

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ- REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DIEGO DA SILVA EVARISTO

MAGNETISMO DE BAIXA DIMENSÃO NO
 $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_4$

São Cristóvão, 28 Julho/2023

MAGNETISMO DE BAIXA DIMENSÃO NO
 $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_4$

Diego da Silva Evaristo

Tese apresentada como requisito para a
obtenção do grau de Doutorado em Física
pelo Programa de Pós-Graduação em Física
da Universidade Federal de Sergipe.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Andrade Macêdo

São Cristóvão

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Programa de Pós-Graduação em Física

“Magnetismo de baixa dimensão no $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_4$ ”

por

Diego da Silva Evaristo

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

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

Prof. Dr. