estrutura do tipo perovskita distorcida, isomorfa ao NdCrO_3 , com simetria ortorrômbica e grupo espacial $Pnma$, sem a presença de fases indesejadas. Verifica-se ainda na Figura 4.1 (b) um leve

deslocamento dos picos de DRX para direção de baixo ângulo com o aumento da concentração do dopante, que pode ser justificado pelo aumento dos parâmetros de rede ocasionado pela diferença entre os raios iônicos do Nd^{3+} (1,163 Å) e Pr^{3+} (1,179 Å). A substituição gradativa dos íons de Nd^{3+} por Pr^{3+} tende a provocar leves distorções na estrutura cristalina, as quais ocasionam uma pequena variação no valor do fator de tolerância de Goldschmidt t de 0,897 (NdCrO_3) para 0,903 (PrCrO_3) [155].

Todos os refinamentos foram executados considerando a possibilidade de que os íons de Pr^{3+} ocupam parcialmente ou totalmente o mesmo sítio cristalográfico do Nd^{3+} . A diferença mínima entre as curvas experimentais e calculadas observada na Figura 4.1, bem como os baixos valores dos parâmetros de confiança (R_p , R_{wp} e S) apresentados na Tabela 4.1 certificam a qualidade dos padrões de DRX calculados. Encontram-se também nessa tabela os valores dos parâmetros de rede e o volume da cela unitária extraídos do refinamento.

Tabela 4.1: Parâmetros de confiança, parâmetros de rede e volume extraídos do refinamento Rietveld para as amostras $\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) calcinadas em 700 °C/6h.

	R_p (%)	R_{wp} (%)	S	Parâmetros de rede (Å)			V (Å ³)
				a	b	c	
$x = 0,00$	3,00	3,76	1,12	5,4843(2)	7,6900(3)	5,4181(2)	228,51
$x = 0,10$	1,52	1,92	1,15	5,4798(1)	7,6945(2)	5,4254(1)	228,76
$x = 0,15$	1,55	2,02	1,18	5,4823(1)	7,6945(2)	5,4249(1)	228,84
$x = 0,20$	1,44	1,85	1,11	5,4793(1)	7,6963(2)	5,4283(1)	228,91
$x = 0,30$	1,35	1,72	1,02	5,4800(1)	7,6987(2)	5,4309(1)	229,12
$x = 0,40$	1,49	1,90	1,17	5,4793(1)	7,7001(2)	5,4340(1)	229,27
$x = 0,50$	2,34	2,94	1,00	5,4797(3)	7,7013(3)	5,4367(2)	229,45
$x = 0,60$	1,63	2,05	1,19	5,4791(1)	7,7046(2)	5,4391(1)	229,62
$x = 0,70$	1,45	1,86	1,13	5,4773(1)	7,7061(1)	5,4421(1)	229,71
$x = 0,80$	1,68	2,15	1,25	5,4771(1)	7,7078(2)	5,4443(1)	229,84
$x = 0,90$	1,62	2,06	1,18	5,4781(1)	7,7105(2)	5,4474(1)	230,09
$x = 1,00$	1,32	1,74	1,92	5,4781(1)	7,7117(2)	5,4486(1)	230,18

Para melhor visualização, essas informações são apresentadas graficamente em função da concentração (x) na Figura 4.2. Observa-se que os parâmetros de rede b e c aumentam de forma gradativa em função da concentração de Pr^{3+} , enquanto que o parâmetro de rede a permanece praticamente inalterado em comparação às mudanças detectadas nos parâmetros b

e *c*. Como consequência ocorre uma expansão no volume da cela unitária (ver detalhe da Figura 4.2). A variação nos parâmetros de rede é consistente com o deslocamento 2θ dos picos de DRX destacado na Figura 4.1 (b) e, como mencionada anteriormente, está diretamente relacionada a possíveis distorções estruturais causadas pela diferença entre os raios iônicos dos íons terras raras.

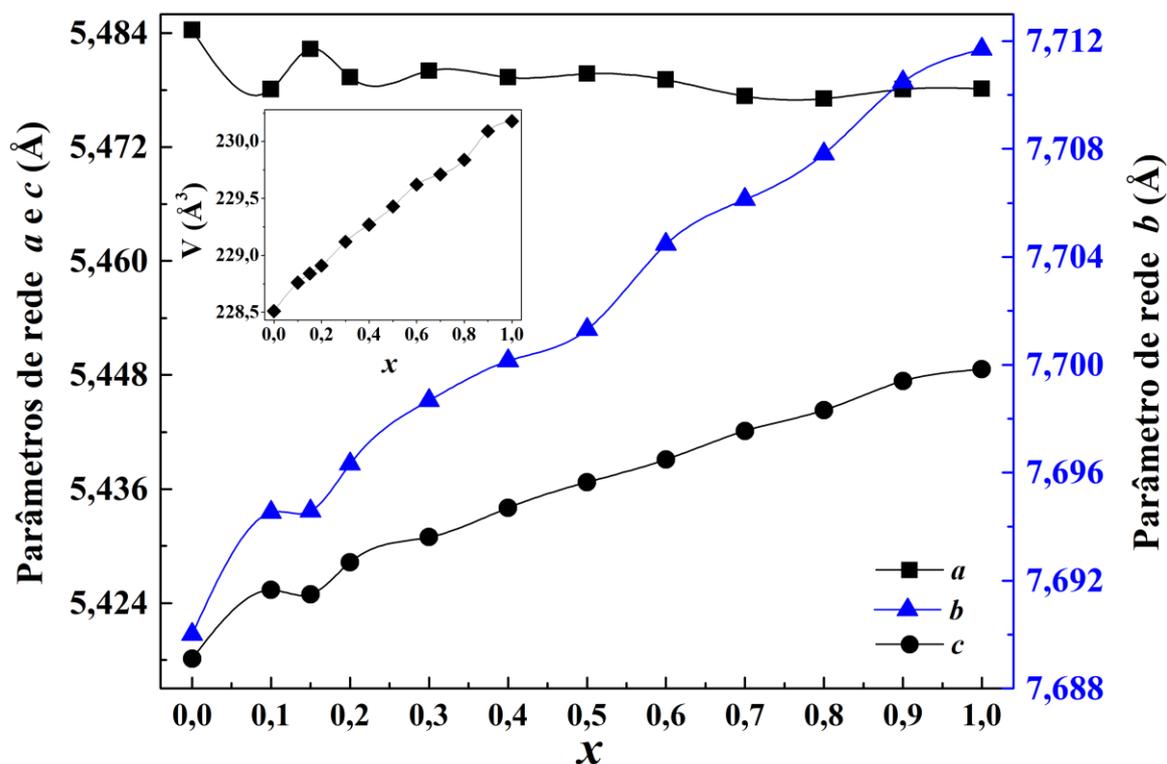


Figura 4.2: Parâmetros de rede em função da concentração do dopante extraídos do refinamento Rietveld para as amostras $\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) calcinadas em $700^\circ\text{C}/6\text{h}$. O detalhe da figura mostra o volume da cela unitária em função da concentração do dopante.

A Figura 4.3 mostra a cela unitária dos compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) construída a partir dos dados estruturais extraídos do refinamento Rietveld utilizando o programa VESTA [156]. Por meio dela foi possível obter as distâncias e os ângulos de ligação entre os íons Cr^{3+} e O^{2-} apresentados na Tabela 4.2. Devido à distorção estrutural, a distância de ligação (Cr-O) e o ângulo de ligação (Cr-O-Cr) ao longo do eixo *b* e no plano *ac* não são iguais, por isso os seus respectivos valores foram diferenciados com base no íon de oxigênio e denominados de O1(eixo *b*) e O2 (plano *ac*).

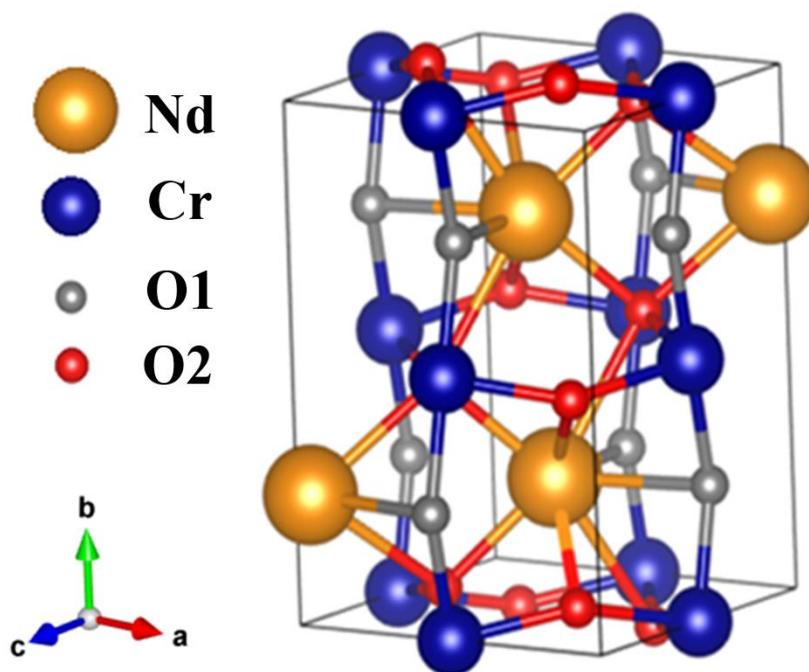


Figura 4.3: Representação da célula unitária dos compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) construída a partir dos dados extraídos do refinamento Rietveld usando o programa VESTA [156].

Apesar das distâncias e dos ângulos de ligação não apresentarem uma variação sistemática em função da concentração de Pr^{3+} , os valores obtidos para as amostras $x = 0$ e 1 são bem próximos dos valores reportados na literatura por Zhou e colaboradores [43]. Aqui, é importante destacar que os íons de O^{2-} , devido à sua baixa densidade eletrônica, apresentam baixo fator de espalhamento de raios X. Isso pode afetar os valores das distâncias Cr-O e dos ângulos de ligação Cr-O-Cr e, conseqüentemente, nos impede de obter informações mais precisas. Para esse tipo de análise seria mais adequado a realização de medidas de difração de nêutrons.

O tamanho médio dos cristalitos foi estimado usando a equação de Scherrer (equação 3.11), a qual considera os valores da largura à meia altura e a posição dos picos de difração de raios X extraídos no refinamento. Para a correção da contribuição instrumental foi utilizada a medida de DRX da amostra de LaB_6 . Os tamanhos obtidos são apresentados na Tabela 4.2. Os resultados mostram que o tamanho médio dos cristalitos varia entre 47 e 60 nm a depender da concentração de Pr. Se voltarmos à Figura 4.1 (b) podemos observar que a base dos picos de DRX é mais alargada em comparação à região máxima do pico, o que sugere que as amostras apresentam uma larga distribuição de tamanho das partículas.

A Figura 4.4 exibe as medidas de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) obtidas para algumas amostras. Os resultados mostram a presença de linhas espectrais com energias características associadas aos elementos Nd, Pr, Cr e O para todas as amostras. A análise semiquantitativa dos dados de EDS indica que a concentração elementar de todas as amostras está de acordo com suas respectivas concentrações nominais. A Tabela 4.2 mostra a comparação da concentração elementar nominal e a obtida por EDS para os íons terras raras, confirmando a incorporação dos íons de Pr^{3+} na estrutura.

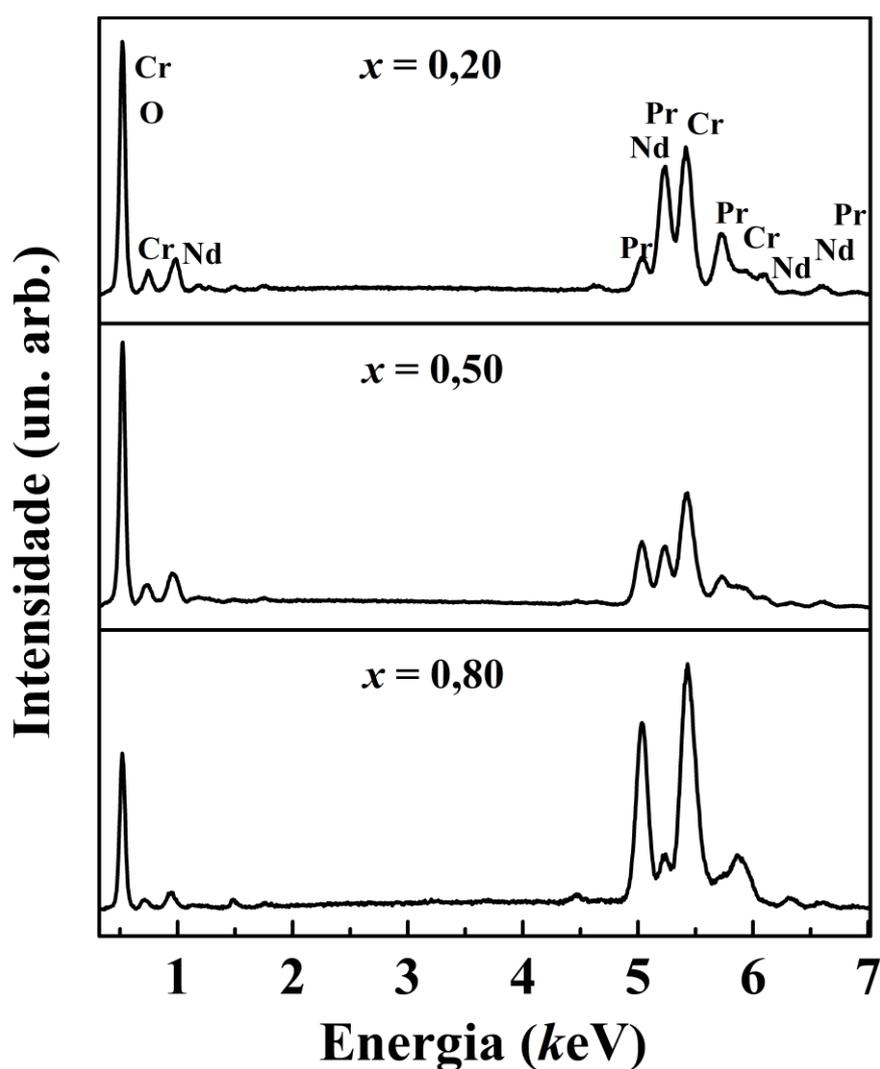


Figura 4.4: Espectros de EDS para as amostras $\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0,20$; $0,50$ e $0,80$) calcinadas em $700\text{ }^\circ\text{C}/6\text{h}$.

Tabela 4.2: Distância de ligação (Cr-O), ângulo de ligação (Cr-O-Cr), tamanhos médio dos cristalitos (D) estimados pela equação de Scherrer e a concentração obtida (C_o) para os íons terras raras (TR) extraída a partir dos dados de EDS para as amostras de $Nd_{1-x}Pr_xCrO_3$ ($x = 0,10; 0,20; 0,50, 0,70$ e $0,80$) calcinadas em $700\text{ }^\circ\text{C}/6\text{h}$. Aqui, C_n refere-se à concentração nominal de cada elemento terra rara para efeito de comparação.

	Cr-O1	Cr-O2	Cr-O1-Cr	Cr-O2-Cr	D (nm)	TR	C_n	C_o
$x = 0,00$	1,969(2)	1,983(8)	154,9(5)	150,7(7)	52(2)	-	-	-
$x = 0,10$	1,964(1)	1,944(8)	156,8(5)	157,6(7)	52(3)	Nd Pr	0,90 0,10	0,875 0,125
$x = 0,20$	1,970(2)	1,927(8)	155,2(5)	156,6(7)	54(2)	Nd Pr	0,80 0,20	0,789 0,211
$x = 0,50$	1,952(1)	2,119(8)	160,8(5)	153,6(7)	47(2)	Nd Pr	0,50 0,50	0,483 0,517
$x = 0,70$	1,973(2)	1,973(8)	154,6(5)	155,8(6)	59(3)	Nd Pr	0,30 0,70	0,325 0,675
$x = 0,80$	1,962(1)	2,084(8)	158,2(5)	155,4(6)	60(3)	Nd Pr	0,20 0,80	0,182 0,818
$x = 1,00$	1,992(1)	1,940(1)	150,9(7)	156,2(7)	55(3)	-	-	-

A Figura 4.5 (a) mostra a dependência da magnetização com a temperatura para as amostras $Nd_{1-x}Pr_xCrO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) calcinadas em $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas. As medidas foram realizadas no modo FCC sob a aplicação de um campo magnético de $H = 1\text{ kOe}$. O detalhe I da figura mostra ampliações das curvas de magnetização já apresentadas no painel principal na região entre $2 \leq T \leq 250\text{ K}$, enquanto que o detalhe II mostra a curva de magnetização em função da temperatura para a amostra $x = 0,50$ medida no modo ZFC com um campo magnético de $H = 1\text{ kOe}$. Todas as amostras exibem um aumento da magnetização em temperaturas entre 222 e 236 K, que corresponde à temperatura de Néel devido à ordem antiferromagnética da sub-rede dos íons Cr^{3+} reportada na literatura para os compostos $NdCrO_3$ e $PrCrO_3$ [68]. Observa-se ainda na Figura 4.5 (a) a presença de temperaturas de compensação, T_{comp} , para as amostras no intervalo entre $0,15 \leq x \leq 0,60$.

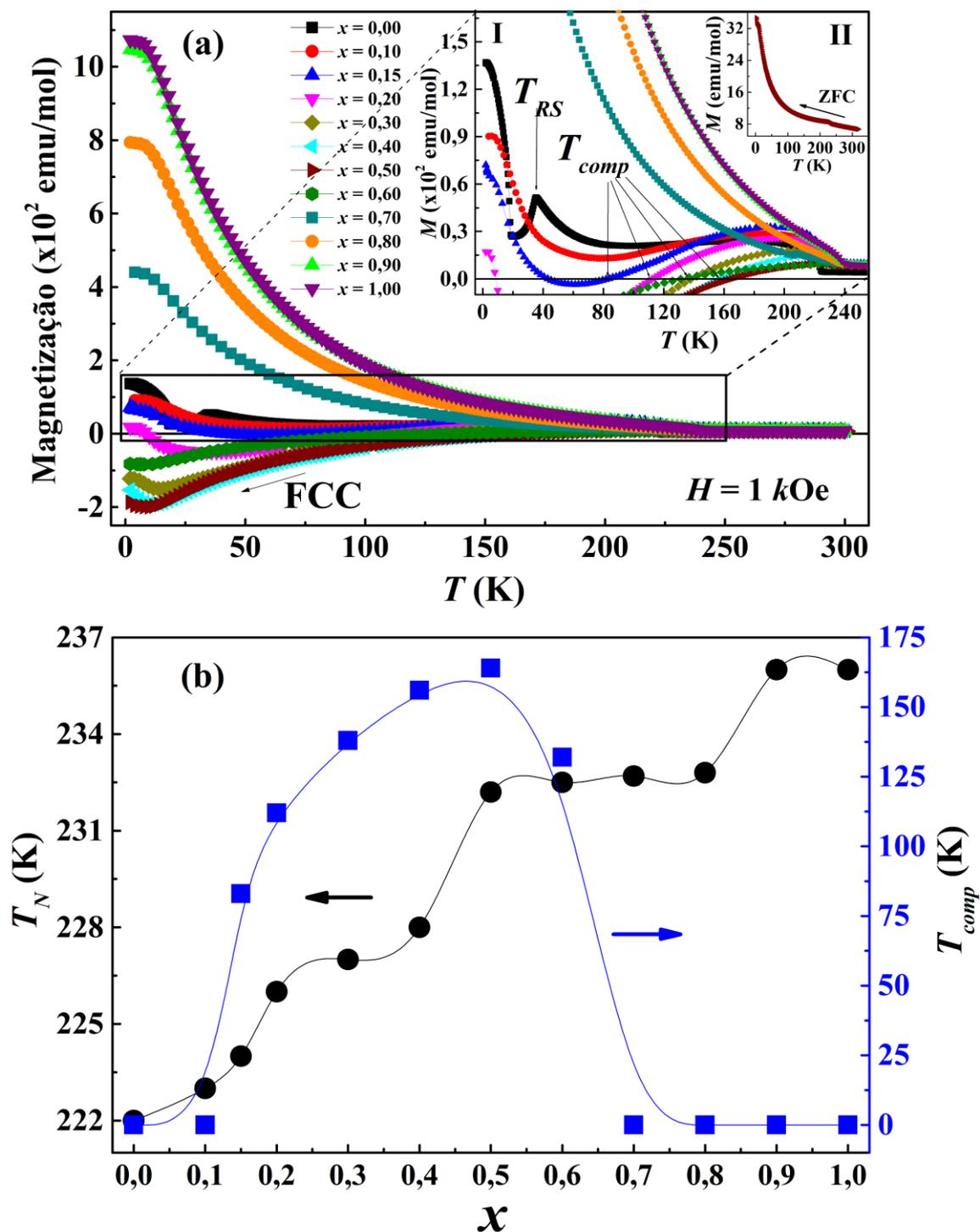


Figura 4.5: (a) Curvas de magnetização em função da temperatura medidas no modo FCC com um campo magnético de $H = 1 \text{ kOe}$ para a série de amostras $\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) calcinadas em $700 \text{ }^\circ\text{C}/6\text{h}$. O detalhe I da figura exibe ampliações das curvas apresentadas no painel principal e o detalhe II mostra a curva de magnetização em função da temperatura medida no modo ZFC com um campo magnético de $H = 1 \text{ kOe}$ para a amostra $x = 0,5$. O painel (b) exibe T_N e T_{comp} em função da concentração de Pr.

A Figura 4.5 (b) mostra a evolução da T_N bem como da T_{comp} em função da concentração x . Verifica-se um aumento sistemático da T_N com o aumento da concentração de Pr^{3+} , que pode estar relacionado ao aumento da intensidade das interações de supertroca Cr-O-Cr. O aumento

da concentração faz com que o ângulo de ligação Cr-O2-Cr varie de $150,7^\circ$ ($x = 0$) para $156,2^\circ$ ($x = 1$). Como discutido na seção 2.1.5, esse é um dos fatores que pode afetar os mecanismos da interação de supertroca entre os cátions Cr^{3+} e, conseqüentemente, pode alterar a T_N . Além disso, a T_{comp} se desloca para temperaturas mais altas com o aumento da concentração de Pr e desaparece para $x \geq 0,70$. Para a amostra $x = 0$, ou seja, onde não há íons de Pr^{3+} , observa-se ainda indícios de outra transição magnética na região de baixa temperatura ($T \approx 35$ K). Alguns trabalhos na literatura têm mostrado que essa transição está associada à reorientação dos *spins* do momento magnético do Cr^{3+} (ou seja, uma mudança no eixo de fácil magnetização), que resulta em uma mudança na estrutura magnética de Γ_2 (F_x, C_y, G_z) para Γ_1 (A_x, G_y, C_z) [30,50,71]. Além disso, outro ponto interessante a ser destacado é que essa temperatura de reorientação de *spins* com a adição do dopante suprime.

Nítidamente, o sistema $\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) apresenta uma drástica mudança no comportamento da magnetização em função da concentração de praseodímio. O primeiro fato é o aumento sistemático da magnetização em todo intervalo de temperatura nas amostras com concentrações $x \geq 0,70$, diferentemente das concentrações entre $0 \leq x \leq 0,60$, nas quais há comportamentos distintos a depender da temperatura. O segundo é o surgimento de temperatura de compensação para concentrações no intervalo entre $0,15 \leq x \leq 0,60$. Nesse intervalo de concentração a magnetização muda de um valor positivo para um valor negativo, ou seja, as amostras apresentam magnetização reversa. Por outro lado, a magnetização da curva ZFC (ver detalhe II da Figura 4.5 (a)) para a amostra $x = 0,50$ permanece positiva em todo intervalo de temperatura. É evidente, a partir desses resultados, que há um mecanismo de competição entre as sub-redes dos íons terras raras e do Cr^{3+} que governa a magnetização total do sistema. Também é notório que o praseodímio desempenha um papel muito importante na determinação da magnetização total da sub-rede do terra rara. Para melhor compreendermos o intrigante comportamento da magnetização observado para as amostras entre $0,15 \leq x \leq 0,60$, é importante lembrar e ressaltar algumas características interessantes apresentadas pelos compostos NdCrO_3 e PrCrO_3 e por outros compostos contendo os íons Nd^{3+} e Pr^{3+} .

Como mencionado anteriormente, a sub-rede do Cr^{3+} no composto NdCrO_3 ordena aproximadamente em 220 K como um antiferromagneto do tipo Γ_2 (F_x, C_y, G_z), na qual as direções dos momentos magnéticos do Cr não são estritamente antiparalelas. Uma consequência disso é o surgimento de uma componente ferromagnética dos *spins canted* que dá origem a um ferromagnetismo fraco frequentemente explicado pela interação de troca antissimétrica Dzyaloshinskii-Moriya. Este comportamento desaparece aproximadamente em 35 K devido à transição de reorientação de *spins* dos momentos magnéticos dos íons Cr^{3+} , o

que resulta em uma sub-rede puramente antiferromagnética [68,69,157]. Outro ponto importante é que os íons de Nd^{3+} nessa estrutura ocupam uma posição de baixa simetria (C_5-m) e o multiplete de energia do estado fundamental $^4I_{9/2}$ do Nd^{3+} é separado em cinco dubletos Kramers pelo campo elétrico cristalino. Cada dubleto Kramers pode ainda ser separado por efeito Zeeman [70]. Além disso, vale ressaltar que nos íons metálicos $3d$, cujas funções de onda $3d$ são espacialmente estendidas, acredita-se que o momento orbital dos íons Cr^{3+} seja extinto devido aos efeitos do campo elétrico cristalino [77]. Nesse cenário, estudos sistemáticos realizados por meio de difração de nêutrons para o composto NdCrO_3 têm mostrado que a ordem magnética da sub-rede do Cr^{3+} induz um campo magnético interno efetivo no sítio do Nd^{3+} , $H_{\text{Nd-Cr}}$, devido à interação $\text{Nd}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ que tende a polarizá-los. De fato, este efeito pode ser observado em medidas de calor específico. A curva de calor específico para o NdCrO_3 apresenta uma anomalia do tipo *Schottky* em $T \approx 11$ K, a qual tem sido associada à separação dos níveis de energia do dubleto do estado fundamental dos íons Nd^{3+} ($\Delta_g/k_B = 27$ K) por efeito Zeeman devido ao campo magnético interno produzido pela sub-rede do Cr^{3+} [68,69,157]. Este fato também foi confirmado por meio de experimentos de espectroscopia por absorção óptica [34].

No caso do composto PrCrO_3 , em regra, o campo elétrico cristalino separa o multiplete de energia do estado fundamental 3H_4 do íon Pr^{3+} em $2J + 1$ singletos, uma vez que o Pr^{3+} é um íon não Kramer. Medidas de difração de nêutrons realizadas por García-Muñoz e colaboradores [158] para os compostos perovskitas NdNiO_3 e PrNiO_3 revelam que os íons de Pr^{3+} não são polarizados pelo campo magnético interno gerado pela sub-rede do Ni, diferentemente dos íons Nd^{3+} . Segundo os autores, este fato é consistente com um estado fundamental singlete do Pr^{3+} . A polarização dos íons Nd^{3+} imposta pela sub-rede do Ni também foi confirmada por meio de ajustes realizados nos dados da evolução térmica do momento ordenado obtidos por difração de nêutrons para o NdNiO_3 [158] e Nd_2NiO_4 [159,160]. Os ajustes forneceram um $J_{\text{Nd-Ni}}$ de -0,04 e -0,6 meV, respectivamente. Os autores também associaram a diferença nos valores de J aos efeitos de polarização. Apesar destes resultados terem sido obtidos para compostos nos quais o metal de transição é o Ni, podemos usar tal comportamento para explicar os dados de magnetização das amostras ricas em Pr^{3+} ($x \geq 0,70$), isto é, o aumento da magnetização observado até $T = 3$ K (seguindo o comportamento previsto pela lei de Curie-Weiss, equação 2.16), onde provavelmente ocorre uma transição magnética associada ao ordenamento de longo alcance devido às interações $\text{Pr}^{3+}\text{-Pr}^{3+}$.

Tais resultados reportados na literatura nos levam a acreditar que as interações entre as sub-redes do Cr^{3+} e do Nd^{3+} nas ortocromitas também sejam antiferromagnéticas. De fato, como mostrado no detalhe I da Figura 4.5 (a), um pouco abaixo da T_N a magnetização do sistema decresce para as amostras com concentrações no intervalo entre $0,00 \leq x \leq 0,60$, sugerindo que a magnetização da sub-rede do Nd^{3+} e do Cr^{3+} sejam opostas. Acreditamos que a magnetização da sub-rede do Nd^{3+} para concentrações no intervalo entre $0,15 \leq x \leq 0,60$ torna-se maior que a magnetização da sub-rede do Cr^{3+} e por isso a magnetização total do sistema muda de um valor positivo para um valor negativo abaixo da T_{comp} . Para reforçar nosso argumento, nós estimamos a separação média dos níveis de energia do Pr para o composto PrCrO_3 . Essa estimativa foi feita a partir de resultados experimentais de espalhamento inelástico de nêutrons e de calor específico relatados nas referências [34] e [69]. As energias foram calculadas por meio de simulações de resultados experimentais usando uma Hamiltoniana cúbica perturbada (equação A.6, ver detalhes no Apêndice A). As energias calculadas e os parâmetros de campo cristalino (B_n^m) considerados são apresentados na Tabela 4.3. Observa-se que neste esquema de níveis de energia, o estado fundamental é composto por um singleto ($S = 0$) separado por um intervalo de energia de 48 K. Assim, neste intervalo de temperatura não há um momento magnético sujeito à polarização pela ação do campo interno produzido pela sub-rede do Cr^{3+} magneticamente ordenada.

Tabela 4.3: Parâmetros de CEF e os níveis de energia calculados para o íon Pr^{3+} em PrCrO_3 .

Parâmetros de campo cristalino									
B_n^m	$B_0^2(\text{K})$	$B_0^4(\text{K})$	$B_4^4(\text{K})$	$B_0^6(\text{K})$	$B_4^6(\text{K})$				
	-2,584	-0,011	-0,055	-0,003	0,063				
Níveis de energia (K)									
N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	0	48	178	281	281	364	364	389	569

Como podemos ver na Figura 4.5 (a), apesar da magnetização das amostras NdCrO_3 e $\text{Nd}_{0,90}\text{Pr}_{0,1}\text{CrO}_3$ diminuir abaixo da T_N , elas não apresentam temperatura de compensação. Neste caso, nós acreditamos que o aumento da magnetização próximo à temperatura de reorientação de *spin* impede a observação da magnetização reversa. Sendo assim, a substituição do Nd pelo Pr nos leva a sugerir que: (i) a interação magnética Nd^{3+} - Cr^{3+} parece desempenhar um papel muito importante no surgimento da transição de reorientação de *spin* e (ii) a ausência dos efeitos

de polarização dos momentos magnéticos do Pr^{3+} devido ao campo interno da sub-rede do Cr^{3+} deve estar relacionada com a mudança na T_{comp} das amostras dopadas. De fato, se considerarmos que o campo interno, H_{Nd-Cr} , é independente da temperatura abaixo da T_N (sub-rede do Cr^{3+} está saturada, o que está de acordo com a entropia do composto NdCrO_3 reportada na referência [69]), o decréscimo da magnetização pode ser atribuído à dependência do momento magnético do Nd com a temperatura. Alguns trabalhos na literatura têm mostrado uma redução do momento magnético do Nd em baixa temperatura como consequência dos efeitos do campo elétrico cristalino [68,69,161]. Contudo, até onde sabemos, uma discussão sobre sua evolução com a temperatura ainda não foi reportada na literatura. Considerando que o campo interno efetivo pode mudar o esquema de níveis de campo elétrico cristalino, o momento do Nd, que supostamente depende da população dos estados de campo cristalino excitados, também pode ser afetado pela temperatura.

As Figura 4.6 (a) e (b) mostram o comportamento da susceptibilidade magnética em função da temperatura para as amostras $x = 0,20$ e $0,50$ medidas no modo FCC para diferentes campos magnéticos. Adicionalmente, as Figura 4.6 (c) e (d) mostram a evolução da T_{comp} com o campo de resfriamento extraída das curvas de susceptibilidade magnética apresentadas nas Figura 4.6 (a) e (b). Com o aumento do campo aplicado, o valor da susceptibilidade magnética cresce sistematicamente abaixo da T_{comp} , acompanhada por uma redução da T_{comp} em ambas as amostras. A T_{comp} das amostras $x = 0,20$ e $0,50$ é suprimida ao aplicar um campo magnético de $1,5$ e 12 kOe, respectivamente. Este resultado sugere que existe uma forte competição entre a energia de Zeeman (associada à interação entre o momento magnético resultante e o campo magnético aplicado) e a energia de interação de troca entre os momentos magnéticos dos íons terras raras e do cromo (H_{TR-Cr}), que governa o sinal da susceptibilidade magnética neste intervalo de temperatura. Apesar da T_{comp} ser suprimida para os valores de campos magnéticos mencionados, ainda é possível observar uma redução da susceptibilidade magnética abaixo da T_N para ambas as amostras, indicando que o momento magnético do TR^{3+} e do Cr^{3+} estão alinhados antiparalelamente um ao outro. Como mostrado no detalhe da Figura 4.6 (b) para a amostra $x = 0,50$ este comportamento desaparece para campos magnéticos acima de 20 kOe. Observa-se ainda que a magnitude do campo magnético aplicado não altera a temperatura em que ocorre o valor mínimo da susceptibilidade magnética (T_{min}) abaixo da T_{comp} , mas a desloca para temperaturas mais altas quando a T_{comp} é suprimida em ambas as amostras.

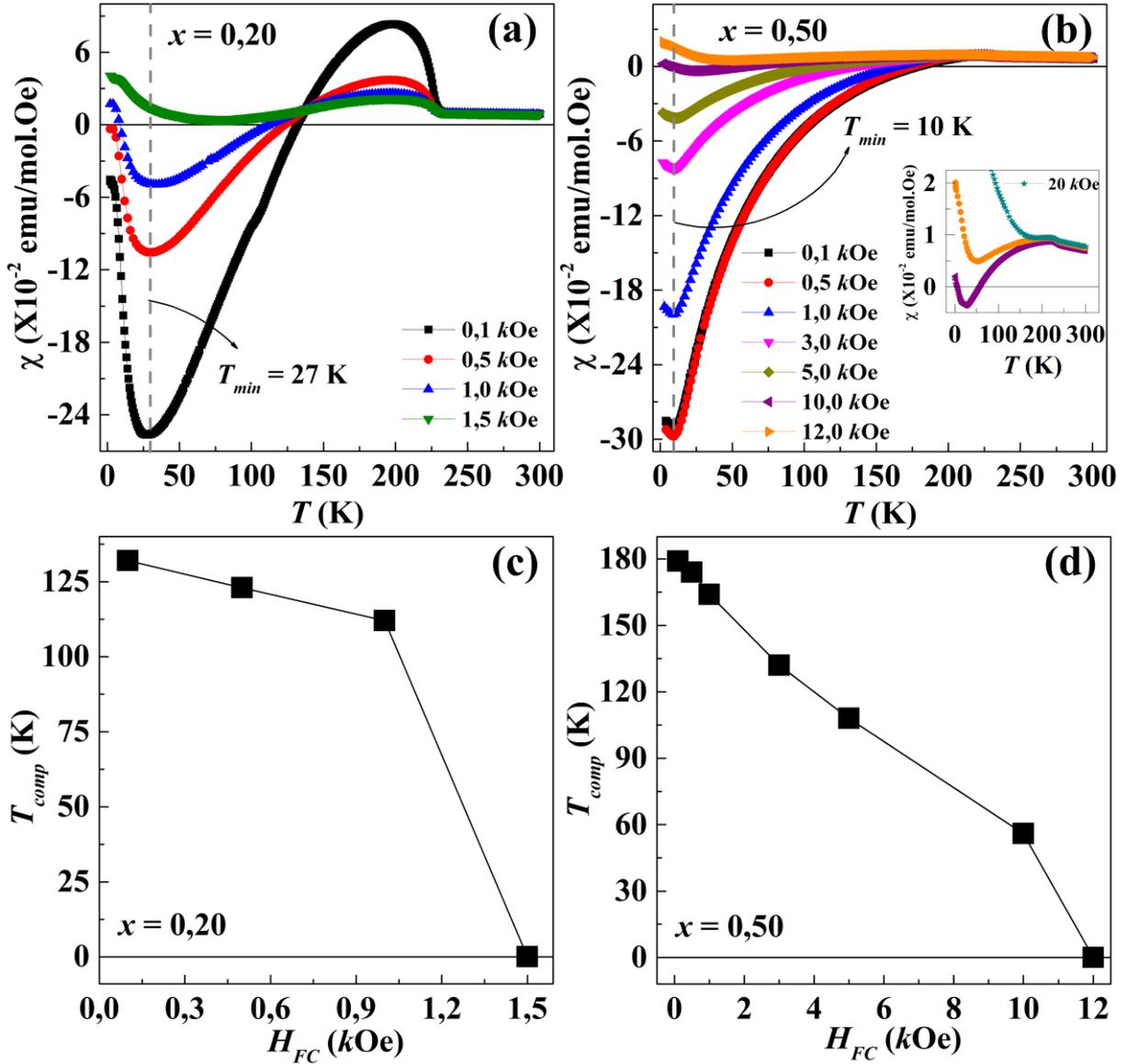


Figura 4.6: Susceptibilidade magnética em função da temperatura medida no modo FCC com diferentes campos magnéticos aplicados para as amostras: (a) $x = 0,20$ e (b) $x = 0,50$ calcinadas em 700°C . Os painéis (c) e (d) exibem a evolução da T_{comp} com o campo magnético de resfriamento aplicado (as T_{comp} foram extraídas das curvas de magnetização apresentadas nos painéis (a) e (b)).

A Figura 4.7 mostra as curvas do inverso da susceptibilidade magnética para a série de amostras $\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) e os seus respectivos ajustes usando a lei de Curie-Weiss (equação 2.16). Para melhor visualização, foram omitidos os ajustes de algumas concentrações. A Tabela 4.4 exhibe os valores das temperaturas de Curie-Weiss (θ_{CW}) obtidos dos ajustes, bem como os valores do momento magnético efetivo experimental μ_{eff}^{exp} estimados pela equação $C = n\mu_{eff}^2/3k_B$ e os valores do momento magnético efetivo da amostra calculados pela equação $\mu_{eff}^2 = (1-x)\mu_{Nd}^2 + x\mu_{Pr}^2 + \mu_{Cr}^2$, a qual leva em consideração as regras de Hund (μ_{eff}

apresentados nas Tabela 2.1 e 2.2) e a composição nominal (x) das amostras. As temperaturas de Curie-Weiss de todas as amostras são negativas, sugerindo a presença de um estado fundamental antiferromagnético. Para a maioria das amostras, o valor do momento magnético efetivo experimental é maior que o seu respectivo valor teórico. Isso pode estar associado à presença de íons de cromo com estados de valência mista, como por exemplo, a coexistência de íons Cr^{3+} ($3,87\mu_B$) e Cr^{2+} ($4,90\mu_B$). É importante enfatizar que resultados semelhantes também foram reportados na literatura para outros compostos ortocromitas, porém não há uma discussão sobre as possíveis causas desse aumento [162,163]. Para melhor avaliar essa questão, portanto, torna-se necessário a realização de medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) para confirmar o estado de valência dos íons que contribuem magneticamente na estrutura.

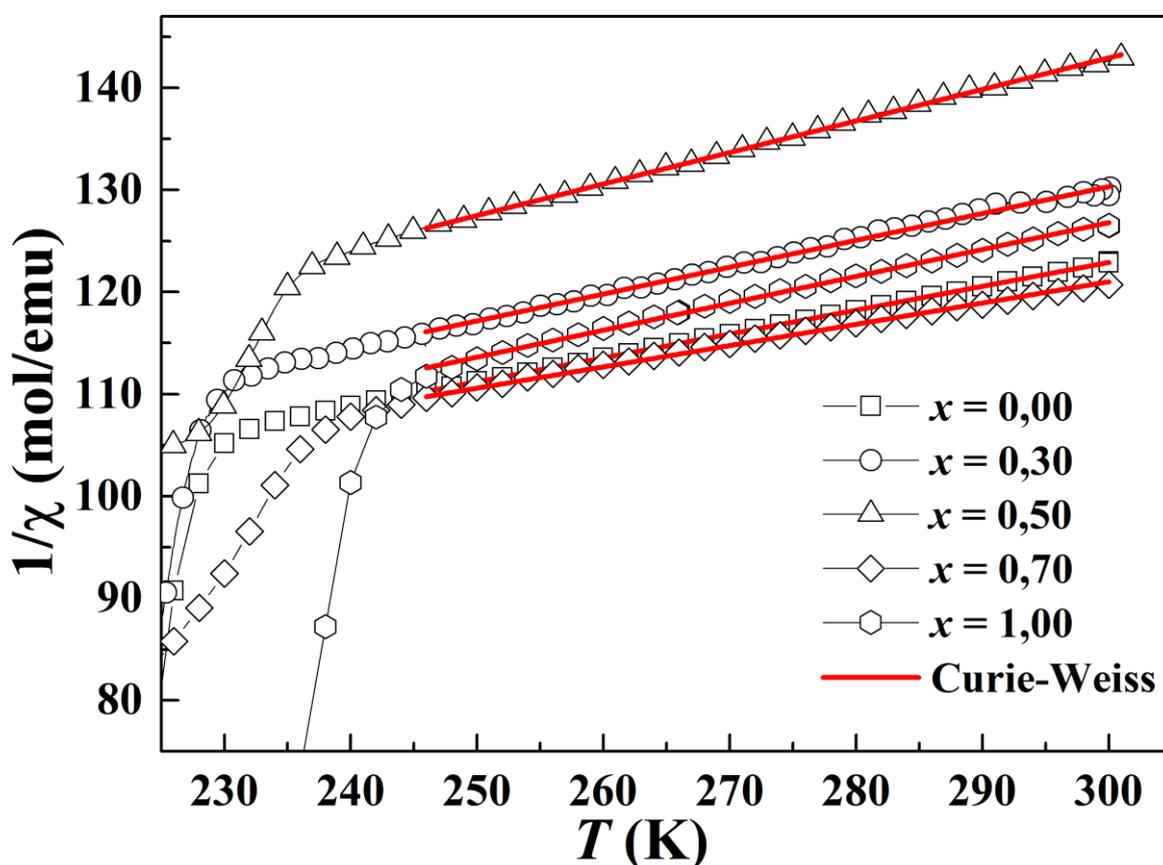


Figura 4.7: Dependência do inverso da susceptibilidade com a temperatura para a série de amostras $\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) calcinadas em 700°C por 6 horas. As linhas sólidas em vermelho representam os ajustes usando a lei de Curie-Weiss.

Tabela 4.4: Dados obtidos a partir do ajuste de Curie-Weiss, momento magnético efetivo teórico, campo de EB e o campo coercivo extraídos das curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado utilizando as equações $H_B = (H_+ + H_-)/2$ e $H_C = |H_+ - H_-|/2$, onde H_+ e H_- são os valores dos campos magnéticos para $M = 0$ para as amostras $Nd_{1-x}Pr_xCrO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) calcinadas em $700 \text{ }^\circ\text{C}/6\text{h}$.

	θ_{CW} (K)	$\mu_{eff}^{exp.}$ (μ_B)	$\mu_{eff}^{teórico}$ (μ_B)	H_{EB} (Oe)	H_C (kOe)
$x = 0,00$	-223	5,85	5,30	-391	10632
$x = 0,10$	-244	5,98	5,30	- 60	45
$x = 0,15$	-190	5,89	5,29	472	111
$x = 0,20$	-220	5,96	5,29	885	785
$x = 0,30$	-196	5,20	5,29	1044	2694
$x = 0,40$	-206	5,81	5,29	388	3964
$x = 0,50$	-163	5,09	5,28	1080	6031
$x = 0,60$	-187	5,35	5,28	124	4631
$x = 0,70$	-280	6,20	5,28	-618	4988
$x = 0,80$	-176	5,52	5,28	-496	10110
$x = 0,90$	-183	5,59	5,27	-231	2340
$x = 1,00$	-181	5,51	5,27	-802	6674

Outro fenômeno observado juntamente com a magnetização reversa em compostos ortocromitas dependendo do íon TR^{3+} envolvido é o *exchange bias* [52,64,129,164,165]. Nesse sentido, para investigar a presença do EB nas amostras $Nd_{1-x}Pr_xCrO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) foram realizadas medidas de magnetização em função do campo magnético à temperatura de 100 K no modo FC aplicando um campo magnético de resfriamento de 70 kOe. As curvas de M vs H para algumas concentrações são apresentadas na Figura 4.8 (a). Para melhor visualização do comportamento da magnetização na região de baixo campo magnético, as curvas são exibidas no intervalo entre -25 e 25 kOe nas Figura 4.8 (b), (c) e (d). Observa-se para todas as amostras uma componente ferromagnética fraca na região de baixo campo e uma componente linear na região de alto campo. Como discutido na seção 1.1, o momento ferromagnético fraco observado nesses compostos resulta do ordenamento antiferromagnético não colinear da sub-rede do Cr^{3+} . Além disso, observamos que todas as amostras apresentam um deslocamento horizontal no ciclo de histerese, indicando a presença do efeito de *exchange bias* tanto positivo (PEB) quanto negativo (NEB). Para as amostras no intervalo de $0,15 \leq x \leq 0,60$ o deslocamento da curva é no mesmo

sentido do campo magnético de resfriamento aplicado (PEB), enquanto que para as demais concentrações o deslocamento da curva é no sentido contrário (NEB).

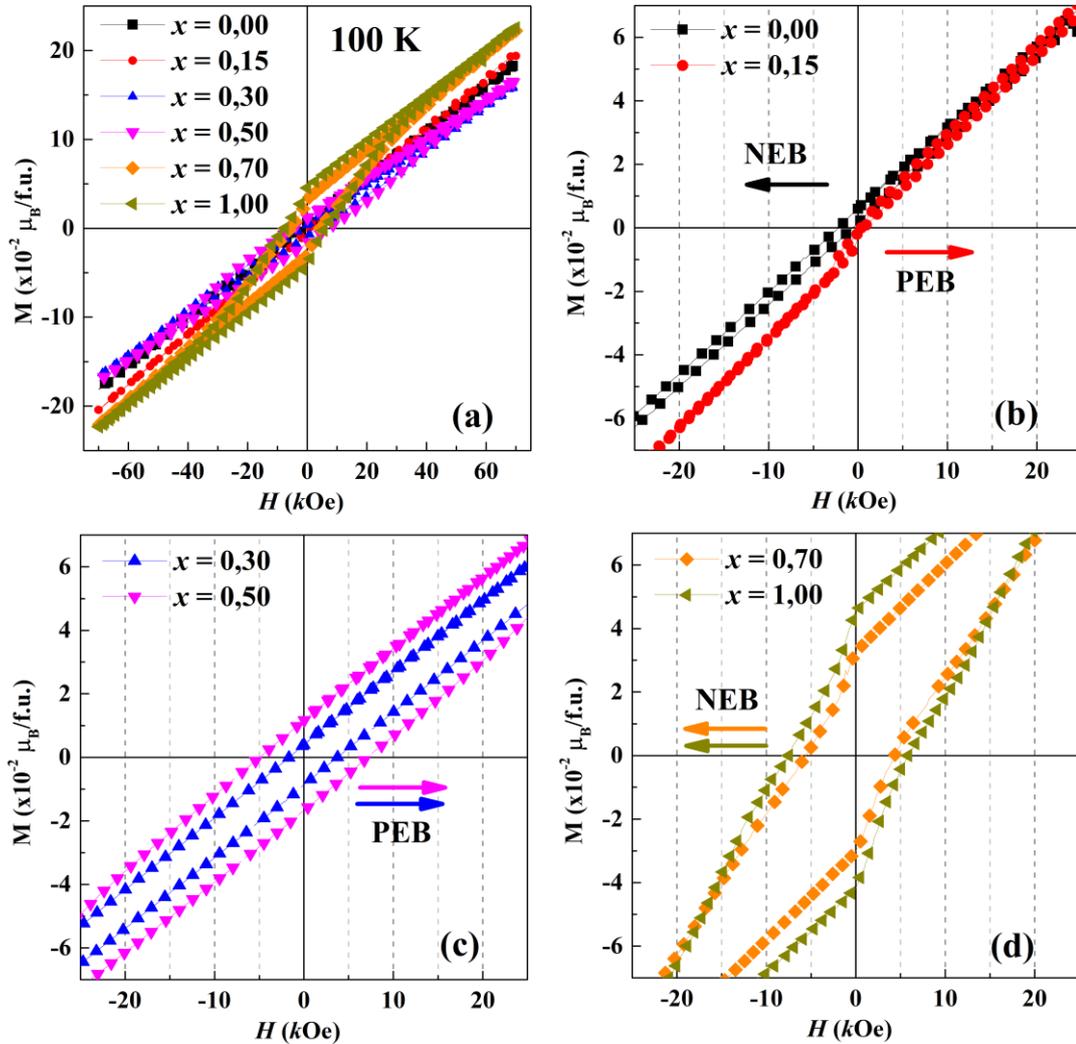


Figura 4.8: (a) Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado realizadas em 100 K com um campo magnético de resfriamento de 70 kOe para a série de amostras $\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) calcinadas em 700 °C por 6 horas. Os painéis da figura (b), (c) e (d) mostram a região entre -25 e 25 kOe das curvas apresentadas no painel (a).

A Figura 4.9 mostra a dependência do campo de EB , H_{EB} , e do campo coercivo, H_C , com a concentração do dopante (x). Os valores de H_{EB} e H_C foram estimados usando as equações 2.28 e 2.29, respectivamente, as quais levam em consideração os valores dos campos coercivos nos ramos ascendentes e descendentes extraídos dos ciclos de histerese exibidos na Figura 4.8. Observa-se claramente a partir desse resultado que o sinal de H_{EB} apresenta uma forte dependência com a concentração do dopante. O EB positivo é observado no mesmo intervalo de concentrações (isto é, $0,15 \leq x \leq 0,60$), no qual aparece a magnetização reversa. Este

comportamento nos dá um indicativo de que os mecanismos de origem de ambos os fenômenos podem estar correlacionados.

É importante ressaltar que o efeito de *exchange bias* em sistemas *single-phase*, tal qual as ortocromitas, é diferente do observado para a maioria dos materiais encontrados na literatura, isto é, filmes finos e sistemas *core-shell*, onde o acoplamento interfacial entre fases FM e AFM espacialmente distintas com diferentes temperaturas de ordenamento (geralmente, $T_C > T_N$) é um elemento essencial para produzir o efeito de *EB*. Nas ortocromitas, a T_C é pelo menos igual a T_N , uma vez que são os íons Cr^{3+} acoplados via interação Dzyaloshinsky-Moriya no estado antiferromagnético que dão origem à componente ferromagnética fraca nesses sistemas. Nesse caso, o campo interno efetivo produzido por essa componente ferromagnética pode induzir um estado magnético polarizado na sub-rede do íon terra rara, paralelo ou antiparalelo à sub-rede do Cr^{3+} , dependendo do terra rara envolvido, de modo que a interação entre as duas sub-redes (terras raras e cromo) pode resultar em efeitos de *EB*. O fato de não ter sido observado, até onde sabemos, efeitos de *EB* em compostos ortocromitas massivos, no qual o elemento terra rara é um íon não magnético (Y, La, Lu) é um forte indicativo de que a interação $3d-4f$ desempenha um papel importante no surgimento desse efeito.

Apesar do mecanismo de origem do efeito de *EB* nas ortocromitas ser diferente dos sistemas clássicos citados, o tipo de acoplamento de troca (FM ou AFM) entre as sub-redes magnéticas dos íons TR^{3+} e Cr^{3+} nas ortocromitas pode ser avaliado de forma semelhante ao tradicional acoplamento de troca interfacial. Nesse contexto, nós acreditamos que o *EB* positivo observado nas amostras no intervalo entre $0,15 \leq x \leq 0,60$ pode estar associado ao acoplamento antiferromagnético entre as sub-redes magnéticas dos íons Nd^{3+} e Cr^{3+} , o que é consistente com o decréscimo da magnetização observado abaixo da T_N nas curvas de M vs T apresentadas na Figura 4.5. Além disso, nós sugerimos que nesse intervalo de concentração o *EB* é positivo porque a magnetização da sub-rede do Nd^{3+} é maior que a sub-rede do Cr^{3+} abaixo da T_{comp} . Isso nos leva a sugerir que o sinal do *EB* (positivo ou negativo) em compostos ortocromitas *single-phase* depende não só do tipo de acoplamento magnético, mas também do valor absoluto da magnetização entre as sub-redes envolvidas. Ainda no detalhe da Figura 4.9, verifica-se o aumento da coercividade com o aumento da concentração de Pr^{3+} . Acreditamos que as flutuações tanto nos valores de H_C quanto de H_{EB} podem estar associadas a efeitos de desordens, tais como uma ampla distribuição de tamanho dos grãos e distorções estruturais.

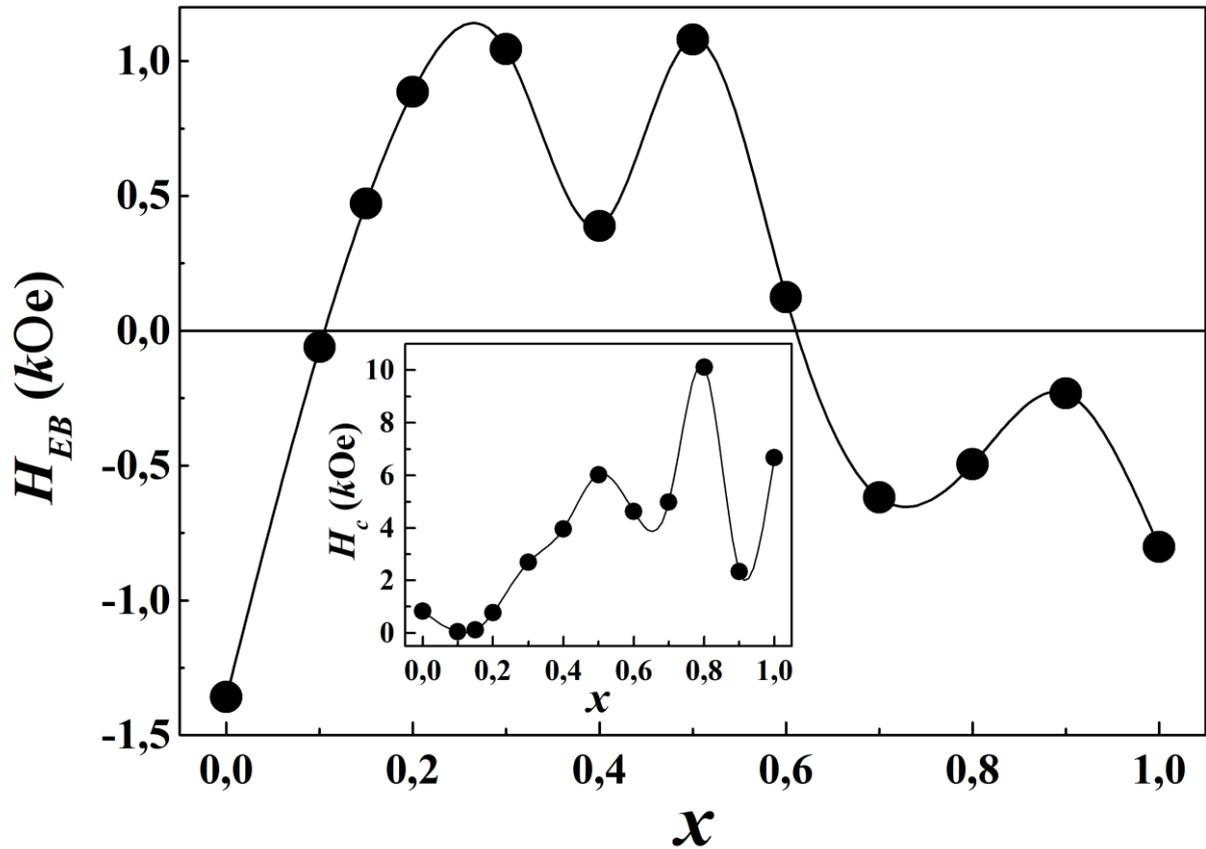


Figura 4.9: Campo de exchange bias em função da concentração x em $T = 100$ K. O detalhe da figura mostra a dependência do campo coercivo com a concentração x .

A fim de confirmar e explorar um pouco mais o efeito EB nesse sistema foram realizadas medidas de M vs H em $T = 100$ K para a amostra $x = 0,50$ na ausência (protocolo ZFC do tipo p : $0 \rightarrow 70 \text{ kOe} \rightarrow -70 \text{ kOe} \rightarrow 70 \text{ kOe}$) e na presença de um campo magnético de resfriamento de $H_{FC} = -70 \text{ kOe}$. Os resultados são mostrados na Figura 4.10⁹. De fato, observa-se que o ciclo de histerese desloca para o mesmo sentido do campo magnético de resfriamento aplicado, confirmando o EB positivo. O valor do H_{EB} para $H_{FC} = -70 \text{ kOe}$ é aproximadamente igual ao valor obtido para $H_{FC} = 70 \text{ kOe}$. Verifica-se ainda um deslocamento do ciclo de histerese ao resfriar a amostra a campo nulo, indicando a presença de EB espontâneo (*spontaneous exchange bias* - SEB). Neste caso, a magnitude do campo de SEB foi de aproximadamente -325 Oe , ou seja, a ocorrência do EB espontâneo ainda é acompanhada por uma mudança de sinal em relação ao efeito de EB convencional.

⁹ Para efeito de comparação também é exibida a curva de M vs H realizada em $T = 100$ K com um H_{FC} de 70 kOe .

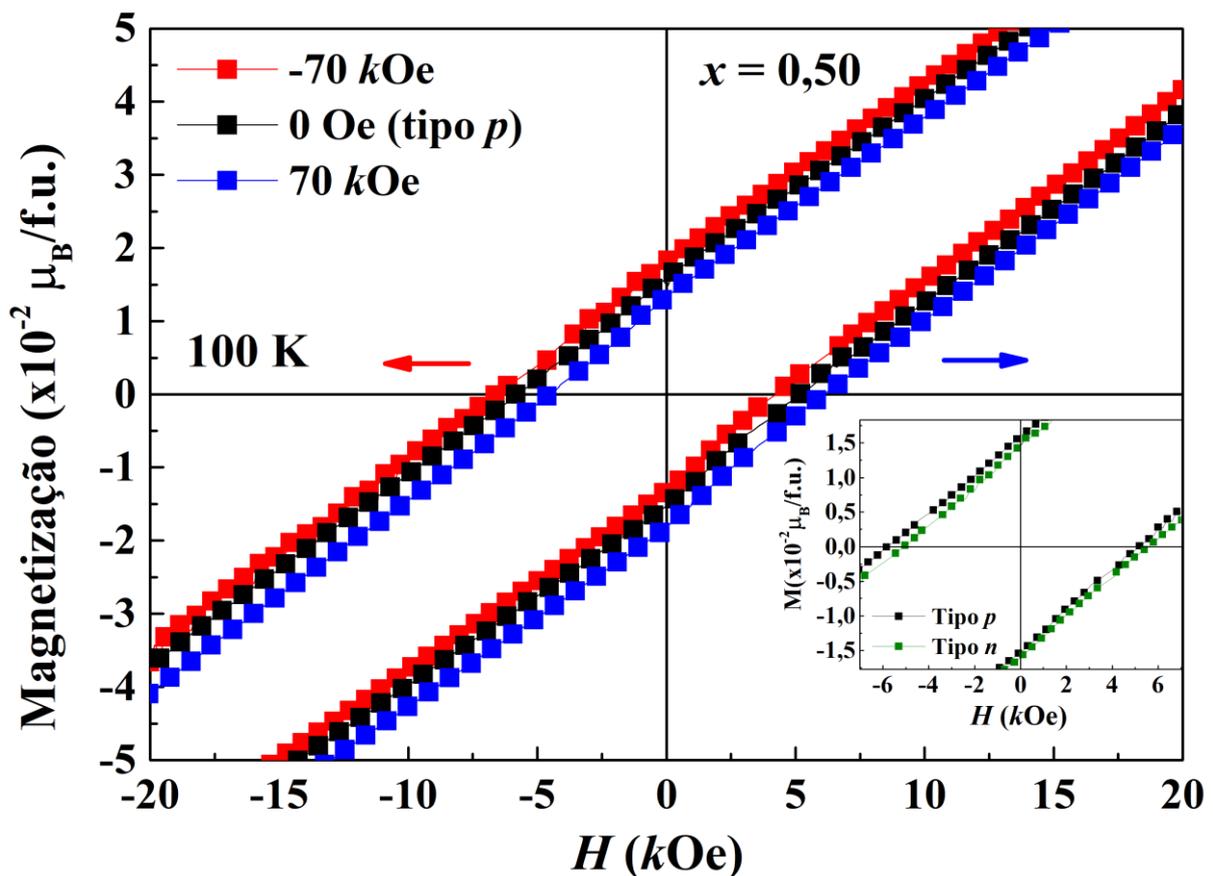


Figura 4.10: Medidas de magnetização em função do campo realizadas em $T = 100$ K no modo ZFC (tipo p) e FC com um campo magnético de -70 kOe e 70 kOe para a amostra $x = 0,50$. O detalhe da figura mostra as curvas ZFC do tipo p e n para efeito de comparação.

Para confirmar a natureza intrínseca do efeito de EB também foi realizada uma medida de M vs H para a amostra $x = 0,50$ usando o protocolo ZFC do tipo n (ciclo do campo de $0 \rightarrow -70$ kOe $\rightarrow 70$ kOe $\rightarrow -70$ kOe). O resultado é exposto no detalhe da Figura 4.10. A curva do tipo n desloca para o eixo de campo magnético positivo e exibe uma imagem simétrica da curva da M vs H do tipo p , descartando a possibilidade de que o efeito de EB possa estar associado à remanência do magneto ou à magnetização remanente da amostra. Nos casos de remanência do magneto, o deslocamento do ciclo de histerese é independente da direção do campo magnético aplicado no processo inicial de magnetização. O fato do campo de *exchange bias* espontâneo (H_{SEB}) apresentar o sinal oposto ao EB convencional é um indicativo de que o campo magnético de resfriamento desempenha um papel importante na determinação do acoplamento de troca antiferromagnético entre as sub-redes dos íons TR^{3+} e do Cr^{3+} .

O *exchange bias* espontâneo tem sido reportado em diferentes sistemas, tais como nanocompósitos de $BiFeO_3$ - $Bi_2Fe_4O_9$ [166], sistemas de ligas Mn_2PtGa [167], Ni - Mn - In [130] e perovskitas duplas $La_{1,5}Ca_{0,5}CoIrO_6$ [131]. Apesar dos mecanismos microscópicos do SEB

nesses materiais ainda ser uma questão em debate na literatura, uma característica comum entre eles é a coexistência de uma fase *spin glass* com outras fases magnéticas. Mais recentemente, o efeito de EB espontâneo também tem sido observado em alguns compostos ortocromitas, tais como $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CrO}_3$ [168] e $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_3$ [169]. A origem desse efeito nestes compostos tem sido explicada por meio do acoplamento de troca entre o momento magnético do íon terra rara e o momento magnético do íon Cr^{3+} .

A fim de avaliar o papel do valor absoluto da magnetização das sub-redes nos valores de H_{EB} foram realizadas medidas de magnetização em função do campo magnético nos modos ZFC e FC em diferentes temperaturas para as amostras $x = 0,20$ e $0,50$. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.11. Na mesma figura também são exibidos os valores de H_{EB} obtidos em cada uma das situações. Ambas as amostras exibem tanto o campo de EB espontâneo (H_{SEB}) quanto o campo de EB convencional (H_{CEB}) com forte dependência com a temperatura. A amostra $x = 0,20$ apresenta uma mudança de sinal do H_{SEB} de um valor negativo para positivo em $T = 200$ K, enquanto que o sinal do H_{SEB} para a amostra $x = 0,50$ permanece o mesmo em todo o intervalo de temperatura. De modo semelhante, a amostra $x = 0,20$ também apresenta uma mudança de sinal do H_{CEB} um pouco acima da T_{comp} , neste caso de um valor positivo para negativo, diferentemente da amostra $x = 0,50$ na qual o sinal do H_{CEB} permanece o mesmo até a temperatura de bloqueio, $T_B \approx 225$ K (temperatura na qual o efeito de *exchange bias* desaparece). A T_B neste caso é bem próxima da $T_N = 236$ K, ressaltando o papel da componente ferromagnética da sub-rede dos íons Cr^{3+} para o surgimento do EB. A mudança nos valores de H_{EB} indica a sua dependência com as intensidades relativas à magnetização das sub-redes dos íons Cr^{3+} e Nd^{3+} . Outro ponto observado nesses resultados é que o valor do campo coercivo tanto da amostra $x = 0,20$ quanto $x = 0,50$ (ver detalhes das Figura 4.11 (f) e (g)) apresenta uma forte dependência com a temperatura.

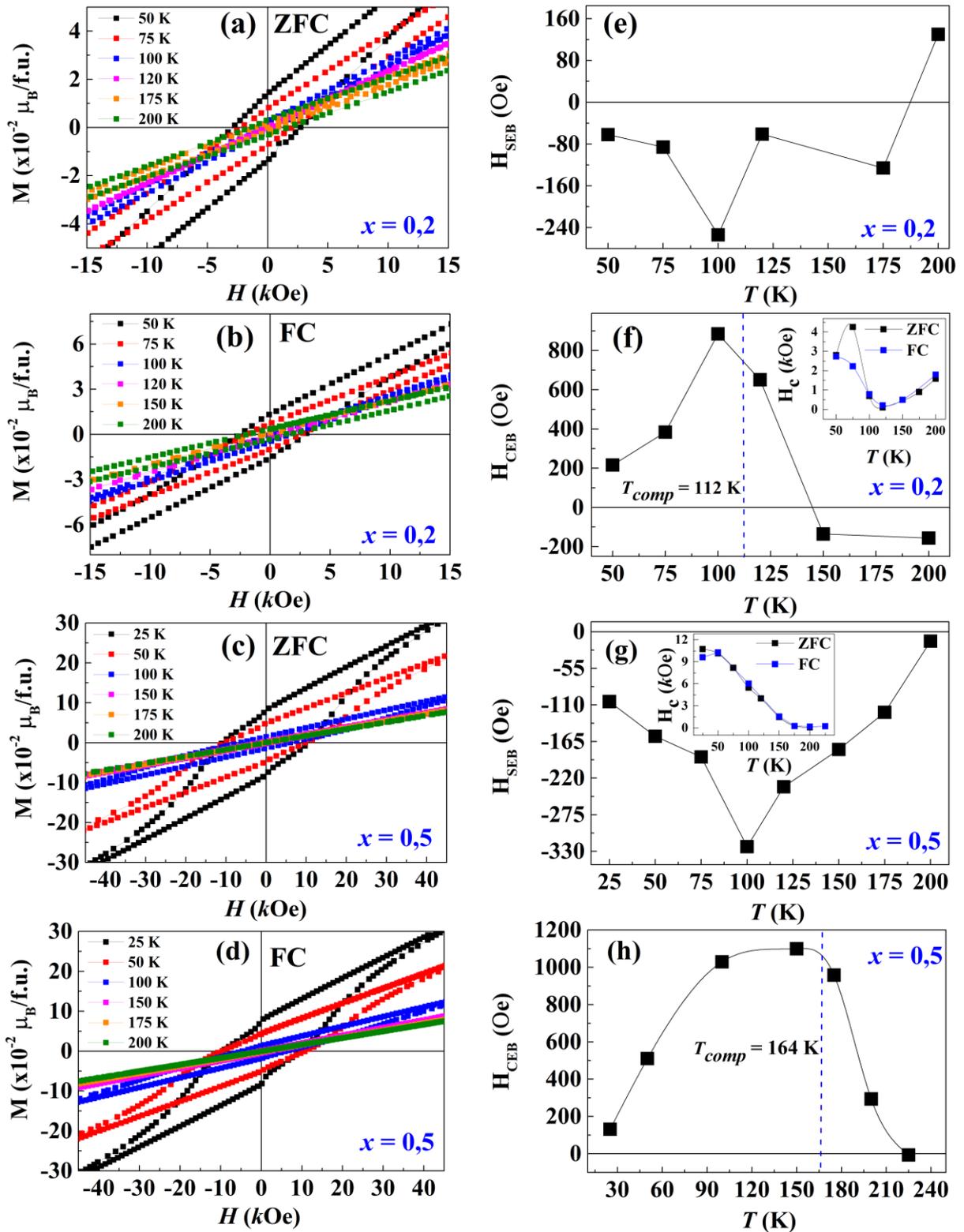


Figura 4.11: Medidas de M vs H nos modos ZFC e FC ($H_{FC} = 70$ kOe) em diferentes temperaturas e os respectivos campos de *exchange bias* espontâneo (H_{SEB}) e convencional (H_{CEB}) em função da temperatura para as amostras $x = 0,20$ e $0,50$.

Diante do exposto até aqui, uma outra questão interessante a ser investigada nesse sistema é a dependência do campo de H_{CEB} com o campo magnético de resfriamento (H_{FC}). A Figura 4.12 mostra as medidas de M vs H realizadas em $T = 100$ K sob a aplicação de diferentes campos magnéticos durante o resfriamento das amostras, bem como os respectivos valores dos campos de *exchange bias* e campos coercivos para as amostras $x = 0,20$ e $0,50$.

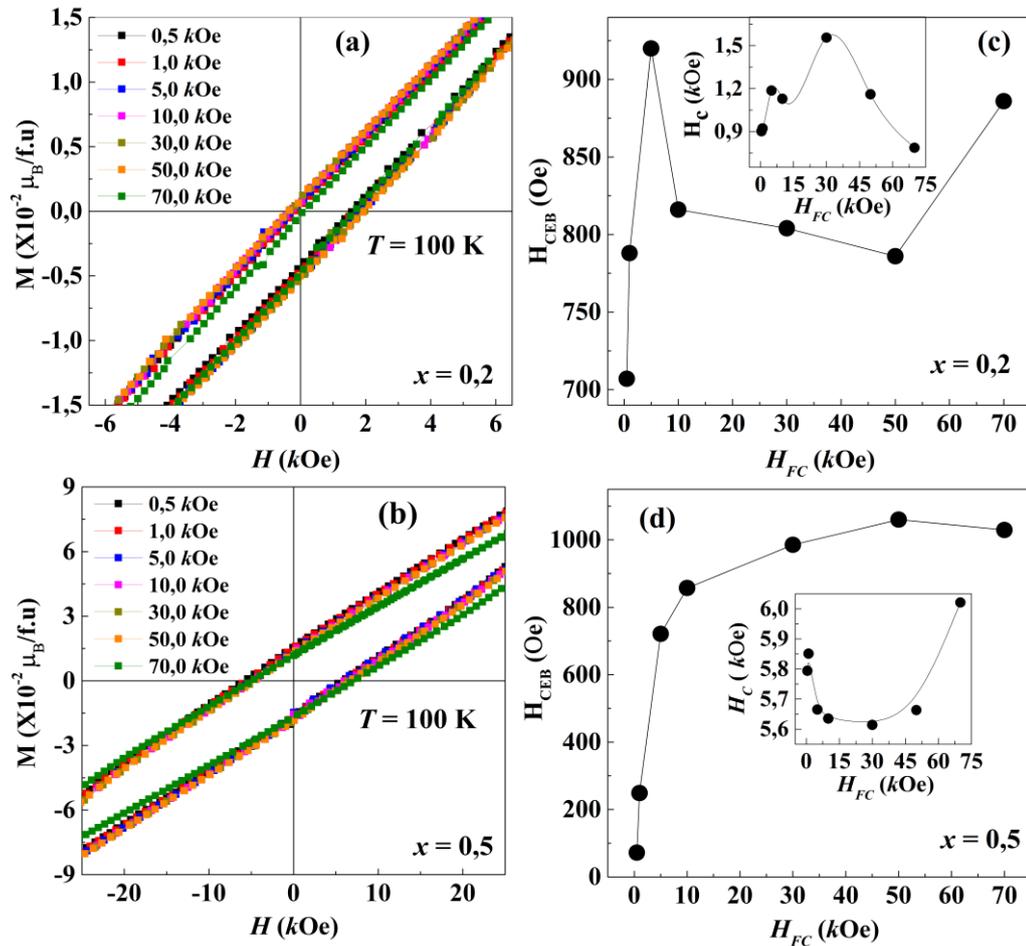


Figura 4.12: (a) e (b) Medidas de magnetização em função do campo magnético para as amostras $x = 0,20$ e $0,50$ realizadas em $T = 100$ K aplicando diferentes campos magnéticos durante o resfriamento da amostra. Os painéis (c) e (d) mostram a dependência do H_{CEB} e do H_C (ver detalhe da figura) com o campo magnético de resfriamento H_{FC} para ambas as amostras.

Estes resultados mostram que os valores de H_{CEB} e do H_C variam fortemente com o campo magnético de resfriamento em ambas as amostras. Para $H_{FC} < 5$ kOe, as amostras apresentam um comportamento semelhante, o valor do H_{CEB} aumenta sistematicamente com o aumento do H_{FC} . Diferentemente da amostra $x = 0,20$, o H_{CEB} da amostra $x = 0,50$ atinge um valor máximo em $H_{FC} = 30$ kOe e torna-se praticamente constante para H_{FC} mais altos. Verifica-se ainda para ambas as amostras que o H_{CEB} é sempre positivo independentemente do valor de

H_{FC} aplicado. Na temperatura à qual foi realizada a M_{vsH} ($T = 100$ K), a magnetização da sub-rede do Nd^{3+} é maior que a magnetização da sub-rede do Cr^{3+} , conforme mostrado na Figura 4.5. Logo, é esperado que não ocorra uma mudança de sinal do campo de *exchange bias* com o campo de resfriamento.

De forma preliminar, podemos concluir que as amostras $Nd_{1-x}Pr_xCrO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) foram sintetizadas com sucesso usando o método de co-precipitação. Análises por meio da técnica de difração de raios X mostram que todas as amostras foram obtidas com fase única. Com base em resultados reportados na literatura e nos resultados apresentados aqui fica claro que a estrutura magnética do tipo Γ_2 leva o sistema a apresentar o efeito de *exchange bias*. O campo magnético interno produzido pela sub-rede dos íons Cr^{3+} acopla antiferromagneticamente a componente ferromagnética do Cr^{3+} a sub-rede do Nd^{3+} . A dopagem com Pr^{3+} faz surgir uma magnetização negativa para as amostras entre $0,15 \leq x \leq 0,60$, onde a reorientação de *spin* parece ser completamente suprimida. A dependência da T_{comp} com a concentração de praseodímio deve estar ligada ao fato de que o íon Pr^{3+} não é polarizado pelo campo interno da sub-rede dos íons Cr^{3+} . Neste cenário, a dopagem com Pr desempenha um papel crucial na determinação da magnetização total das sub-redes das terras raras. Além disso, o campo de *exchange bias* é sensível à magnetização reversa e pode ser ajustado pela dopagem com praseodímio.

Dando continuidade às investigações das propriedades magnéticas do sistema de $Nd_{1-x}Pr_xCrO_3$, a seguir será apresentado um estudo sobre a influência do tamanho das partículas nas propriedades da amostra $Nd_{0,5}Pr_{0,5}CrO_3$. Essa amostra foi calcinada em 700, 800, 900 e 1000 °C por 6 horas para a realização desse estudo. Neste trabalho de tese também foi realizado um estudo sobre as propriedades estruturais e magnéticas do sistema de $Nd_{1-x}Pr_xCrO_3$ calcinado em 1000 °C. Os principais resultados são apresentados no Apêndice B.

4.2 EFEITOS DE TAMANHO NO CAMPO DE EXCHANGE BIAS

É bem estabelecido na literatura que o tamanho finito das partículas pode desempenhar um papel crucial no surgimento de alguns fenômenos físicos [170,171]. No caso particular dos materiais magnéticos, por exemplo, é possível obter partículas com monodomínios magnéticos abaixo de um certo tamanho crítico (geralmente, poucos nanômetros). As propriedades magnéticas neste caso são diferentes daquelas que caracterizam o material na sua forma massiva (*bulk*) [79,172,173].

Curiosamente, apesar dos materiais antiferromagnéticos massivos não apresentarem magnetização líquida abaixo da T_N , partículas finas antiferromagnéticas podem apresentar uma magnetização líquida proveniente de *spins* não compensados nas duas sub-redes magnéticas [122,174,175]. Alguns trabalhos encontrados na literatura têm argumentado que o acoplamento magnético entre o núcleo e os *spins* da superfície da partícula de tamanho finito pode dar origem a diferentes comportamentos magnéticos, entre eles o fenômeno de *exchange bias* [123,176–180]. O estado desordenado na superfície das partículas tem origem na redução do número de coordenação dos íons e na existência de uma quebra de ligações de troca, criando *spins* superficiais não compensados. Resultados experimentais e teóricos têm mostrado que o efeito de desordem aumenta a anisotropia efetiva comparado a seu valor na forma massiva devido à anisotropia de superfície [181].

Wu e colaboradores [182] mostraram que a magnetização de nanobastões de ErMn_2O_5 aumenta com o seu comprimento e atinge um valor máximo com 175 nm. Eles associaram esse comportamento à competição entre a tensão superficial e os *spins* não compensados na superfície. Em óxidos perovskitas, Castillo e colaboradores [183] reportaram que o aumento da magnetização observado em nanopartículas multiferróicas de BiFeO_3 comparada ao seu valor na forma massiva é principalmente devido aos *spins* não compensados na superfície dessas nanopartículas. Liu e colaboradores [184] reportaram que o tamanho das nanopartículas em perovskitas duplas $\text{La}_{1,6}\text{Sr}_{0,4}\text{NiMnO}_6$ é um fator determinante para o surgimento da transição *spin-glass* e também influencia no valor da magnetização de saturação e no campo de *EB*. A dependência do campo de *EB* com o tamanho das partículas também tem sido reportada em outros sistemas perovskitas, tais como as manganitas e ortoferritas [123,185]. Recentemente, Yin e colaboradores [186] têm mostrado que o tamanho das partículas afeta consideravelmente o valor de H_{EB} , bem como as demais propriedades magnéticas e magnetocalóricas do composto ortocromita HoCrO_3 . Yang e colaboradores [187] também reportaram que a temperatura de compensação e os campos de *exchange bias* espontâneo e convencional para o composto $\text{YCr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ são dependentes do tamanho da partícula.

Diante do exposto, o efeito do tamanho das partículas nas propriedades magnéticas de compostos ortocromitas torna-se uma interessante questão a ser investigada. Até onde sabemos, os efeitos de tamanho nas propriedades magnéticas do composto NdCrO_3 dopado com Pr e Dy ainda não foram explorados. Neste cenário, nas subseções 4.2.1 e 4.2.2 são apresentados estudos sobre a influência do tamanho das partículas nos sistemas $\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{CrO}_3$ e $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0,05$ e $0,20$) no campo de *EB* e outras propriedades magnéticas. Inicialmente, são apresentados os resultados de difração de raios X (DRX), espectroscopia por energia

dispersiva de raios X (EDS), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e em seguida os resultados de magnetização em função da temperatura (M_{vsT}) e do campo magnético (M_{vsH}).

4.2.1 $Nd_{0,50}Pr_{0,50}CrO_3$ calcinado em diferentes temperaturas

A Figura 4.13 mostra os padrões de DRX medidos à temperatura ambiente para o sistema de amostras $Nd_{0,5}Pr_{0,5}CrO_3$ calcinadas em 700, 800, 900 e 1000 °C por 6 horas. As linhas sólidas em vermelho representam os padrões calculados via refinamento Rietveld. As linhas sólidas em azul representam a diferença entre os dados experimentais e calculados. As barras verticais indicam as posições dos picos de Bragg extraídas da literatura, ICDS – 84995 contendo todas as informações cristalográficas usadas no refinamento. A diferença entre os padrões de DRX experimentais e calculados, bem como os valores dos parâmetros de confiança (ver Tabela 4.5) obtidos no refinamento exibem resultados satisfatórios, indicando a boa qualidade dos padrões de DRX simulados. Todas as amostras apresentam fase única com simetria ortorrômbica e grupo espacial $Pnma$ independentemente da temperatura de calcinação.

Na Tabela 4.5 são apresentadas algumas informações estruturais obtidas a partir do refinamento, tais como: parâmetros de rede, volume da cela unitária e o tamanho médio das partículas (D). Este último foi estimado usando a equação de Scherrer (3.11) a partir dos valores da largura à meia altura dos picos de difração extraídos do refinamento. Dentre os dados estruturais obtidos, apenas o tamanho das partículas mostrou-se dependente da temperatura de calcinação. Os tamanhos médios das partículas variaram entre 47 e 123 nm. Essas mudanças de tamanho podem ser observadas em detalhes na Figura 4.13 (b). Esta figura exhibe os padrões de DRX apresentados na Figura 4.13 (a) de forma ampliada no intervalo angular 2θ de 32 a 34°, destacando o pico de DRX mais intenso referente a família de planos $\{121\}$. A partir deste resultado, observa-se claramente um estreitamento na largura dos picos de DRX com o aumento da temperatura de calcinação, tornando a separação da contribuição dos planos (200) e (210) mais evidente, característico de partículas com tamanhos maiores.

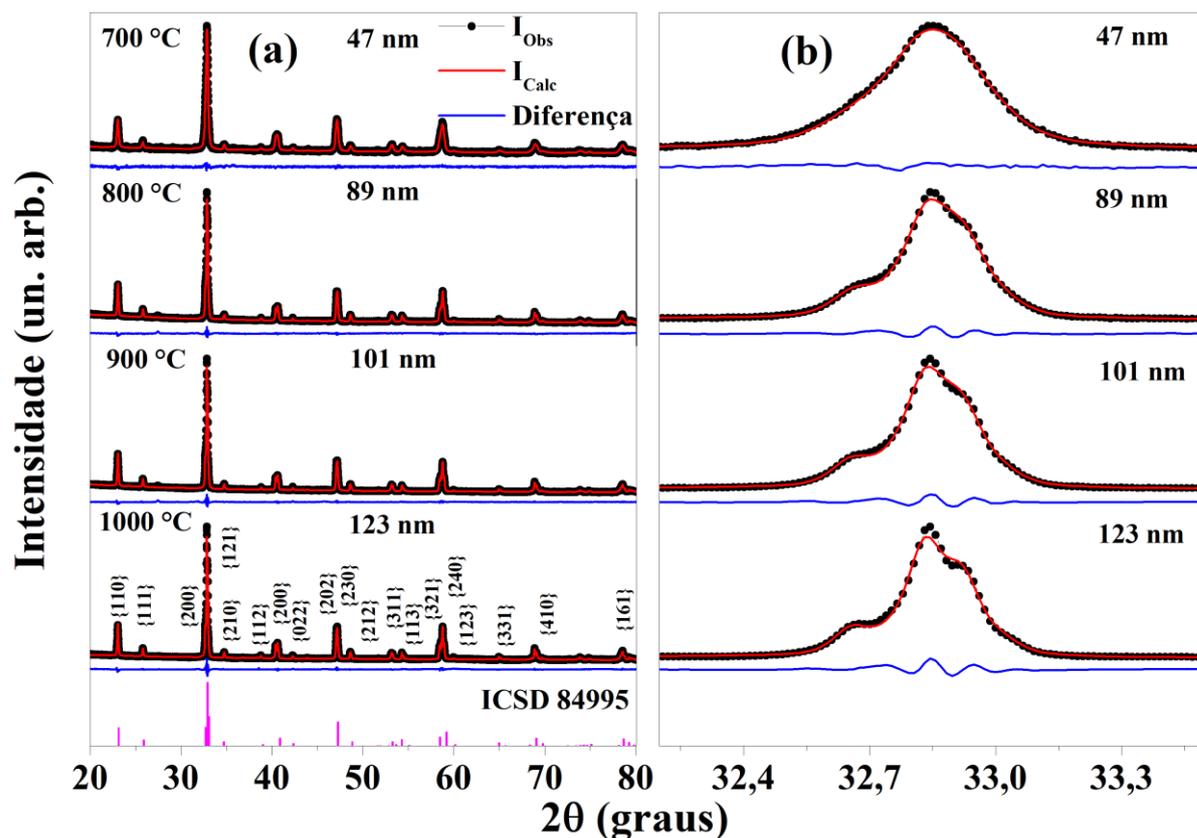


Figura 4.13: (a) Padrões de DRX medidos à temperatura ambiente para as amostras $\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{CrO}_3$ calcinadas em 700, 800, 900 e 1000 °C/6h. As linhas sólidas em vermelho representam o ajuste obtido do refinamento Rietveld e as linhas sólidas em azul representam a diferença entre os padrões experimentais e calculados. As barras verticais indicam as posições dos picos de Bragg (ICSD - 84995). (b) Ampliação dos padrões de DRX no intervalo $32,2^\circ \leq 2\theta \leq 34,5^\circ$ destacando o pico de DRX mais intenso pertencente à família de planos {112}.

Tabela 4.5: Informações estruturais extraídas a partir do refinamento Rietveld para a amostra $\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{CrO}_3$ calcinadas em diferentes temperaturas.

Temp. de calcinação	Parâmetros de rede (Å)			Volume (Å ³)	<i>D</i> (nm)	<i>R_p</i> (%)	<i>R_{wp}</i> (%)	<i>S</i>
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>					
700 °C	5,4797(3)	7,7013(3)	5,4367(2)	229,44	47(3)	2,34	2,94	1,00
800 °C	5,4803(1)	7,7024(1)	5,4355(1)	229,45	89(1)	1,41	1,88	1,95
900 °C	5,4806(1)	7,7028(1)	5,4359(1)	229,49	101(3)	1,21	1,72	1,83
1000 °C	5,4810(1)	7,7033(1)	5,4360(1)	229,52	123(3)	1,79	2,32	2,73

A Figura 4.14 mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para todas as amostras com a finalidade de observar a morfologia e verificar as mudanças no tamanho das partículas já constatadas por difração de raios X. Todas as amostras contêm

bastante aglomerados de partículas (efeito de coalescência) com morfologia não muito bem definida. As imagens também mostram um aumento no tamanho do grão com o aumento da temperatura de calcinação. O tamanho médio dos grãos varia entre 50 e 800 nm a depender da temperatura de calcinação. A amostra calcinada em mais baixa temperatura (ver Figura 4.14 (a)) apresenta algumas partículas isoladas com tamanhos médios próximos ao estimados por difração de raios X. Em contrapartida, o tamanho dos grãos para as amostras calcinadas em mais alta temperatura são bem diferentes daqueles estimados pelos dados de DRX, mesmo considerando os grãos menores. Um comportamento similar também foi observado em outros sistemas perovskitas nanoestruturados [188]. Nós acreditamos que as diferenças nos tamanhos dos grãos podem ser atribuídas ao modo experimental como eles são determinados. Nos dados de DRX, como dito anteriormente, os tamanhos dos cristalitos são determinados a partir da largura à meia altura dos picos de difração. Já as imagens de MEV mostram grãos que podem ser formados por um conjunto de cristalitos, o que pode justificar as discrepâncias de tamanhos estimados pelas duas técnicas.

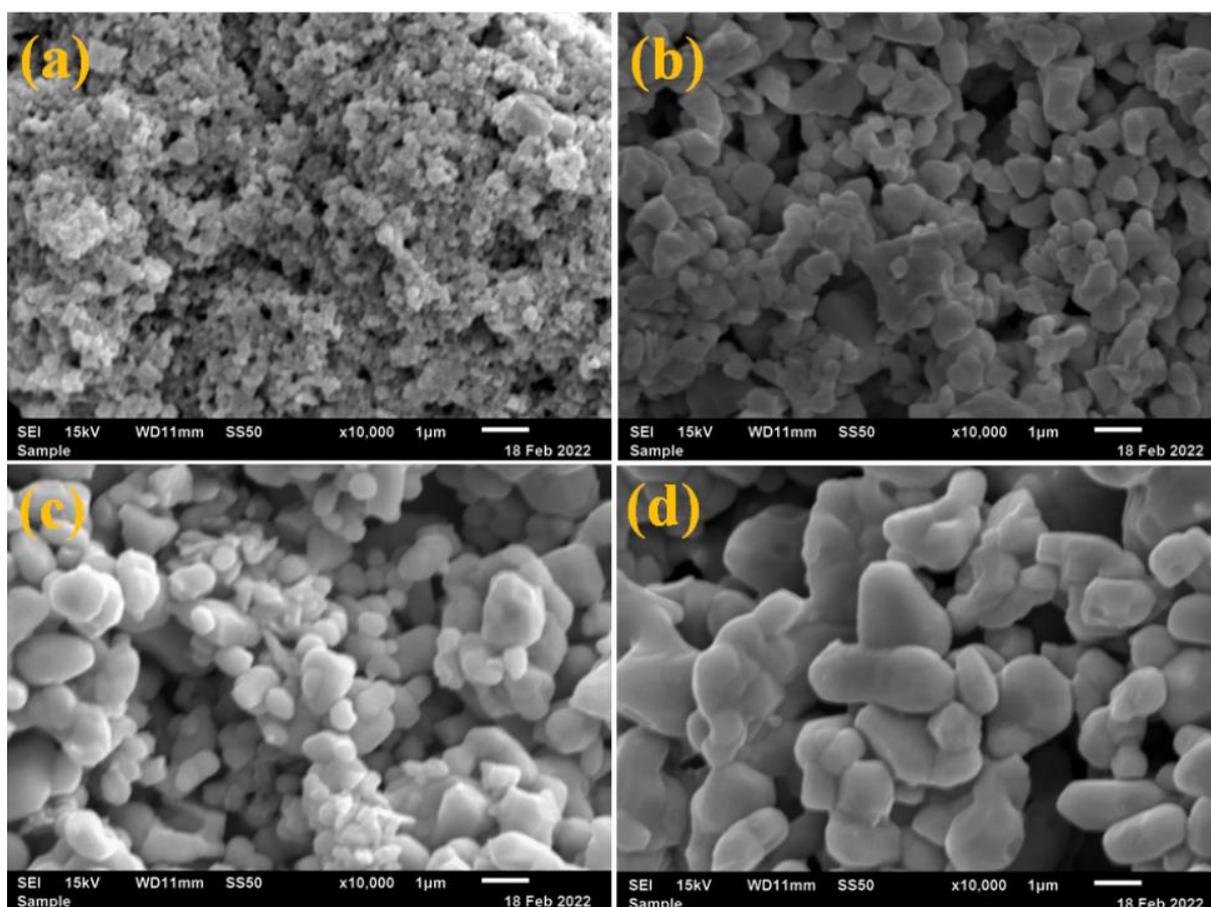


Figura 4.14: Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para a amostra $\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{CrO}_3$ calcinada em: (a) 700 °C, (b) 800 °C, (c) 900 °C e (d) 1000 °C.

A Figura 4.15 mostra as curvas de magnetização em função da temperatura medidas no modo FCC com um campo magnético de $H = 1\text{ kOe}$ para todas as amostras. Os detalhes da figura (a) e (b) exibem a derivada da magnetização em função temperatura e uma ampliação das curvas de magnetização exibidas no painel principal na região entre $160 \leq T \leq 245\text{ K}$. Os resultados mostram que todas as amostras exibem MR, independentemente do tratamento térmico realizado. Como já discutido na seção anterior, nós acreditamos que a magnetização reversa nesse sistema origina-se principalmente de uma forte competição entre a componente ferromagnética dos íons Cr^{3+} e os momentos magnéticos dos íons Nd^{3+} polarizados pelo campo interno produzido pela sub-rede do Cr^{3+} . Os resultados apresentados nos detalhes da Figura 4.15 ainda mostram alterações nos valores da T_N de 232 para 228 K e na T_{comp} de 167 para 183 K com o aumento da temperatura de calcinação de 700 para 800 °C. Para tratamentos térmicos acima desta temperatura, a T_N e a T_{comp} permanecem praticamente inalteradas. Abaixo da T_{comp} , nota-se também um aumento no valor absoluto da magnetização até 10 K com o aumento da temperatura de calcinação das amostras. A variação na temperatura de compensação e no valor absoluto da magnetização em função do tratamento térmico sugerem que o tamanho da partícula exerce um papel importante no fenômeno da magnetização reversa, como discutido na seção 2.2.

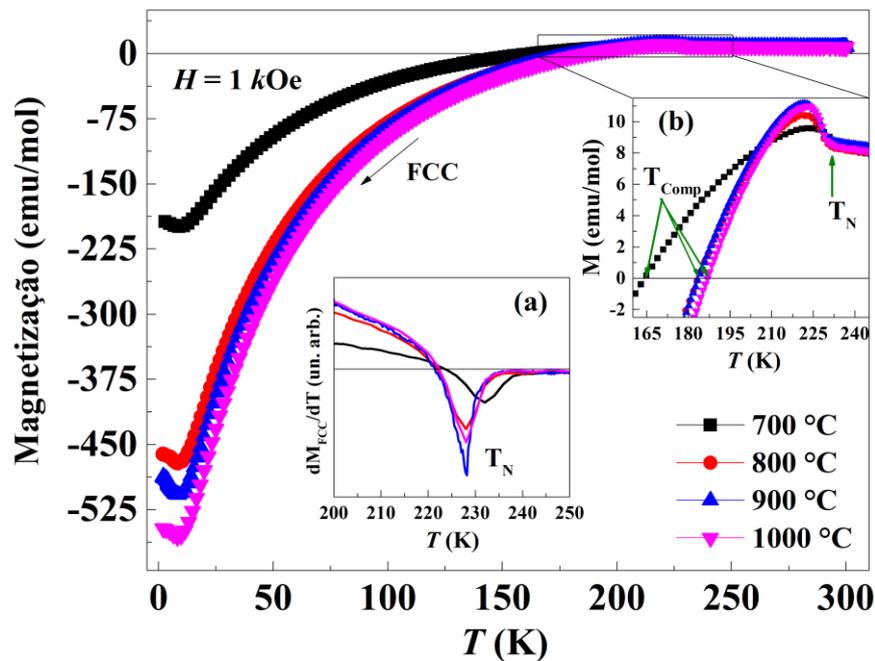


Figura 4.15: Medidas de magnetização em função da temperatura realizadas no modo FCC com um campo magnético aplicado de $H = 1\text{ kOe}$ para a amostra $\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{CrO}_3$ calcinada em 700, 800, 900 e 1000 °C. Os detalhes da figura mostram: (a) a derivada da magnetização em função da temperatura e (b) ampliações das curvas de magnetização apresentadas no painel principal na região entre $160 \leq T \leq 245\text{ K}$.

As Figura 4.16 (a) e (b) mostram o comportamento da susceptibilidade magnética em função da temperatura medidas no modo FCC com diferentes campos magnéticos aplicados para as amostras calcinadas em 700 e 1000 °C, as quais apresentam as menores e as maiores partículas, respectivamente. As Figura 4.16 (c) e (d) mostram a evolução da T_{comp} com o campo magnético de resfriamento extraídas das curvas exibidas em (a) e (b).

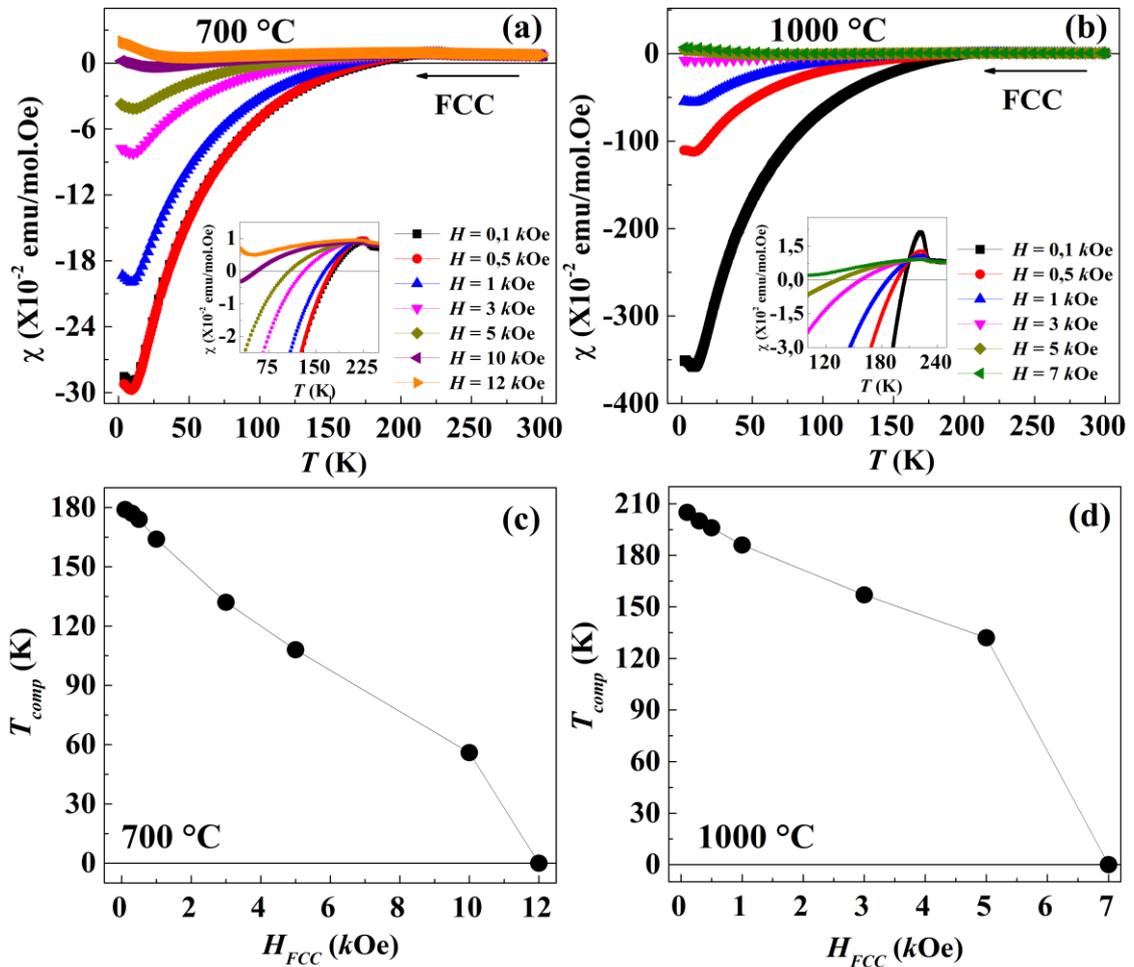


Figura 4.16: Medidas de magnetização em função da temperatura no modo FCC com diferentes campos magnéticos aplicados para a amostra $\text{Nd}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{CrO}_3$ calcinada em: (a) 700 °C e (b) 1000 °C. Os painéis (c) e (d) mostram dependência da T_{comp} com o campo magnético de resfriamento para ambas as amostras.

A amostra calcinada em 700 °C exibe uma susceptibilidade magnética negativa para campos magnéticos aplicados de até 10 kOe, enquanto que a amostra calcinada em 1000 °C exibe este comportamento apenas para campos magnéticos de até 5 kOe. Observa-se também que o aumento na intensidade do campo magnético modifica de forma sistemática a T_{comp} em ambas as amostras. Uma susceptibilidade magnética positiva é alcançada em todo intervalo de temperatura quando é aplicado um campo magnético de 12 e 7 kOe para a amostra calcinada em 700 e 1000 °C, respectivamente. Como já discutido na seção anterior, este comportamento

pode estar relacionado a uma forte competição entre a energia de Zeeman e a energia de troca entre os momentos magnéticos dos íons terras raras e o Cr^{3+} . O fato da amostra calcinada em $700\text{ }^\circ\text{C}$ ainda apresentar uma susceptibilidade magnética negativa para campos magnéticos mais altos que a amostra calcinada em $1000\text{ }^\circ\text{C}$ reforça a ideia de que o tamanho da partícula de fato tem uma forte influência sobre a fenômeno da MR.

A Figura 4.17 mostra as medidas de magnetização em função do campo magnético realizadas em $T = 100\text{ K}$ sob a aplicação de um campo magnético de resfriamento de 70 kOe para todas as amostras. Os painéis principais da figura exibem ampliações das curvas na região entre -25 e 25 kOe , enquanto que os detalhes da figura exibem os ciclos de histerese completos. Todas as amostras apresentam uma pequena contribuição ferromagnética (presença de coercividade e remanência) na região de baixo campo e uma contribuição linear na região de alto campo que podem ser atribuídas ao ordenamento antiferromagnético *canted* da sub-rede dos íons Cr^{3+} . Além disso, todas as amostras exibem um deslocamento horizontal da curva de histerese na mesma direção do campo magnético de resfriamento, indicando a presença do efeito de exchange bias positivo.

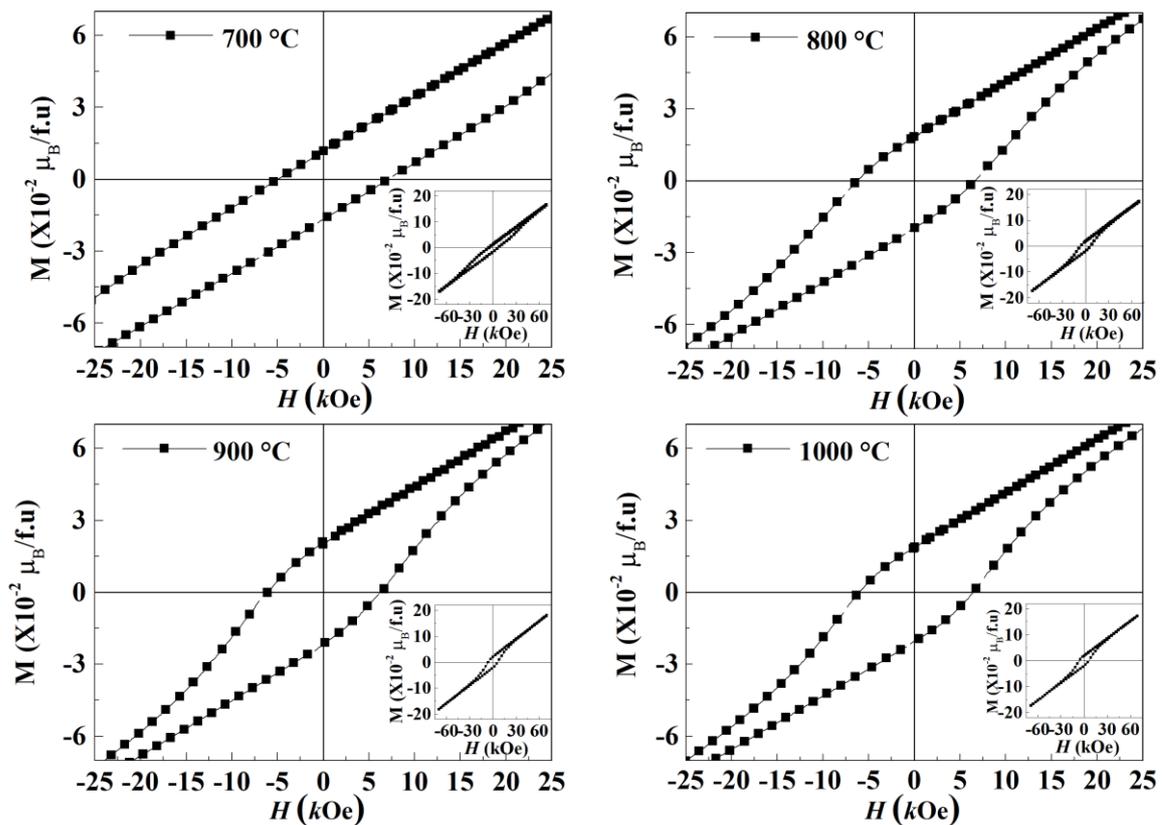


Figura 4.17: Medidas de magnetização em função do campo magnético realizadas em $T=100\text{ K}$ no modo FC com um campo magnético de resfriamento de 70 kOe para as amostras $\text{Nd}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{CrO}_3$ calcinadas em: (a) $700\text{ }^\circ\text{C}$, (b) $800\text{ }^\circ\text{C}$, (c) $900\text{ }^\circ\text{C}$ e (d) $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Para melhor visualização é apresentado na Figura 4.18 o comportamento do H_{EB} e do H_C em função do tamanho da partícula extraídos das curvas exibidas na Figura 4.17. A partir desses resultados é possível ver que tanto o H_{EB} quanto o H_C são afetados pelo tamanho das partículas. Como já discutido anteriormente, diversos trabalhos na literatura têm argumentado que o tamanho da partícula desempenha um papel importante na determinação da magnitude do H_{EB} . Esses trabalhos mostram que a redução do tamanho da partícula contribui para o surgimento e crescimento de estados magnéticos como *spin/clusters glass* na superfície da partícula, que favorece o surgimento do efeito de EB em alguns sistemas, bem como modifica sua intensidade [123,185]. De modo semelhante, outros trabalhos têm mostrado que em sistemas de bicamadas FM-AFM a intensidade do H_{EB} é fortemente dependente da espessura da camada AFM [189–192]. Assim, nós acreditamos que a mudança na intensidade do H_{EB} em nosso sistema pode ser explicada com base nas interações magnéticas entre o núcleo antiferromagnético e os *spins* não compensados na superfície da partícula, seguindo o modelo de *core-shell* discutido na seção 2.13. Uma mudança na fração de *clusters* ferromagnéticos localizados na superfície da partícula e dos *spins* antiferromagnéticos do núcleo pode estar relacionada ao aumento da magnitude do H_{EB} . A fim de confirmar tal ideia será apresentado na próxima subseção um estudo semelhante para compostos ortocromitas dopados com Dy, onde o efeito de EB negativo tem sido observado [71,193].

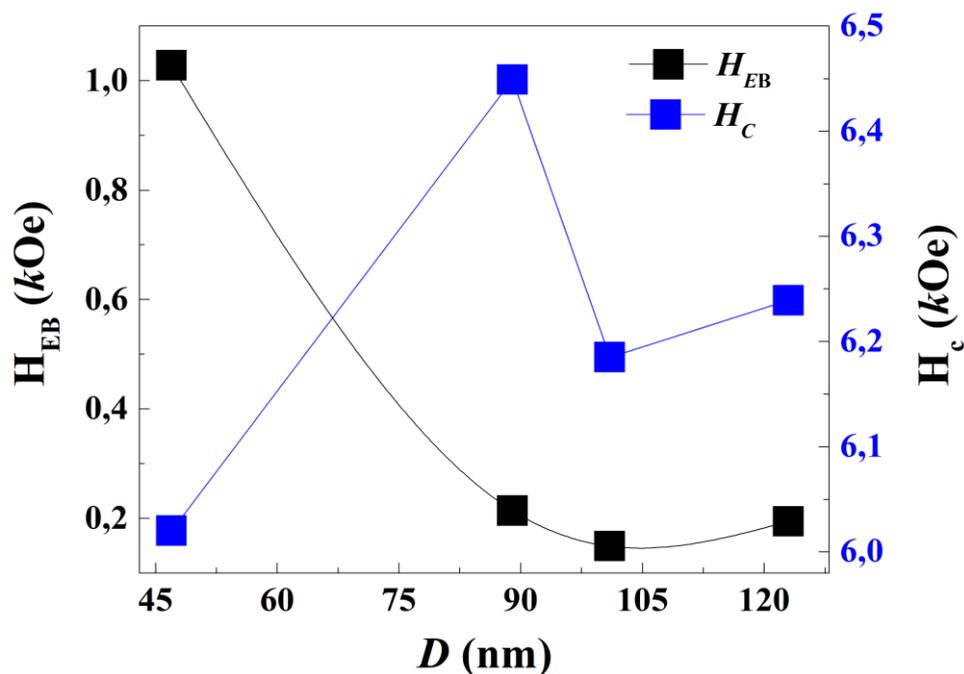


Figura 4.18: Evolução do H_{EB} e H_C com o tamanho da partícula para a amostra $\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{CrO}_3$.

4.2.2 $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0,05$ e $0,20$) calcinado em diferentes temperaturas

A Figura 4.19 (a) mostra os padrões de DRX experimentais (símbolos) e os calculados (linha sólida vermelha) via método de refinamento Rietveld para as amostras $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0,05$ e $0,20$) calcinadas em 700, 900 e 1100 °C por 6 horas¹⁰. Todas as medidas de DRX também foram realizadas à temperatura ambiente. Os resultados indicam a formação de fase única correspondente a estrutura do tipo perovskita distorcida com simetria ortorrômbica e grupo espacial $Pbnm$ (ICDS: 38022). Todas as amostras foram refinadas considerando que os íons de Dy^{3+} ocupam parcialmente o mesmo sítio cristalográfico do Nd^{3+} .

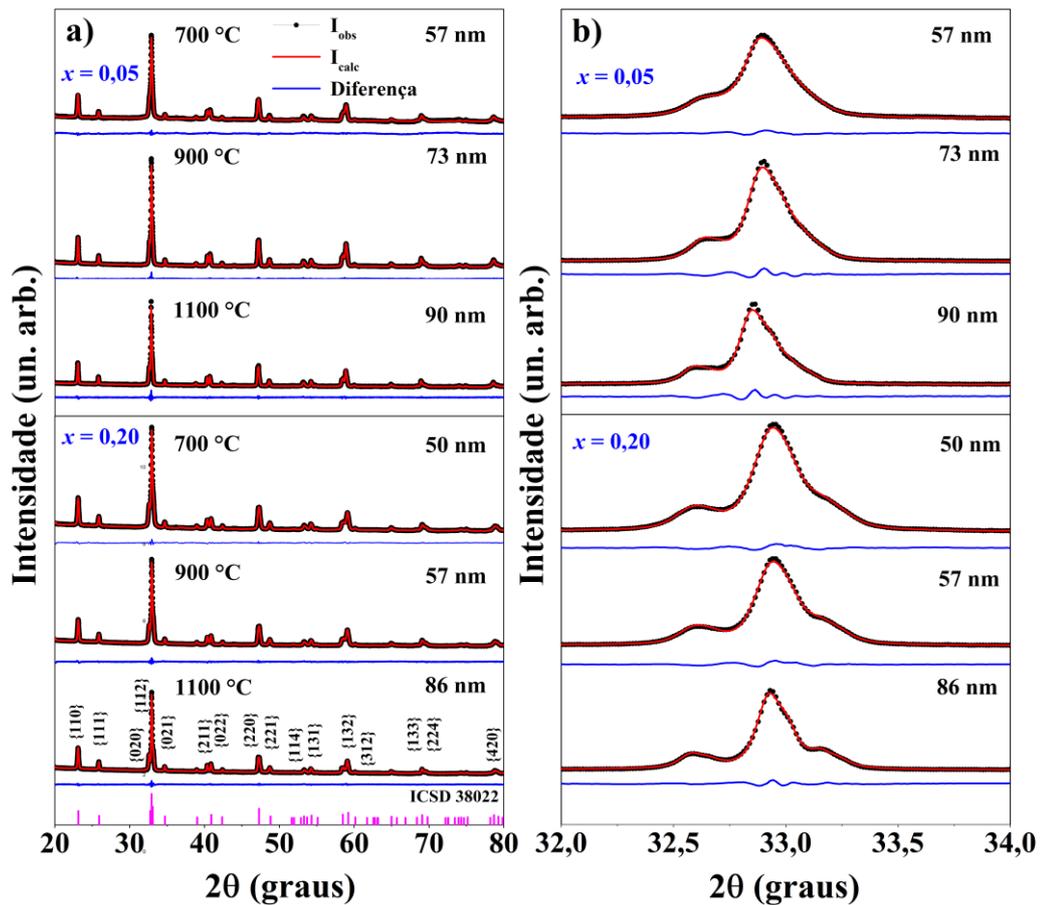


Figura 4.19: (a) Padrões de DRX medidos em temperatura ambiente para o sistema $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0,05$ e $0,20$) calcinadas em 700, 900 e 1100 °C/6h. As linhas sólidas em vermelho representam o ajuste obtido do refinamento Rietveld e as linhas sólidas em azul representam a diferença entre os padrões experimentais e calculados. As barras verticais indicam as posições dos picos de Bragg (ICSD - 38022). (b) Ampliação dos padrões de DRX no intervalo $32 \leq 2\theta \leq 34$ destacando o pico de DRX mais intenso pertencente à família de planos $\{112\}$.

¹⁰ As figuras e parte do texto apresentados nessa subseção foram retirados com permissão da referência: Barbosa et al., 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), Doi:167015 10.1016/j.jmmm.2020.167015. Direitos autorais: 2020 Elsevier B.V.

Na Tabela 4.6 são apresentadas algumas informações estruturais obtidas a partir do refinamento Rietveld, dentre elas, parâmetros de rede, volume da cela unitária e o tamanho médio dos cristalitos (D). As diferenças entre os padrões de DRX experimentais e calculados (linha sólida azul) e os valores dos parâmetros de confiança (R_p , R_{wp} e S) apresentados na Tabela 4.6 obtidos a partir do refinamento Rietveld exibem resultados satisfatórios. Dentre as informações estruturais mencionadas, apenas o tamanho das partículas mostrou-se dependente da temperatura de calcinação, análogo ao que foi observado no sistema $\text{Nd}_{0,50}\text{Pr}_{0,50}\text{CrO}_3$. No presente caso, os tamanhos encontrados variam entre 50 e 90 nm. A Figura 4.19 (b) mostra os padrões de DRX ampliados no intervalo $32^\circ \leq 2\theta \leq 34^\circ$ destacando o pico mais intenso pertencente à família de planos $\{112\}$. É possível observar um estreitamento do pico com o aumento da temperatura de calcinação, o qual é característico de partículas com tamanhos maiores, como já dito anteriormente. Por outro lado, uma análise em termos da concentração do dopante mostra que a adição de Dy^{3+} gera um aumento no parâmetro de rede b e uma redução nos parâmetros de rede a e c . Em razão disso ocorre uma contração no volume da cela unitária com o aumento de Dy^{3+} associado ao fato dele apresentar um raio iônico menor do que o Nd^{3+} .

Tabela 4.6: Parâmetros estruturais extraídos do refinamento Rietveld para as amostras $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0,05$ e $0,20$) calcinadas em diferentes temperaturas.

x	Temp. de calcinação	Parâmetros de rede (Å)			Volume (Å ³)	D (nm)	R_p (%)	R_{wp} (%)	S
		a	b	c					
0,05	700 °C	5,4149(2)	5,4826(1)	7,6860(1)	228,18	57(4)	2,69	3,31	1,01
	900 °C	5,4160(1)	5,4844(1)	7,6879(1)	228,36	73(4)	1,26	1,61	1,97
	1100 °C	5,4150(1)	5,4840(1)	7,6866(1)	228,39	90(3)	1,64	2,18	1,34
0,20	700 °C	5,3973(1)	5,4901(2)	7,6729(1)	228,91	50(2)	1,09	1,39	1,76
	900 °C	5,3984(1)	5,4894(1)	7,6728(1)	229,12	57(2)	1,11	1,46	1,66
	1100 °C	5,3976(1)	5,4906(2)	7,6729(1)	229,27	86(3)	1,18	1,55	1,70

A Figura 4.20 mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as amostras $\text{Nd}_{0,95}\text{Dy}_{0,05}\text{CrO}_3$ e $\text{Nd}_{0,80}\text{Dy}_{0,20}\text{CrO}_3$ calcinadas em diferentes temperaturas. Todas as amostras também apresentaram bastante aglomerados e morfologia não muito bem definida. Neste caso, os tamanhos médios dos grãos variaram entre 60 e 450 nm dependendo da temperatura de calcinação. Assim como para o conjunto de amostras analisado na seção 4.2.1, os resultados obtidos para o sistema $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0,05$ e $0,20$) mostram claramente um

aumento no tamanho do grão com o aumento da temperatura de calcinação. Além disso, observa-se que as amostras calcinadas em 700 °C, exibidas na Figura 4.20 (a) e (d), apresentam algumas partículas com tamanhos médios próximos ao estimados por difração de raios X. O tamanho dos grãos para as amostras calcinadas em mais alta temperatura também é bem diferente daqueles estimados pelos dados de difração de raios X e, como já discutido anteriormente, tais diferenças podem ser atribuídas ao modo experimental como eles são determinados.

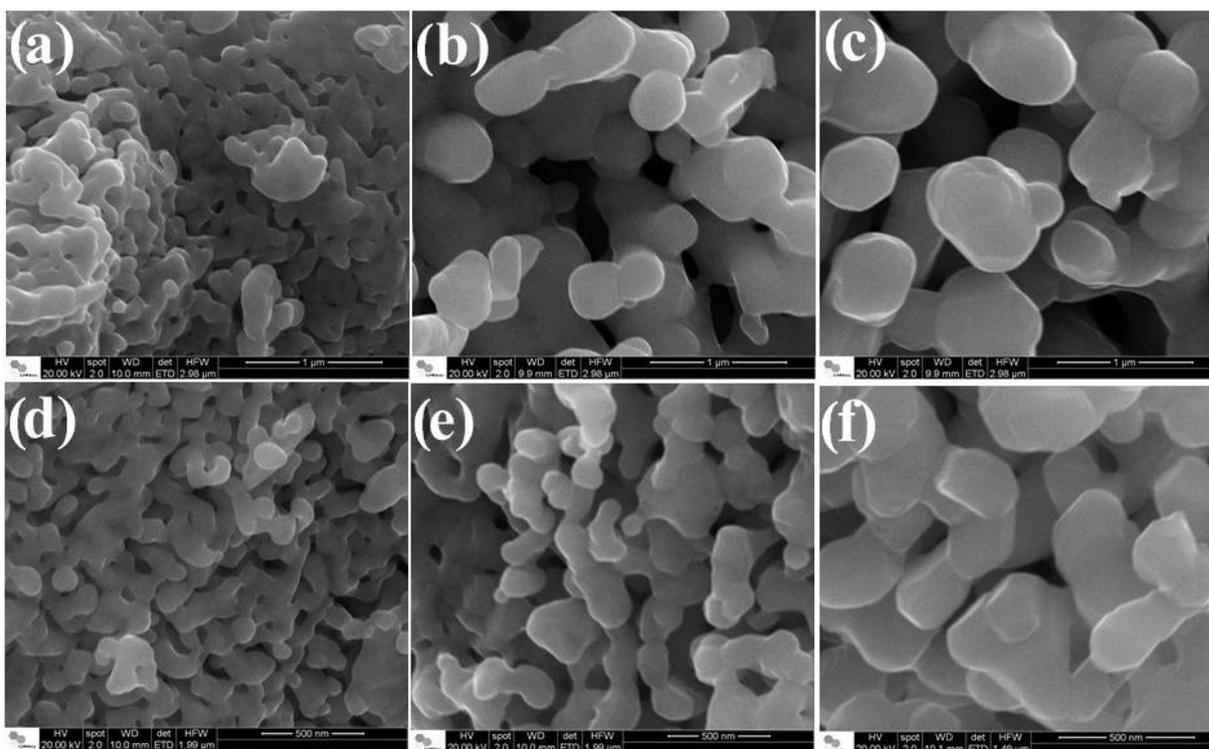


Figura 4.20: Imagens de MEV para a amostra $\text{Nd}_{0,95}\text{Dy}_{0,05}\text{CrO}_3$ em: (a) 700 (b) 900 e (c) 1100 °C e para a amostra $\text{Nd}_{0,80}\text{Dy}_{0,20}\text{CrO}_3$ calcinada em: (d) 700, (e) 900 e (f) 1100 °C.

Para estimar a concentração, principalmente dos íons terras raras, incorporada nas amostras foram realizadas medidas de energia dispersiva de raios X (EDS) para as amostras $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0,05$ e $0,20$) e os resultados são apresentados na Figura 4.21. A presença de linhas espectrais com energias características associadas aos elementos Nd, Dy, Cr e O são observadas em todas as amostras. Por meio da análise semiquantitativa dos dados verificou-se (ver Tabela 4.7) que as concentrações dos íons terras raras estão de acordo com suas respectivas concentrações nominais, confirmando a incorporação dos íons de Dy^{3+} e Nd^{3+} .

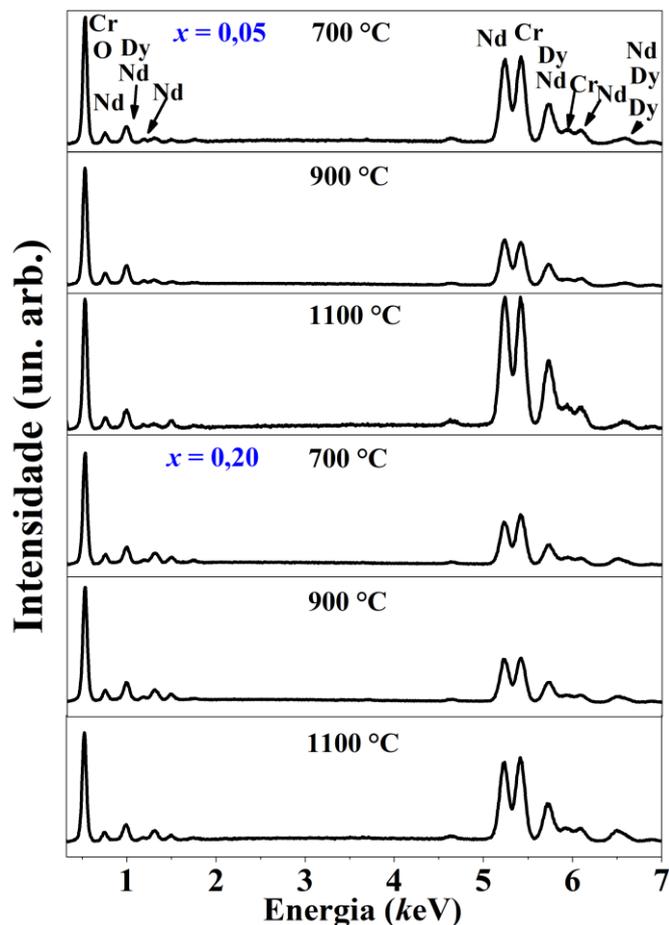


Figura 4.21: Espectros de EDS para as amostras $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0,05$ e $0,20$) calcinadas em 700, 900 e 1100 °C por 6 horas.

Tabela 4.7: Concentração dos íons terras raras obtida a partir dos espectros de EDS para as amostras $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0,05$ e $0,20$) calcinadas em diferentes temperaturas.

	Temperatura de calcinação	Elemento químico	Composição nominal (%)	Composição obtida (%)
$x = 0,05$	700 °C	Nd	0,95	0,946
		Dy	0,05	0,054
	900 °C	Nd	0,95	0,960
		Dy	0,05	0,040
	1100 °C	Nd	0,95	0,953
		Dy	0,05	0,047
$x = 0,20$	700 °C	Nd	0,80	0,814
		Dy	0,20	0,186
	900 °C	Nd	0,80	0,831
		Dy	0,20	0,169
	1100 °C	Nd	0,80	0,828
		Dy	0,20	0,172

A Figura 4.22 mostra a dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura $\chi(T)$ medidas com um campo magnético aplicado de $H = 1\text{ kOe}$ no modo FCC para todas as amostras. O detalhe da figura mostra a derivada da susceptibilidade magnética para as amostras $x = 0,05$ e $0,20$ calcinadas em $700\text{ }^\circ\text{C}$. Os pontos de máximos da derivada da $\chi(T)$ indicam as temperaturas de transição de fase antiferromagnética/paramagnética da sub-rede do Cr^{3+} e uma transição de reorientação de *spin* em $T_{RS} \approx 40\text{ K}$. Esses resultados mostram que a adição de Dy^{3+} afeta a temperatura de Néel (ver Tabela 4.8), porém a temperatura de transição de reorientação de *spin* permanece inalterada. Apesar de uma redução no tamanho das partículas, a temperatura de Néel e a temperatura de reorientação de *spin* mostram-se independente da temperatura de calcinação para ambos os sistemas, $x = 0,05$ e $x = 0,20$. De fato, como já mencionado em outra seção, o decréscimo na T_N é atribuído ao enfraquecimento das interações de supertroca $\text{Cr}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Cr}^{3+}$ ocasionada pelo aumento da quantidade de Dy. Nota-se ainda o desenvolvimento de um comportamento típico de Curie-Weiss em baixa temperatura provavelmente devido a contribuição dos íons terras raras.

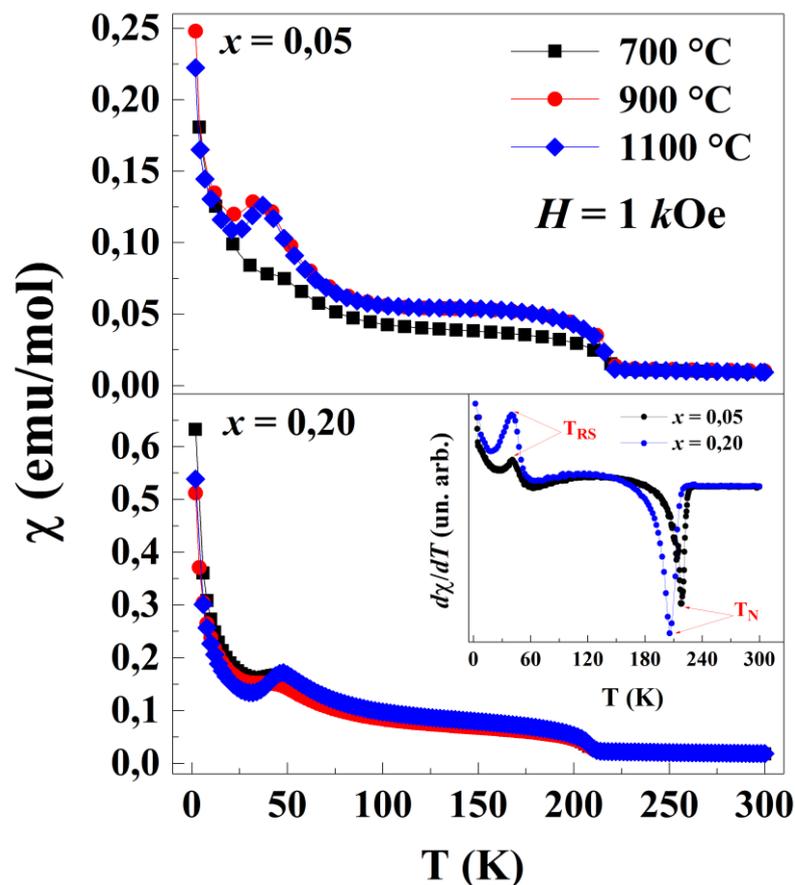


Figura 4.22: Dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura para as amostras $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0,05$ e $0,20$) calcinadas em 700 , 900 e $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas. As medidas foram realizadas usando o protocolo FCC em $H = 1\text{ kOe}$. O detalhe da figura mostra a derivada das curvas FCC para as concentrações $x = 0,05$ e $0,20$ calcinadas em $700\text{ }^\circ\text{C}$.

A Figura 4.23 mostra a dependência do inverso da susceptibilidade magnética com temperatura $1/\chi(T)$ e os ajustes (linha sólida vermelha) realizados na região de alta temperatura ($225 \leq T \leq 300$ K) usando a lei de Curie-Weiss (equação 2.16). A Tabela 4.8 exibe os valores das temperaturas de Curie-Weiss (Θ_{CW}), os valores do momento magnético efetivo determinados a partir da constante de Curie extraída dos ajustes e os valores calculados para o momento magnético efetivo teórico (equação 2.13) considerando as regras de Hund e a composição nominal das amostras. As temperaturas de Curie-Weiss são negativas para todas as amostras, indicando que as interações de troca são predominantemente antiferromagnéticas. Assim como o sistema dopado com Pr, o momento magnético efetivo experimental de algumas amostras também exibe um valor maior do que seu valor teórico, que podem estar associados a presença de íons de cromo com diferentes estados de oxidação.

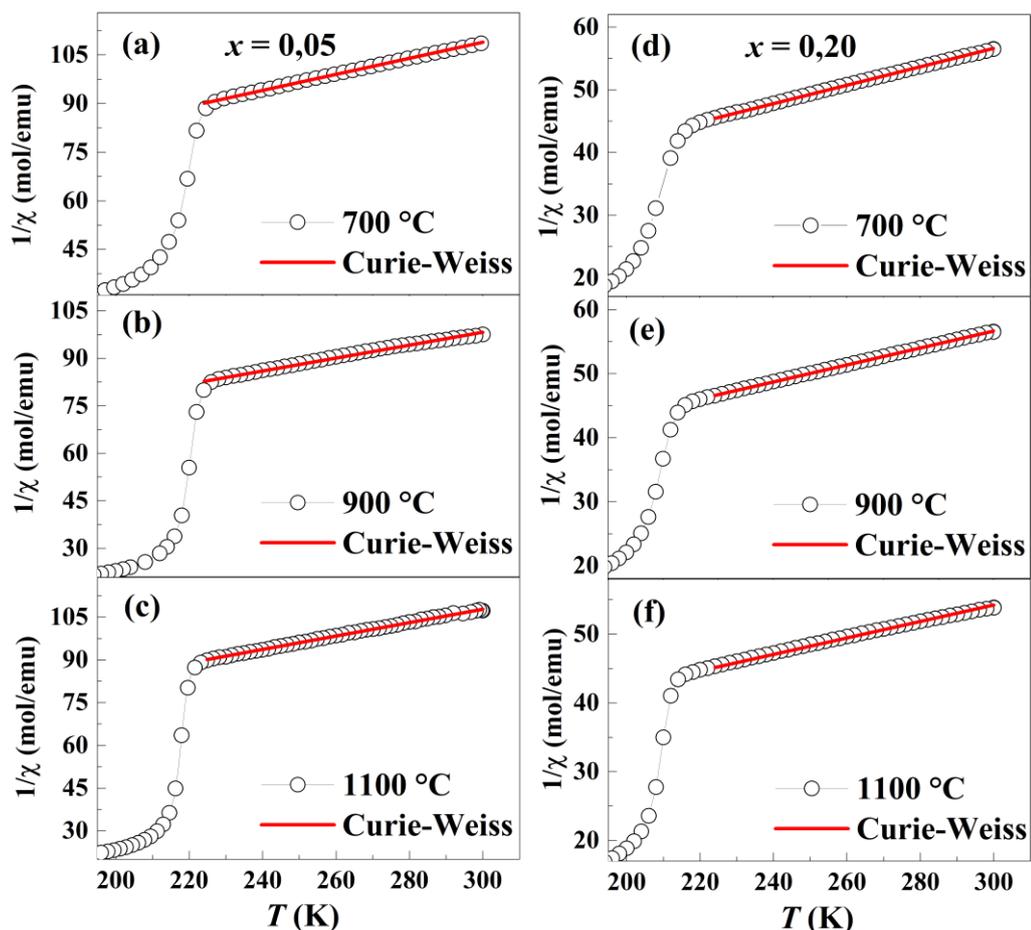


Figura 4.23: Dependência do inverso da susceptibilidade magnética com a temperatura e os respectivos ajustes obtidos usando a lei de Curie-Weiss no intervalo de $225 \leq T \leq 300$ K para a amostra $\text{Nd}_{0,95}\text{Dy}_{0,05}\text{CrO}_3$ calcinada em a) 700 °C, b) 900 °C e c) 1100 °C e para a amostra $\text{Nd}_{0,80}\text{Dy}_{0,20}\text{CrO}_3$ calcinada em d) 700 °C, e) 900 °C e f) 1100 °C por 6 horas.

Tabela 4.8: Parâmetros extraídos dos dados de susceptibilidade magnética para as amostras $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0,05$ e $0,20$) calcinadas em 700, 900 e 1100 °C por 6 horas.

	Temperatura de calcinação	T_N (K)	θ_{CW} (K)	$\mu_{eff}^{exp.}$ (μ_B)	$\mu_{eff}^{teórico}$ (μ_B)
$x = 0,05$	700 °C	219	-140	5,69	
	900 °C	219	-181	6,26	5,75
	1100 °C	219	-156	5,82	
$x = 0,20$	700 °C	206	-85	7,38	
	900 °C	206	-128	7,78	6,93
	1100 °C	206	-153	8,18	

A Figura 4.24 mostra as medidas de magnetização em função do campo magnético para o sistema $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0,05$ e $0,20$). Todas as medidas foram realizadas à temperatura $T = 100$ K com um campo magnético de resfriamento de $H = 70$ kOe. O painel principal mostra ampliações das curvas na região de baixo campo magnético. Os detalhes inferiores da figura exibem as curvas completas. As curvas de $MvsH$ apresentam características típicas de materiais antiferromagnéticos. Por outro lado, a presença de coercividade e remanência na região de baixo campo sugere um comportamento ferromagnético fraco característico de sistemas antiferromagnéticos *canted*. O detalhe superior da Figura 4.24 (a) também mostra as curvas $MvsH$ realizadas em $T = 5$ K com campo magnético de resfriamento de $H = 70$ kOe para as amostras $x = 0,05$ calcinadas em 700 e 1100 °C. Da mesma forma, esses resultados em baixa temperatura também mostram um estado não saturado apesar de apresentar histerese. Ainda na Figura 4.24, observa-se claramente um deslocamento horizontal no sentido oposto ao campo magnético de resfriamento aplicado para todas as amostras, indicando a presença do fenômeno de EB negativo.

Os valores do campo de exchange bias, H_{EB} , em função do tamanho médio das partículas são exibidos na Figura 4.25 para ambas as concentrações de Dy^{3+} . Os resultados mostram que a intensidade do campo de EB é afetada pelo tamanho das partículas. Nota-se um aumento na intensidade do H_{EB} com a redução do tamanho médio das partículas. Neste cenário, é importante dizer que McDannald e colaboradores [71] encontraram campos de EB negativos maiores do que os encontrados aqui para amostras com concentrações nominais de Dy^{3+} muito próximas. Acreditamos que isto pode estar associado as diferenças nos tamanhos das partículas, uma vez que os sistemas foram produzidos por rotas de síntese diferentes. De modo análogo ao que foi

discutido na subseção anterior, a mudança na intensidade do H_{EB} em função do tamanho das partículas pode ser explicada com base nas interações entre o núcleo antiferromagnético e os *spins* não compensados na superfície da partícula.

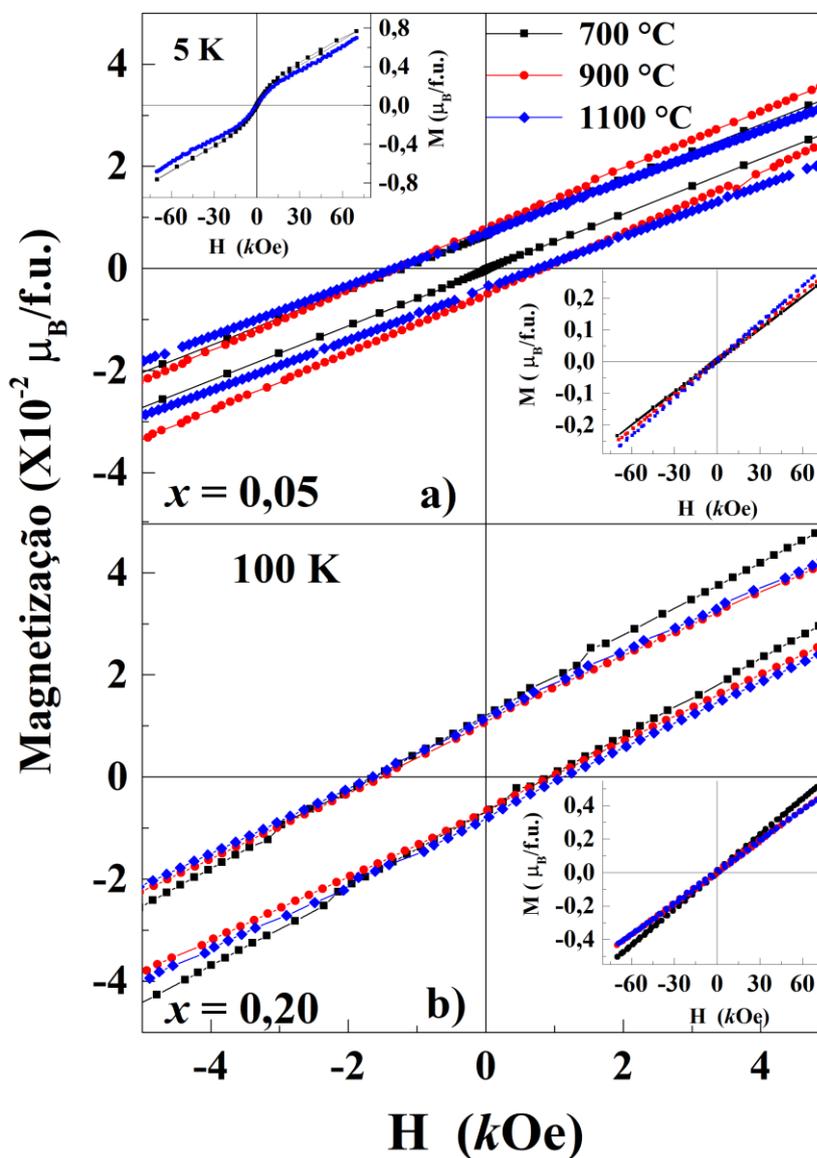


Figura 4.24: Medidas de magnetização em função do campo magnético realizadas em $T = 100$ K no modo FC com um campo magnético aplicado de $H = 70$ kOe para as amostras $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0,05$ e $0,20$) calcinadas em 700, 900 e 1100 °C por 6 horas. O painel principal exhibe as curvas de M vs H na região entre -5 kOe e 5 kOe e o detalhe da figura exhibe a curva completa.

O detalhe da Figura 4.25 mostra a evolução do H_{EB} e do H_C com a temperatura para as amostras $x = 0,05$ e $0,20$ calcinadas em 700 °C. Tanto o campo de EB quanto o campo coercivo se mostram dependentes da temperatura. Em ambas os casos, o H_{EB} atinge um valor máximo próximo de 100 K. Observa-se também que a intensidade do H_{EB} em todo intervalo de intervalo

é maior para a amostra $x = 0,05$, indicando que o aumento da concentração de Dy reduz o efeito de *exchange bias* nesse sistema. Também é mais evidente na amostra $x = 0,05$ a presença de duas regiões entre a T_{RS} e a T_B ($\sim T_N$), nas quais o H_C apresenta um valor máximo. Um comportamento semelhante também foi observado por McDannald e colaboradores [71], porém as regiões reportadas por eles formam picos mais estreitos e bem definidos.

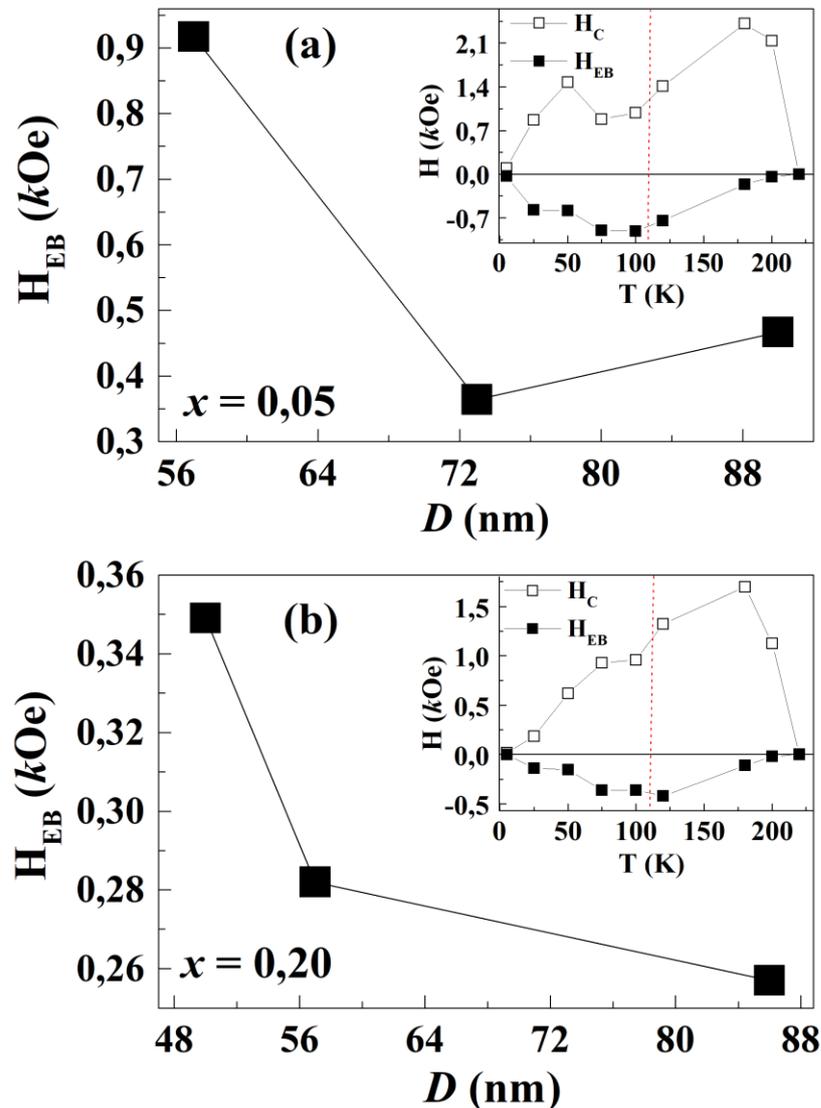


Figura 4.25: Dependência do H_{EB} com o tamanho médio das partículas para as amostras $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0,05$ e $0,20$) extraídas das curvas de MvsH realizadas em 100 K. O detalhe da figura mostra a dependência do H_{EB} e do H_C com a temperatura para as amostras $x = 0,05$ e $0,20$ calcinada em 700 °C.

Nogués e colaboradores [15] têm reportado que o alargamento dos picos de H_C abaixo da T_B pode estar relacionado a não homogeneidade de tamanho dos grãos presentes na amostra. Geralmente, uma larga distribuição de tamanho implica em uma ampla distribuição de anisotropia magnética, o que reflete na coercividade do material. Sendo assim, nós acreditamos

que a diferença entre a largura dos picos de H_C apresentados aqui e os reportados por McDannald e colaboradores [71] possa estar relacionada a diferença no tamanho e distribuição de tamanho das partículas, uma vez que as amostras foram produzidas por diferentes métodos de síntese.

Diante do exposto nas subseções 4.2.1 e 4.2.2 podemos concluir de forma preliminar que o tamanho das partículas desempenha um papel importante na determinação da magnitude do H_{EB} em compostos ortocromitas, bem como altera a temperatura de compensação no caso do sistema $\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{CrO}_3$ calcinado em diferentes temperaturas. Além disso, a mudança na intensidade do H_{EB} pode estar associada ao surgimento e crescimento de *clusters glass* na superfície da partícula de acordo com o reportado na literatura para outros materiais.

5 CONCLUSÕES

As amostras dos sistemas $\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) e $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0,05$ e $0,20$) foram sintetizadas com sucesso usando o método de co-precipitação. Os dados de difração de raios X aliados ao refinamento Rietveld revelam que todas as amostras foram obtidas com fase única, simetria ortorrômbica e grupo espacial $Pnma$ e $Pbnm$ para os sistemas $\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ e $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CrO}_3$, respectivamente.

Para os compostos $\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$, particularmente, os parâmetros de redes e o volume da cela unitária aumentam com o acréscimo de Pr^{3+} devido à diferença de raio iônico entre ele e o Nd^{3+} . As curvas de magnetização em função da temperatura mostram que a temperatura de Néel da sub-rede do Cr^{3+} aumenta em função da dopagem devido às mudanças nas distâncias de ligação (Cr-O) e nos ângulos de ligação (Cr-O-Cr) envolvidos nos mecanismos de interação de supertroca. A transição de reorientação de *spins* em $T_{RS} = 35$ K da amostra $x = 0$ devido à interação $\text{Nd}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ é suprimida com a adição do dopante Pr^{3+} . O comportamento das curvas de M vs T abaixo da T_N , indica que o campo interno produzido pela sub-rede do cromo polariza os momentos magnéticos do Nd^{3+} e acopla antiferromagneticamente a componente ferromagnética do Cr^{3+} , resultando em uma magnetização negativa abaixo da T_{comp} para as amostras com $0,15 \leq x \leq 0,60$, onde a transição de reorientação de *spin* parece ser completamente suprimida. Estes resultados sugerem que a dopagem com o íon não Kramer Pr desempenha um papel importante na determinação da magnetização total das sub-redes das terras raras. A dependência da T_{comp} com a concentração de Pr^{3+} parece estar ligada ao fato de que o Pr^{3+} não é polarizado pelo campo interno da sub-rede do Cr^{3+} .

As curvas de susceptibilidade magnética em função da temperatura apresentam um sinal negativo sob a aplicação de campos magnéticos relativamente altos para as amostras $x = 0,2$ e $0,5$, evidenciando a existência de um forte acoplamento magnético entre o Nd^{3+} e o Cr^{3+} . Os ajustes de Curie-Weiss fornecem para todas as amostras valores negativos para as temperaturas de Curie-Weiss, sugerindo a presença de um estado fundamental antiferromagnético.

As curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado evidenciam a presença de componente ferromagnética fraca na região de baixo campo magnético e uma componente linear na região de alto campo, típico de um estado antiferromagnético *canted*. As amostras no intervalo entre $0,15 \leq x \leq 0,60$ apresentam H_{EB} positivos, enquanto que para as demais o sinal é negativo. Também foi verificado um aumento da coercividade com o aumento da concentração de Pr^{3+} . Para a amostra $x = 0,2$ e $0,5$ também foi observado a presença do EB espontâneo. Os resultados de M vs H mostram ainda que o sinal e a magnitude de H_{EB} é

fortemente afetado pela dopagem com Pr^{3+} , temperatura, campo magnético de resfriamento, bem como pelo valor absoluto da magnetização das sub-redes envolvidas.

Os dados de DRX e as imagens MEV mostram um aumento do tamanho da partícula em função da temperatura de calcinação para as amostras $\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{CrO}_3$ e $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CrO}_3$. Em ambos os casos não foi observado mudanças significativas nas temperaturas de Néel com o aumento da temperatura de calcinação. No caso da amostra $\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{CrO}_3$ foi observado um aumento da temperatura de compensação com o aumento da temperatura de calcinação e um leve aumento da temperatura de Néel. A adição de Dy^{3+} no sistema $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CrO}_3$ diminui a temperatura de Néel devido ao enfraquecimento das interações de supertroca Cr-O-Cr induzidas por mudanças nas distâncias de ligação Cr-O e nos ângulos de ligação Cr-O-Cr devido à dopagem, porém a transição de reorientação de *spin* permanece inalterada. As temperaturas de Néel e de reorientação de *spins* nesse caso se mostram independente da temperatura de calcinação. As curvas de M vs H mostram a presença do efeito de EB positivo e negativo para as amostras dopadas com Pr^{3+} e Dy^{3+} , respectivamente. Em ambos os casos, os valores do H_{EB} aumentam com a redução do tamanho da partícula, possivelmente devido a uma variação na fração de *clusters* ferromagnéticos na superfície da partícula e dos *spins* antiferromagnéticos do núcleo.

6 PERSPECTIVAS

- Realizar medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS);
- Investigar a presença do efeito de *exchange bias* e da magnetização reversa em compostos NdCrO_3 dopado com outros íons terras raras não Kramers (Tb e Ho);
- Avaliar de forma aprofundada a influência dos íons terras raras não-Kramers nas propriedades estruturais e magnéticas desses compostos;
- Produzir amostras de $\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 1$) e explorar suas propriedades estruturais e magnéticas.
- Avaliar os efeitos do tamanho da partícula em outros sistemas de ortocromitas de terras raras puros e dopados com outros íons magnéticos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BEDNORZ, J. G.; MULLER, K. A. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. **Zeitschrift für Physik B Condensed Matter**, v. 64, n. 2, p. 189–193, jun. 1986. [2] BABUSHKINA, N. A. et al. Metal–insulator transition induced by oxygen isotope exchange in the magnetoresistive perovskite manganites. **Nature**, v. 391, n. 6663, p. 159–161, jan. 1998.
- [3] JIN, S. et al. Colossal magnetoresistance in La-Ca-Mn-O ferromagnetic thin films (invited). **Journal of Applied Physics**, v. 76, n. 10, p. 6929–6933, 15 nov. 1994.
- [4] LIU, H.; YANG, X. A brief review on perovskite multiferroics. **Ferroelectrics**, v. 507, n. 1, p. 69–85, 25 jan. 2017.
- [5] CHEONG, S.-W.; MOSTOVOY, M. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity. **Nature Materials**, v. 6, n. 1, p. 13–20, jan. 2007.
- [6] KUMAR, A.; YUSUF, S. M. The phenomenon of negative magnetization and its implications. **Physics Reports**, v. 556, p. 1–34, fev. 2015.
- [7] SERGIENKO, I. A.; DAGOTTO, E. Role of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in multiferroic perovskites. **Physical Review B**, v. 73, n. 9, p. 094434, 23 mar. 2006.
- [8] TOKUNAGA, Y. et al. Magnetic-Field-Induced Ferroelectric State in DyFeO₃. **Physical Review Letters**, v. 101, n. 9, p. 097205, 29 ago. 2008.
- [9] KIMURA, T. et al. Magnetic control of ferroelectric polarization. **Nature**, v. 426, n. 6962, p. 55–58, 6 nov. 2003.
- [10] TOKUNAGA, Y. et al. Composite domain walls in a multiferroic perovskite ferrite. **Nature Materials**, v. 8, n. 7, p. 558–562, 7 jul. 2009.
- [11] YIN, L. H. et al. Role of rare earth ions in the magnetic, magnetocaloric and magnetoelectric properties of RCrO₃ (R = Dy, Nd, Tb, Er) crystals. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, n. 47, p. 11198–11204, 2016.
- [12] KAMBALE, R. C.; JEONG, D.-Y.; RYU, J. Current Status of Magnetoelectric Composite Thin/Thick Films. **Advances in Condensed Matter Physics**, v. 2012, p. 1–15, 2012.
- [13] EERENSTEIN, W.; MATHUR, N. D.; SCOTT, J. F. Multiferroic and magnetoelectric materials. **Nature**, v. 442, n. 7104, p. 759–765, ago. 2006.
- [14] CHEN, X. H. et al. Anomalies at the compensation temperature in the zero-magnetization ferromagnet(Sm,Gd)Al₂. **Physical Review B**, v. 72, n. 5, p. 054436, 24 ago. 2005.
- [15] NOGUÉS, J.; SCHULLER, I. K. . Exchange bias. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 192, p. 203–232, 1999.

- [16] HUANG, P. et al. Negative magnetization and zero-field cooled exchange bias effect in $\text{Eu}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{CrO}_3$ ceramics. **Physica B: Condensed Matter**, v. 530, p. 95–100, fev. 2018.
- [17] HUANG, X. H. et al. Size-dependent exchange bias in $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{O}_3$ nanoparticles. **Physical Review B**, v. 78, n. 22, p. 224408, 8 dez. 2008.
- [18] HORNREICH, R. M. Magnetic interactions and weak ferromagnetism in the rare-earth orthochromites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 7, n. 1–4, p. 280–285, jan. 1978.
- [19] DU, Y. et al. Structure, magnetic, and thermal properties of $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$). **Journal of Applied Physics**, v. 108, n. 9, p. 093914, nov. 2010.
- [20] FKHAR, L. et al. Structural, Magnetic, and Magnetocaloric Properties in Rare Earth Orthochromite (Sm, Nd, and La) CrO_3 for Cooling Product. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 33, n. 4, p. 1023–1030, 10 abr. 2020.
- [21] OLIVEIRA, G. N. P. et al. Local inhomogeneous state in multiferroic SmCrO_3 . **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 4686, 13 dez. 2020.
- [22] SEGAL, D. Chemical synthesis of ceramic materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 7, n. 8, p. 1297–1305, 1997.
- [23] FABIAN, F. A. et al. In-situ XANES and XRD studies of the phase transition of $\text{RCrO}_{3+\gamma}$ ($\text{R} = \text{Y, Pr, Nd, Gd}$ and Dy ; $\gamma = 0$ or 1) compounds. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 815, p. 152427, jan. 2020.
- [24] SINGH, K. D. et al. Consequences of R^{3+} cationic radii on the dielectric and magnetic behavior of RCrO_3 perovskites. **Applied Physics A**, v. 126, n. 3, p. 148, 3 mar. 2020.
- [25] MOHANTY, P. et al. Thermal decomposition of GdCrO_4 to GdCrO_3 : Structure and magnetism. **AIP Advances**, v. 11, n. 1, p. 015235, 1 jan. 2021.
- [26] SARDAR, K. et al. Direct Hydrothermal Synthesis and Physical Properties of Rare-Earth and Yttrium Orthochromite Perovskites. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 1, p. 48–56, 11 jan. 2011.
- [27] MCDANNALD, A. et al. Magnetic exchange interactions of rare-earth-substituted DyCrO_3 bulk powders. **Physical Review B**, v. 91, n. 22, p. 224415, 11 jun. 2015.
- [28] RAMÍREZ, J. M. M. et al. Synthesis of europium orthochromites (EuCrO_3) nanoparticles by a combustion reaction method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 690, p. 315–320, jan. 2017.
- [29] DEL TORO, R. et al. Synthesis of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ perovskites nanocrystals by Pechini sol–gel method. **Materials Letters**, v. 107, p. 231–234, set. 2013.
- [30] SHAMIR, N.; SHAKED, H.; SHTRIKMAN, S. Magnetic structure of some rare-earth

- orthochromites. **Physical Review B**, v. 24, n. 11, p. 6642–6651, 1 dez. 1981.
- [31] PRADO-GONJAL, J. et al. Microwave-Assisted Synthesis, Microstructure, and Physical Properties of Rare-Earth Chromites. **Inorganic Chemistry**, v. 52, n. 1, p. 313–320, 7 jan. 2013.
- [32] LONE, I. H. et al. Multiferroic ABO_3 Transition Metal Oxides: a Rare Interaction of Ferroelectricity and Magnetism. **Nanoscale Research Letters**, v. 14, n. 1, p. 142, 24 dez. 2019.
- [33] BERTAUT, E. F. et al. Some Neutron-Diffraction Investigations at the Nuclear Center of Grenoble. **Journal of Applied Physics**, v. 37, n. 3, p. 1038–1039, mar. 1966.
- [34] SHAMIR, N. . M. M. S. AND S. S. Inelastic Neutron Scattering Spectroscopy of R^{3+} Levels in $RCrO_3$ ($R = Pr, Nd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb$) AT 4.2 K. **Physica**, v. 90B, p. 217–222, 1977.
- [35] HORNREICH, R. M. et al. Magnetization studies in rare-earth orthochromites. VII. $LuCrO_3$. **Physical Review B**, v. 13, n. 9, p. 4046–4052, 1 maio 1976.
- [36] PATAUD, P.; SIVARDIÈRE, J. Chaleurs spécifiques a basse température de quelques orthoferrites et orthochromites de terres rares. **Journal de Physique**, v. 31, n. 11–12, p. 1017–1023, 1970.
- [37] EIBSCHÜTZ, M.; COHEN, R. L.; WEST, K. W. Mössbauer Effect of Er^{166} in Erbium Orthochromite. **Physical Review**, v. 178, n. 2, p. 572–575, 10 fev. 1969.
- [38] MELTZER, R. S.; MOOS, H. W. Optical Absorption Spectrum of $ErCrO_3$. **Journal of Applied Physics**, v. 41, n. 3, p. 1240–1241, mar. 1970.
- [39] DAS, H.; RÉBOLA, A. F.; SAHA-DASGUPTA, T. Exploring the possible origin of the spin reorientation $NdCrO_3$. **Physical Review Materials**, v. 5, n. 12, p. 124416, 27 dez. 2021.
- [40] YAMAGUCHI, T. Theory of spin reorientation in rare-earth orthochromites and orthoferrites. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 35, n. 4, p. 479–500, jan. 1974.
- [41] ZHAO, H. J. et al. Origin of the magnetization and compensation temperature in rare-earth orthoferrites and orthochromates. **Physical Review B**, v. 93, n. 1, p. 014417, 12 jan. 2016.
- [42] BERTAUT, E. et al. A Study of Properties and Magnetic Structures of Chromites of Rare Earth and Yttrium. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 2, n. 3, p. 453–458, set. 1966.
- [43] ZHOU, J.-S. et al. Intrinsic structural distortion and superexchange interaction in the orthorhombic rare-earth perovskites $RCrO_3$. **Physical Review B**, v. 81, n. 21, p. 214115, 18 jun. 2010.
- [44] BHADRAM, V. S. et al. Effect of pressure on octahedral distortions in $RCrO_3$ ($R = Lu, Tb, Gd, Eu, Sm$): the role of R -ion size and its implications. **Materials Research Express**, v. 1, n. 2, p. 026111, 4 jun. 2014.
- [45] ZHAO, H. J. et al. Effect of chemical pressure, misfit strain and hydrostatic pressure on

- structural and magnetic behaviors of rare-earth orthochromates. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 25, n. 38, p. 385604, 25 set. 2013.
- [46] KHOKHLOV, V. N. D. A. M. K. V. A. T. AND V. A. Temperature hysteresis of the magnetization in orthoferrites at the compensation point. **JETP Lett.**, v. 20, p. 104, 1974.
- [47] L., K. P. B. A. M. K. T. M. L. T.; TIMOFEEVA, O. AND V. A. Features of the temperature dependence of the magnetization of thulium orthoferrite. **JETP Lett.**, v. 2, p. 161, 1965.
- [48] MELTZER, R. S. Davydov Splitting in the Optical Absorption Spectra of the $\text{Cr}^{3+} {}^2E$ State in Some Rare-Earth Orthochromites. **Physical Review B**, v. 2, n. 7, p. 2398–2411, 1 out. 1970.
- [49] HASSON, A. et al. Magneto-optical and magnetization studies in the rare-earth orthochromites. IV. ErCrO_3 . **Physical Review B**, v. 12, n. 11, p. 5051–5067, 1 dez. 1975.
- [50] HORNREICH, R. M. et al. Magneto-optical and magnetization studies in the rare-earth orthochromites. VI. NdCrO_3 . **Physical Review B**, v. 12, n. 11, p. 5094–5104, 1 dez. 1975.
- [51] SHAMIR, N.; ATZMONY, U. Study of the crystalline electric field on R^{3+} in RCrO_3 ($\text{R} = \text{Pr, Nd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb}$). **Physica B+C**, v. 94, n. 1, p. 85–90, abr. 1978.
- [52] RAJESWARAN, B. et al. Field-induced polar order at the Néel temperature of chromium in rare-earth orthochromites: Interplay of rare-earth and Cr magnetism. **Physical Review B**, v. 86, n. 21, p. 214409, 10 dez. 2012.
- [53] PREETHI MEHER, K. R. S. et al. Observation of electric polarization reversal and magnetodielectric effect in orthochromites: A comparison between LuCrO_3 and ErCrO_3 . **Physical Review B**, v. 89, n. 14, p. 144401, 1 abr. 2014.
- [54] GHOSH, A. et al. Atypical multiferroicity of HoCrO_3 in bulk and film geometry. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 3, n. 16, p. 4162–4167, 2015.
- [55] CAO, Y. et al. Magnetization switching of rare earth orthochromite CeCrO_3 . **Applied Physics Letters**, v. 104, n. 23, p. 232405, 9 jun. 2014.
- [56] YOSHII, K. Magnetic Properties of Perovskite GdCrO_3 . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 159, n. 1, p. 204–208, jun. 2001.
- [57] SU, Y. et al. Magnetization reversal and $\text{Yb}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ spin ordering at low temperature for perovskite YbCrO_3 chromites. **Journal of Applied Physics**, v. 108, n. 1, p. 013905, jul. 2010.
- [58] YOSHII, K. Magnetization reversal in TmCrO_3 . **Materials Research Bulletin**, v. 47, n. 11, p. 3243–3248, nov. 2012.
- [59] SHARMA, N. et al. Hysteresis in magnetization–temperature curves of the orthochromite $\text{La}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}\text{CrO}_3$. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 545, p. 50–52, dez. 2012.
- [60] KHOMCHENKO, V. A. et al. Negative magnetization in $\text{La}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{CrO}_3$ perovskite. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 16, p. 5662–5665, 2 ago. 2008.

- [61] YOSHII, K. et al. Magnetic Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 162, n. 1, p. 84–89, nov. 2001.
- [62] BELLAICHE, L.; GUI, Z.; KORNEV, I. A. A simple law governing coupled magnetic orders in perovskites. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, n. 31, p. 312201, 8 ago. 2012.
- [63] WANG, L. et al. Reversals of magnetization and exchange-bias in perovskite chromite TmCrO_3 . **Ceramics International**, v. 42, n. 8, p. 10171–10174, jun. 2016.
- [64] BORA, T.; RAVI, S. Sign reversal of magnetization and exchange bias field in $\text{LaCr}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$. **Journal of Applied Physics**, v. 114, n. 18, p. 183902, 14 nov. 2013.
- [65] BORA, T.; RAVI, S. Sign reversal of magnetization and tunable exchange bias field in $\text{NdCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0.05-0.2$). **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 386, p. 85–91, jul. 2015.
- [66] MAO, J. et al. Temperature- and magnetic-field-induced magnetization reversal in perovskite $\text{YFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. **Applied Physics Letters**, v. 98, n. 19, p. 192510, 9 maio 2011.
- [67] INDRA, A. et al. Magnetoelectric coupling and exchange bias effects in multiferroic NdCrO_3 . **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 28, n. 16, p. 166005, 27 abr. 2016.
- [68] BERTAUT, E. .; MARESCHAL, J. Etude de la structure magnetique des chromites d'erbium et de neodyme par diffraction neutronique. **Solid State Communications**, v. 5, n. 2, p. 93–97, fev. 1967.
- [69] BARTOLOMÉ, F. et al. Specific heat and magnetic interactions in NdCrO_3 . **Physical Review B**, v. 62, n. 2, p. 1058–1066, 1 jul. 2000.
- [70] HORNREICH, R. M.; KOMET, Y.; WANKLYN, B. M. Optical spectroscopy of neodymium orthochromite - NdCrO_3 . **Solid State Communications**, v. 11, n. 8, p. 969–972, out. 1972.
- [71] MCDANNALD, A. et al. Negative exchange bias in single-phase $\text{Dy}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CrO}_3$ induced by Nd doping. **Physical Review B**, v. 93, n. 18, p. 184430, maio 2016.
- [72] GUPTA, P.; PAL, D. Spin induced exchange bias and lattice modulation in $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CrO}_3$. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 33, n. 13, p. 135806, 31 mar. 2021.
- [73] GORDON, J. D. et al. Magnetization studies in the rare-earth orthochromites. V. TbCrO_3 and PrCrO_3 . **Physical Review B**, v. 13, n. 7, p. 3012–3017, 1 abr. 1976.
- [74] LEI, S. et al. General synthesis of rare-earth orthochromites with quasi-hollow nanostructures and their magnetic properties. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 38, p. 11982, 2013.
- [75] DURÁN, A. et al. Reversal magnetization, spin reorientation, and exchange bias in YCrO_3

- doped with praseodymium. **Physical Review Materials**, v. 2, n. 1, p. 014409, 16 jan. 2018.
- [76] MENDIVIL, L. F. et al. Reversal magnetization and exchange bias effect of the nanocrystalline $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ solid solution. **Applied Physics A**, v. 126, n. 7, p. 574, 30 jul. 2020.
- [77] J. M. D. COEY. **Magnetism and Magnetic Materials**. 1 ed. ed. New York: Cambridge University Press, 2009.
- [78] BLUNDELL, S. **Magnetism in Condensed Matter**. 1 ed. ed. Oxford New York: Oxford University Press, 2001.
- [79] CULLITY, B. D., GRAHAM, C. D. **Introduction To Magnetic Materials**. 2. ed. [s.l.: s.n.].
- [80] SPALDIN, N. A. **Magnetic Materials Fundamentals and Applications**. 2nd Editio ed. Santa Barbara: University of California, 2010.
- [81] S.M., R. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. [s.l.: s.n.].
- [82] A. WISNIEWSKI, I. FITA, R. PUZNIAK, V. M. **Exchange Bias: From Thin Film to Nanogranular and Bulk Systems**. Surender K ed. [s.l.] CRC Press, Taylor and Francis Group, 2018.
- [83] BOUSQUET, E.; CANO, A. Non-collinear magnetism & multiferroicity: the perovskite case. **Physical Sciences Reviews**, 23 fev. 2021.
- [84] SKOMSKI, R. **Simple Models of Magnetism**. [s.l.] Oxford University Press, 2008.
- [85] TSIRLIN, A. A.; JANSON, O.; ROSNER, H. Unusual ferromagnetic superexchange in CdVO_3 : The role of Cd. **Physical Review B**, v. 84, n. 14, p. 144429, 31 out. 2011.
- [86] GOODENOUGH, J. B. **Magnetism and the Chemical Bond**. New York: Interscience, 1963.
- [87] KANAMORI, J. Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 10, n. 2–3, p. 87–98, jul. 1959.
- [88] ANDERSON, P. W. Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction. **Physical Review**, v. 79, n. 2, p. 350–356, 15 jul. 1950.
- [89] LI, X. et al. Spin Hamiltonians in Magnets: Theories and Computations. **Molecules**, v. 26, n. 4, p. 803, 4 fev. 2021.
- [90] MORIYA, T. New Mechanism of Anisotropic Superexchange Interaction. **Physical Review Letters**, v. 4, n. 5, p. 228–230, 1 mar. 1960.
- [91] MOSKVIN, A. S. Weak ferrimagnets with competing Dzyaloshinskii-Moriya coupling are perspective for the exchange-bias effect materials. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 463, p. 50–56, out. 2018.

- [92] EDERER, C.; FENNIE, C. J. Electric-field switchable magnetization via the Dzyaloshinskii–Moriya interaction: FeTiO_3 versus BiFeO_3 . **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20, n. 43, p. 434219, 29 out. 2008.
- [93] WYBOURNE, B. G. **Spectroscopic Properties of Rare Earths**. [s.l.] John Wiley & Sons. Inc., 1965.
- [94] COTTON, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2006.
- [95] BUSCHOW, K. H. J.; DE BOER, F. R. **Physics of Magnetism and Magnetic Materials**. Boston, MA: Springer US, 2003.
- [96] GERLOCH, M.; CONSTABLE, E. C. **Transition Metal Chemistry: The Valence Shell in d-Block Chemistry**. [s.l.] Wiley, 1994.
- [97] NÉEL, L. Propriétés magnétiques des ferrites ; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme. **Annales de Physique**, v. 12, n. 3, p. 137–198, 26 abr. 1948.
- [98] GORTER, E. W.; SCHULKES, J. A. Reversal of Spontaneous Magnetization as a Function of Temperature in LiFeCr Spinels. **Physical Review**, v. 90, n. 3, p. 487–488, 1 maio 1953.
- [99] MENYUK, N.; DWIGHT, K.; WICKHAM, D. G. Magnetization Reversal and Asymmetry in Cobalt Vanadate (IV). **Physical Review Letters**, v. 4, n. 3, p. 119–120, 1 fev. 1960.
- [100] ZHANG, H. et al. Compensation effect and magnetostriction in $\text{CoCr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$. **physica status solidi (b)**, v. 250, n. 7, p. 1287–1292, jul. 2013.
- [101] CHUKALKIN, Y. G.; SHTIRTS, V. R. Peculiarities of Magnetic Properties of the Garnet $\text{Y}_{2.25}\text{Gd}_{0.75}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ Irradiated by Fast Neutrons. **physica status solidi (a)**, v. 173, n. 2, p. 459–465, jun. 1999.
- [102] REN, Y. et al. Temperature-induced magnetization reversal in a YVO_3 single crystal. **Nature**, v. 396, n. 6710, p. 441–444, dez. 1998.
- [103] RAY, M. K. et al. Multiple magnetization reversal and field induced orbital moment switching in intermetallic SmMnSi compound. **Journal of Applied Physics**, v. 128, n. 7, p. 073909, 21 ago. 2020.
- [104] LI, Z.-P. et al. Anomalous Spontaneous Reversal in Magnetic Heterostructures. **Physical Review Letters**, v. 96, n. 13, p. 137201, 3 abr. 2006.
- [105] PARK, I. J.; KANG, K. U.; KIM, C. S. Temperature-Dependent Magnetic Properties of Bismuth Substituted Terbium–Iron Garnets. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 42, n. 10, p. 2882–2884, out. 2006.
- [106] YANG, J. B. et al. Structural and magnetic properties of $\text{R}(\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x})_{12}$ ($\text{R} = \text{Ho}, \text{Y}$). **Physical Review B**, v. 65, n. 6, p. 064444, 24 jan. 2002.

- [107] HONG, Y. J. et al. Spin Rotation at Compensation Point Studies of $\text{Tb}_{13}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ by Mössbauer Spectroscopy. **IEEE Transactions on Magnetism**, v. 40, n. 4, p. 2808–2810, jul. 2004.
- [108] PARK, I. J.; KIM, C. S. Structural and magnetic characteristics of bismuth substituted holmium iron garnet. **physica status solidi (b)**, v. 244, n. 12, p. 4562–4565, dez. 2007.
- [109] PARK, I. J.; KIM, C. S. Effects of bismuth substitution on $\text{Tb}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. **Journal of Applied Physics**, v. 101, n. 9, p. 09M512, maio 2007.
- [110] NGUYEN, H. C.; GOODENOUGH, J. B. Magnetic and transport properties of CeVO_3 . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 119, n. 1, p. 24–35, out. 1995.
- [111] HEMBERGER, J. et al. Complex interplay of 3d and 4f magnetism in $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$. **Physical Review B**, v. 70, n. 2, p. 024414, 22 jul. 2004.
- [112] NOGUÉS, J. et al. Positive Exchange Bias in FeF₂-Fe Bilayers. **Physical Review Letters**, v. 76, n. 24, p. 4624–4627, 10 jun. 1996.
- [113] TAHERI, M. et al. Structural, magnetic, and thermal properties of $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CrO}_3$ orthochromite solid solut. **Physical Review B**, v. 99, n. 5, p. 054411, 13 fev. 2019.
- [114] MEIKLEJOHN, W. H.; BEAN, C. P. New Magnetic Anisotropy. **Physical Review**, v. 105, n. 3, p. 904–913, 1 fev. 1957.
- [115] NOGUÉS, J. et al. Exchange bias in nanostructures. **Physics Reports**, v. 422, n. 3, p. 65–117, dez. 2005.
- [116] KIWI, M. Exchange bias theory. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 234, n. 3, p. 584–595, set. 2001.
- [117] BERKOWITZ, A. E.; TAKANO, K. Exchange anisotropy — a review. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 200, n. 1–3, p. 552–570, out. 1999.
- [118] STAMPS, R. L. Mechanisms for exchange bias. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 33, n. 23, p. R247–R268, 7 dez. 2000.
- [119] RADU, F. et al. Interfacial domain formation during magnetization reversal in exchange-biased CoO/Co bilayers. **Physical Review B**, v. 67, n. 13, p. 134409, 8 abr. 2003.
- [120] MARTÍNEZ, B. et al. Low Temperature Surface Spin-Glass Transition in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanoparticles. **Physical Review Letters**, v. 80, n. 1, p. 181–184, 5 jan. 1998.
- [121] KODAMA, R. H. et al. Surface Spin Disorder in NiFe_2O_4 Nanoparticles. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 2, p. 394–397, 8 jul. 1996.
- [122] KODAMA, R. H.; MAKHLOUF, S. A.; BERKOWITZ, A. E. Finite Size Effects in Antiferromagnetic NiO Nanoparticles. **Physical Review Letters**, v. 79, n. 7, p. 1393–1396, 18 ago. 1997.

- [123] HUANG, F. et al. The exchange bias behavior of BiFeO₃ nanoparticles with natural core-shell structure. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 2311, 2 dez. 2018.
- [124] GIRI, S.; PATRA, M.; MAJUMDAR, S. Exchange bias effect in alloys and compounds. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 23, n. 7, p. 073201, 23 fev. 2011.
- [125] NIEBIESKIKWIAT, D.; SALAMON, M. B. Intrinsic interface exchange coupling of ferromagnetic nanodomains in a charge ordered manganite. **Physical Review B**, v. 72, n. 17, p. 174422, 21 nov. 2005.
- [126] TANG, Y.; SUN, Y.; CHENG, Z. Exchange bias associated with phase separation in the perovskite cobaltite La_{1-x}Sr_xCoO₃. **Physical Review B**, v. 73, n. 17, p. 174419, 17 maio 2006.
- [127] SUN, Y. et al. Giant exchange bias in a single-phase magnet with two magnetic sublattices. **Applied Physics Letters**, v. 102, n. 17, p. 172406, 29 abr. 2013.
- [128] SINGH, R. P.; TOMY, C. V.; GROVER, A. K. Observation of tunable exchange bias in Sr₂YbRuO₆. **Applied Physics Letters**, v. 97, n. 18, p. 182505, nov. 2010.
- [129] HONG, F. et al. Positive and negative exchange bias effects in the simple perovskite manganite NdMnO₃. **Applied Physics Letters**, v. 101, n. 10, p. 102411, set. 2012.
- [130] WANG, B. M. et al. Large Exchange Bias after Zero-Field Cooling from an Unmagnetized State. **Physical Review Letters**, v. 106, n. 7, p. 077203, 17 fev. 2011.
- [131] COUTRIM, L. T. et al. Compensation temperatures and exchange bias La_{1.5}Ca_{0.5}CoIrO₆. **Physical Review B**, v. 93, n. 17, p. 174406, 9 maio 2016.
- [132] COUTRIM, L. T. et al. Influence of spin glass-like magnetic relaxation on the zero-field-cooled exchange bias effect. **Physical Review B**, v. 98, n. 6, p. 064426, 29 ago. 2018.
- [133] MANNA, P. K.; YUSUF, S. M. Two interface effects: Exchange bias and magnetic proximity. **Physics Reports**, v. 535, n. 2, p. 61–99, fev. 2014.
- [134] ATHAYDE, D. D. et al. Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods. **Ceramics International**, v. 42, n. 6, p. 6555–6571, maio 2016.
- [135] KOLTHOFF, I. M. Theory of Coprecipitation. The Formation and Properties of Crystalline Precipitates. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 36, n. 3, p. 860–881, 1 mar. 1932.
- [136] PECHARSKY, V. **Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials**. New York: [s.n.].
- [137] CULLITY, B.D. STOCK, S. R. Elements of X-Ray Diffraction. **Pearson Education Limited**, 2014.
- [138] RIETVELD, H. M. The crystal structure of some alkaline earth metal uranates of the type M₃UO₆. **Acta Crystallographica**, v. 20, n. 4, p. 508–513, 1 abr. 1966.

- [139] RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65–71, 2 jun. 1969.
- [140] YOUNG, R. A. The Rietveld Method. 1993.
- [141] A., D. B. WILES, R.; YOUNG. A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns. **J. Appl. Cryst.**, p. 149–151, 1981.
- [142] BLEICHER, L.; SASAKI, J. M.; PAIVA SANTOS, C. O. Development of a graphical interface for the Rietveld refinement program DBWS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 33, n. 4, p. 1189–1189, 1 ago. 2000.
- [143] CARLOS DE OLIVEIRA PAIVA SANTOS. **Aplicações do Método de Rietveld e Potencialidades do Método de Scarlett-Madseni** Instituto de Química - UNESP, , 2009.
- [144] KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials**. 1. ed. [s.l.: s.n.].
- [145] GONÇALVES, N. S. et al. Size-strain study of NiO nanoparticles by X-ray powder diffraction line broadening. **Materials Letters**, v. 72, n. April 2012, p. 36–38, 2012.
- [146] GOLDSTEIN, J. I. et al. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. New York, NY: Springer New York, 2018.
- [147] KAZMIRUK, V. **Scanning Electron Microscopy**. [s.l.] Intech, 2012.
- [148] GOLDSTEIN, J. I. et al. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. New York, NY: Springer New York, 2018.
- [149] ECHLIN, P. **Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. Boston, MA: Springer US, 2009.
- [150] MALISKA, A. M. **Microscopia Eletrônica de Varredura** Universidade Federal de Santa Catarina, , [s.d.].
- [151] BLANCO, D. M. **Características principales del sistema PPMS-14T** Unidade de Medidas Magnéticas Servicios Científico-Técnicos. Universidad de Oviedo, , 2012.
- [152] TAKEUCHI, L. C. S. F. AVIO G. G. R. C. C. E A. Y. No Title. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, 2000.
- [153] WANG, L. et al. Reversals of magnetization and exchange-bias in perovskite chromite YbCrO₃. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 662, p. 268–271, mar. 2016.
- [154] HOLMES, L.; EIBSCHÜTZ, M.; VAN UITERT, L. G. Field-Induced Spin Reorientation in ErCrO₃. **Journal of Applied Physics**, v. 41, n. 3, p. 1184–1185, mar. 1970.
- [155] SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, n. 5, p. 751–767, 1 set. 1976.

- [156] MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, n. 6, p. 1272–1276, 1 dez. 2011.
- [157] F. BARTOLOMÉ, M. D. KUZ'MIN, J. BARTOLOMÉ, J. BLASCO, J. G. AND F. S. Low-temperature specific heat of NdMO₃ (M=Co, Fe, Cr, Ni): magnetic ordering of Nd. **Solid State Communications**, v. 91, p. 177–182, 1994.
- [158] GARCÍA-MUÑOZ, J. L.; RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J.; LACORRE, P. Neutron-diffraction study of the magnetic ordering in the insulating regime of the perovskites RNiO₃ (R =Pr and Nd). **Physical Review B**, v. 50, n. 2, p. 978–992, 1 jul. 1994.
- [159] MARTÍNEZ, J. R.-C. . T. F. S.-P. Nd₂NiO₄, Structural Phase Transitions and Three-Dimensional Magnetic Ordering in the Oxide. **EUROPHYSICS LETTERS**, v. 11, p. 261–268, 1990.
- [160] BATLLE, X.; OBRADORS, X.; MARTNEZ, B. Magnetic interactions, weak ferromagnetism, and field-induced transitions in Nd₂NiO₄. **Physical Review B**, v. 45, n. 6, p. 2830–2843, 1 fev. 1992.
- [161] J. BARTOLOMÉ, E. PALACIOS, M. D. KUZ'MIN, F. BARTOLOMÉ, I. SOSNOWSKA, R. PRZENIOSŁO, R. SONNTAG, AND M. M. L. Single-crystal neutron diffraction study of Nd magnetic ordering in NdFeO₃ at low temperature. **Physical Review B**, v. 55, 1997.
- [162] XIANG, Z.; LI, W.; CUI, Y. Intrinsic structural distortion and exchange interactions in SmFe_xCr_{1-x}O₃ compounds. **RSC Advances**, v. 8, n. 16, p. 8842–8848, 2018.
- [163] DANIELS, L. M. et al. Structures and Magnetism of the Rare-Earth Orthochromite Perovskite Solid Solution La_xSm_{1-x}CrO₃. **Inorganic Chemistry**, v. 52, n. 20, p. 12161–12169, 21 out. 2013.
- [164] BANERJEE, A. et al. Magnetization reversal and inverse exchange bias phenomenon in the ferrimagnetic polycrystalline compound Er₂CoMnO₆. **Physical Review B**, v. 98, n. 10, p. 104414, 12 set. 2018.
- [165] LI, C. et al. Negative magnetization and the sign reversal of exchange bias field in Co(Cr_{1-x}Mn_x)₂O₄ (0 ≤ x ≤ 0.6). **Journal of Applied Physics**, v. 123, n. 9, p. 093902, 7 mar. 2018.
- [166] MAITY, T. et al. Superspin Glass Mediated Giant Spontaneous Exchange Bias in a Nanocomposite of BiFeO₃-Bi₂Fe₄O₉. **Physical Review Letters**, v. 110, n. 10, p. 107201, 5 mar. 2013.
- [167] NAYAK, A. K. et al. Large Zero-Field Cooled Exchange-Bias in Bulk Mn₂PtGa. **Physical Review Letters**, v. 110, n. 12, p. 127204, 19 mar. 2013.

- [168] HUANG, S. et al. Zero-field cooled exchange bias effect in $\text{La}_x\text{Sm}_{1-x}\text{CrO}_3$ ($x = 0 - 0.9$) ceramics. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 394, p. 77–81, nov. 2015.
- [169] ZHANG, H. et al. Reversal of spontaneous magnetization and spontaneous exchange bias for $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_3$: The effect of Y doping. **Journal of Applied Physics**, v. 122, n. 20, p. 204103, 28 nov. 2017.
- [170] LINK, S.; EL-SAYED, M. A. Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals. **International Reviews in Physical Chemistry**, v. 19, n. 3, p. 409–453, jul. 2000.
- [171] JOSÉ A. RODRIGUEZ, M. F.-G. **Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials**. [s.l.] Wiley-Interscience, 2007.
- [172] DJEGA-MARIADASSOU, C.; DORMANN, J. L. Magnetism and surface effects in small Fe particles. In: **Magnetic Properties of Fine Particles**. [s.l.] Elsevier, 1992. p. 191–197.
- [173] FIORANI, J. L. D. AND D. **Magnetic Properties of Fine Particles**. [s.l.] Elsevier, 1992.
- [174] MENESES, C. T. et al. Competing interparticle interactions and surface anisotropy in NiO nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 108, n. 1, p. 013909, jul. 2010.
- [175] LIN, D. et al. Polarized neutron study of the magnetization density distribution within a CoFe_2O_4 colloidal particle II. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 145, n. 3, p. 343–348, mar. 1995.
- [176] JU, L. et al. Magnetoelectric coupling in nanocrystalline $\text{Pb}_{0.82}\text{La}_{0.18}\text{TiO}_3$. **Applied Physics Letters**, v. 101, n. 2, p. 022901, 9 jul. 2012.
- [177] JU, L. et al. Room-temperature magnetoelectric coupling in nanocrystalline $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. **Journal of Applied Physics**, v. 116, n. 8, p. 083909, 28 ago. 2014.
- [178] JU, L. et al. Room-temperature magnetoelectric coupling in nanocrystalline $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($x = 0.1, 0.16, 0.20, 0.25$). **RSC Advances**, v. 5, n. 40, p. 31984–31992, 2015.
- [179] DE BIASI, E. et al. Complex magnetic internal order in structurally disordered Ni nanoparticles. **The European Physical Journal B**, v. 66, n. 4, p. 503–508, 9 dez. 2008.
- [180] NUNES, W. C. et al. Magnetic behavior of Ni nanoparticles with high disordered atomic structure. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 18, p. 183113, 5 maio 2008.
- [181] XAVIER BATLLE; AMÍLCAR LABARTA. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 35, n. 6, p. 201, 21 mar. 2002.
- [182] WU, S. et al. A facile and environmentally friendly route to multiferroic nanorods and

their size-dependent magnetic properties. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 3, n. 13, p. 3121–3127, 2015.

[183] CASTILLO, M. E. et al. Effect of particle size on ferroelectric and magnetic properties of BiFeO₃ nanopowders. **Nanotechnology**, v. 24, n. 35, p. 355701, 6 set. 2013.

[184] LIU, W. et al. Size-dependent multiple magnetic phases and exchange bias effect in hole-doped double perovskite La_{1.6}Sr_{0.4}NiMnO₆. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 47, n. 48, p. 485003, 3 dez. 2014.

[185] ZHANG, T.; DRESSEL, M. Grain-size effects on the charge ordering and exchange bias Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃: The role of spin configuration. **Physical Review B**, v. 80, n. 1, p. 014435, 31 jul. 2009.

[186] YIN, S. et al. Particle size dependence of the magnetic and magneto-caloric properties of HoCrO₃. **Journal of Applied Physics**, v. 121, n. 6, p. 063902, 14 fev. 2017.

[187] YANG, J. et al. Size dependence of magnetic and dielectric properties in YCr_{0.5}Fe_{0.5}O₃ ceramics. **Results in Physics**, v. 23, p. 104015, abr. 2021.

[188] FABIAN, F. A. et al. Synthesis and characterization of La(Cr,Fe,Mn)O₃ nanoparticles obtained by co-precipitation method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 379, p. 80–83, abr. 2015.

[189] BALTZ, V. et al. Thermal activation effects on the exchange bias in ferromagnetic-antiferromagnetic nanostructures. **Physical Review B**, v. 72, n. 10, p. 104419, 9 set. 2005.

[190] BALTZ, V. et al. Tailoring Size Effects on the Exchange Bias in Ferromagnetic-Antiferromagnetic <100 nm Nanostructures. **Physical Review Letters**, v. 94, n. 11, p. 117201, 22 mar. 2005.

[191] AMBROSE, T.; CHIEN, C. L. Dependence of exchange coupling on antiferromagnetic layer thickness in NiFe/CoO bilayers. **Journal of Applied Physics**, v. 83, n. 11, p. 6822–6824, jun. 1998.

[192] ALI, M. et al. Antiferromagnetic layer thickness dependence of the IrMn/Co exchange-bias system. **Physical Review B**, v. 68, n. 21, p. 214420, 16 dez. 2003.

[193] JESUS, J. R. et al. Study of exchange bias in single-phase Dy_{0.2}Nd_{0.8}CrO₃. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 779, p. 577–581, mar. 2019.

[194] HUTCHINGS, M. T. Point-Charge Calculations of Energy Levels of Magnetic Ions in Crystalline Electric Fields. In: [s.l: s.n.]. p. 227–273.

[195] LUONG, N. H. Crystalline-electric-field effect in some rare-earth intermetallic compounds. **Physica B: Condensed Matter**, v. 319, n. 1–4, p. 90–104, jul. 2002.

APÊNDICE A

A.1. HAMILTONIANA DE CAMPO ELÉTRICO CRISTALINO (CEF)

O modelo de cargas pontuais descreve de forma satisfatória os efeitos de CEF sobre um íon $4f$ inserido em um sólido, quando esses efeitos são considerados eletrostáticos [194]. Seguindo esse modelo, o potencial elétrico produzido por íons vizinhos (ao íon $4f$) na rede cristalina pode ser representado da seguinte forma:

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_j \frac{q_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}|} \quad (\text{A.1})$$

onde q_j corresponde a carga do j -ésimo íon vizinho situado a uma distância R_j do íon $4f$ (posição de origem no sistema) e o somatório é executado sobre todos os íons do cristal. Nesse caso, a Hamiltoniana perturbada que representa a interação do CEF dos íons circundantes com os elétrons $4f$ com carga q_j na coordenada \vec{r}_i pode ser escrita como:

$$\mathcal{H}_{CEF} = \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} \quad (\text{A.2})$$

onde o somatório em i e j é realizado sobre todos os elétrons $4f$ e todos os elétrons dos íons vizinhos, respectivamente.

Se as cargas contribuintes para o CEF são externas à camada $4f$, a equação A.2 pode ser expandida em termos dos harmônicos esféricos $Y_n^m(\theta_j, \phi_j)$, de modo que a Hamiltoniana pode ser expressa como:

$$\mathcal{H}_{CEF} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n A_n^m \sum_j r_j^n Y_n^m(\theta_j, \phi_j) \quad (\text{A.3})$$

Aqui, A_n^m corresponde aos coeficientes desta expansão, cujos valores dependem da estrutura cristalina considerada e determinam a magnitude da interação de CEF [95]. A equação A.3 consiste, na verdade, em matriz cujos elementos podem ser determinados utilizando os operadores equivalentes de Stevens [194]. Dessa forma, ela pode ser reescrita como:

$$\mathcal{H}_{CEF} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n A_n^m \sum_j r_j^n Y_n^m(\theta_j, \phi_j) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n B_n^m O_n^m(J) \quad (\text{A.4})$$

onde B_n^m são os parâmetros de campo cristalino e O_n^m são os operadores de Stevens. Mais detalhes sobre os B_n^m , bem como sobre os valores de O_n^m podem ser encontrados nas referências [194,195].

A quantidade de parâmetros de CEF presentes na Hamiltoniana \mathcal{H}_{CEF} está associada ao tipo de simetria considerada. Por exemplo, para o caso de um campo elétrico cristalino cúbico, a Hamiltoniana é dada por:

$$\mathcal{H}_{CEF} = B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 + B_6^0 O_6^0 + B_6^4 O_6^4 \quad (\text{A.5})$$

Nesse caso, as relações $B_4^4 = 5B_4^0$ e $B_6^4 = -21B_6^0$ também devem ser respeitadas.

No presente trabalho, a energia dos níveis de CEF do Pr para o composto PrCrO_3 foi calculada por meio de simulações de resultados experimentais usando uma Hamiltoniana cúbica perturbada (com uma distorção tetragonal inserida pelo parâmetro B_2^0) [194], dada por:

$$\mathcal{H}_{CEF} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 + B_6^0 O_6^0 + B_6^4 O_6^4 \quad (\text{A.6})$$

APÊNDICE B

As propriedades estruturais e magnéticas do sistema $\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) calcinado em 1000°C por 6 horas também foram investigadas. A Figura B.1 mostra os padrões de DRX experimentais e calculados via refinamento Rietveld. Os dados confirmam a formação de fase única, simetria ortorrômbica e grupo espacial $Pnma$ para todas as amostras. A Figura B.2 mostra os parâmetros de rede e o volume da cela unitária. Observa-se mudanças sistemáticas dos parâmetros de rede, bem como do volume da cela unitária em função da concentração de Pr^{3+} , similarmente ao que foi observado para o sistema calcinado em 700°C (apresentado na seção 4.1). Nesse caso, os tamanhos médios das partículas variaram entre 75 e 123 nm a depender da concentração do dopante Pr^{3+} .

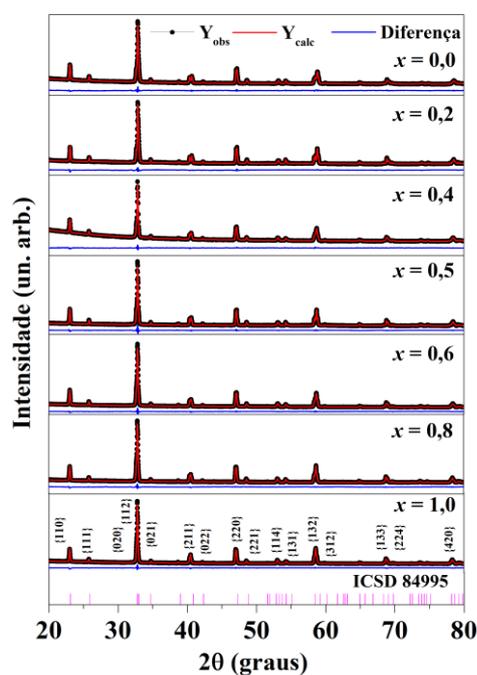


Figura B.1: Padrões de DRX para o sistema $\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) calcinado em 1000°C por 6 horas.

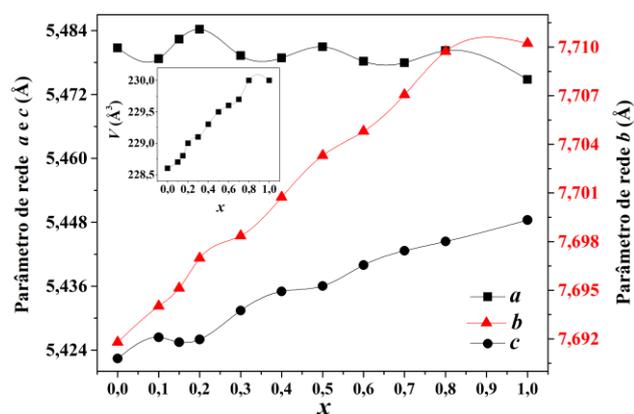


Figura B.2: Parâmetros de rede e volume da cela unitária para as amostras $\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) calcinado em 1000°C por 6 horas.

A Figura B.3 mostra as medidas de magnetização em função da temperatura realizadas no modo FCC com um campo magnético de $H = 1 \text{ kOe}$. Nesse caso, a T_N varia 220 até 230 K com o aumento da concentração de dopante Pr^{3+} . Para a amostra $x = 0$, particularmente, observa-se uma transição de reorientação de *spin* em $T_{RS} \approx 25 \text{ K}$. Nota-se também a presença de magnetização reversa entre $0,15 \leq x \leq 0,60$ de forma semelhante ao que foi observado para o sistema tratado em $700 \text{ }^\circ\text{C}$. No presente caso, a T_{comp} varia entre 100 K ($x = 0,15$) e 186 K ($x = 0,60$), diferentemente do sistema tratado em $700 \text{ }^\circ\text{C}$, onde como vimos na seção 4.1 a T_{comp} aumenta de 83 K ($x = 0,15$) para 164 K ($x = 0,50$) e diminui para 132 K com o aumento da concentração até $x = 0,60$. Ou seja, a temperatura de compensação é afetada pela temperatura de calcinação. O comportamento das curvas MvsT aqui pode ser explicado de modo semelhante ao que foi discutido nas seções 4.1 e 4.2, onde foram abordados os efeitos da dopagem com Pr no sítio do Nd e os efeitos do tamanho da partícula (depende da temperatura de calcinação), respectivamente.

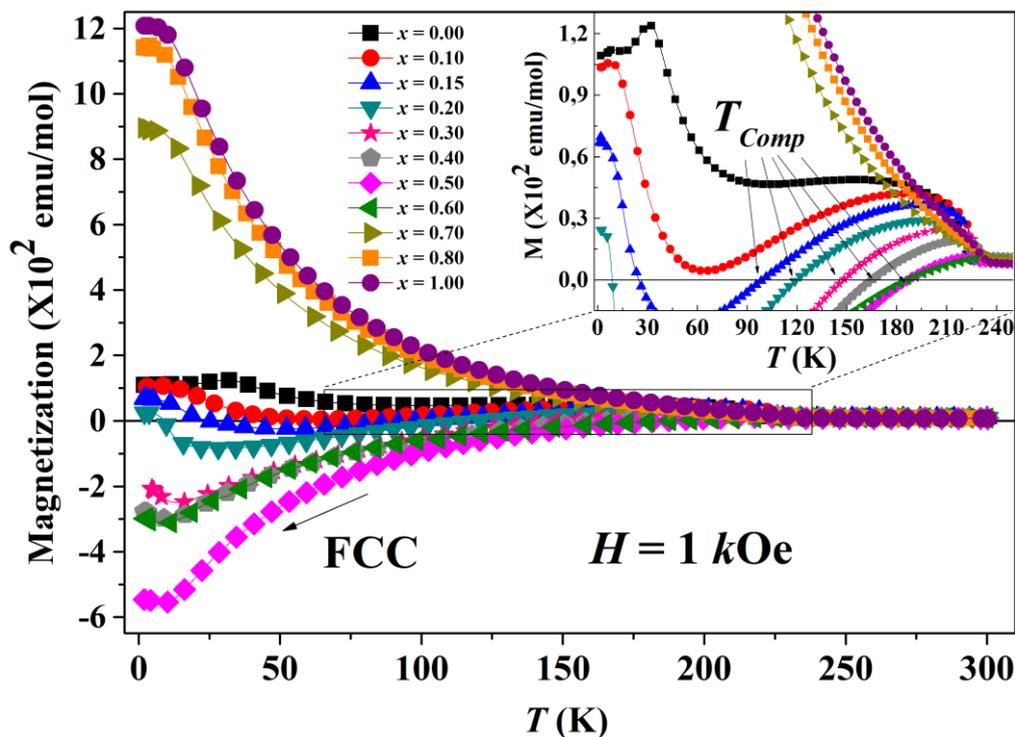


Figura B.3: Curvas MvsT realizadas no modo FCC com um campo magnético de $H = 1 \text{ kOe}$ para as amostras $\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) calcinadas em $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas.

A Figura B.4 (a) mostra as medidas de magnetização em função do campo magnético realizadas em $T = 100 \text{ K}$ aplicando um campo magnético de resfriamento de $H_{FC} = 70 \text{ kOe}$ para o sistema $\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) calcinado em $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas. Todas as amostras exibem

curvas de M vs H um comportamento característico de um material antiferromagnético *canted*. Aqui também foi observado o efeito de *exchange bias* reverso em função da concentração do dopante (ver Figura B.4 (b)), porém nesse caso a intensidade do H_{EB} é menor do que o obtido para o sistema tratado em 700 °C. Isso provavelmente ocorre devido ao efeitos de tamanho da partícula, como já discutido na seção 4.2.

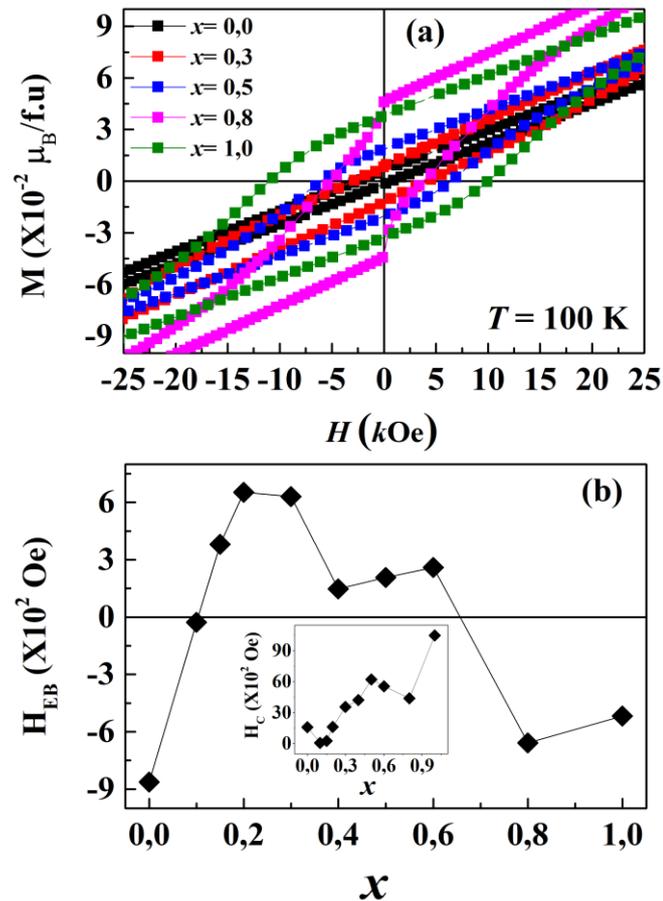


Figura B.4: (a) Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado realizadas em 100 K com um campo magnético de resfriamento de 70 kOe para a série de amostras $Nd_{1-x}Pr_xCrO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) calcinadas em 1000 °C por 6 horas; (b) Dependência do H_{EB} com a concentração de Pr. O detalhe da figura mostra a dependência do HC com a concentração de Pr.

APÊNDICE C

Trabalhos publicados durante o doutorado:

DOI: 10.1016/j.jmmm.2020.167015

Barbosa, C.C.S.; Jesus, J.R.; Santos, J.F.A.; Jesus, A.C.B.; Mendonça-Ferreira, L.; Duque, J.G.S.; Meneses, C.T.; Size-dependence of the exchange bias effect observed in $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CrO}_3$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 512, p. 167015, 2020.

DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.152427

Fabian, F.A.; Barbosa, C.C.S.; Santos, J.G.; Caraballo-Vivas, R.J.; Garcia, F.; Duque, J.G.S.; Meneses, C.T. In-situ XANES and XRD studies of the phase transition of $\text{RCrO}_3+\gamma$ (R = Y, Pr, Nd, Gd and Dy; $\gamma = 0$ or 1) compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 815, p. 152427, 2020.

DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.12.068

Barbosa, C.C.S.; Peixoto, E.B.; Jesus, A.C.B.; Jesus, J.R.; Fabian, F.A.; Costa, I.M.; Almeida, J.M.A.; Duque, J.G.S.; Meneses, C.T; 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*, v. 225, p. 187-191, 2019.

DOI: 10.1007/s10948-018-4970-7

Batista de Jesus, Ana Carla; Santos Barbosa, Cristiane Cupertino; Barreto Peixoto, Erilaine; de Jesus, Jonathas Rafael; da silva filho, Jorge Luiz; Fabian, Fernanda Antunes; Costa, Ivani Meneses; dos Santos Duque, José Gerivaldo; de Meneses, Cristiano teles. Influence of Ag on the Magnetic Anisotropy of Fe_3O_4 Nanocomposites. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, v. N/A, p. N/A, 2019.

DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.10.062

Peixoto, E.B.; Mendonça, E.C.; Mercena, S.G.; Jesus, A.C.B.; Barbosa, C.C.S.; Meneses, C.T.; Duque, J.G.S.; Silva, R.A.G.; Study of the dynamic of crystallization of an amorphous Fe 40 Ni 40 P 14 B 6 ribbon through Johnson-Mehl-Avrami model. *Journal of Alloys and compounds*, v. 731, p. 1275-1279, 2018.

Em produção:

- 1- Coexistence of positive and negative exchange bias effect in Pr-doped NdCrO_3 samples;
- 2- Particle-size effects on compensation temperature and exchange bias in $\text{Nd}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{CrO}_3$.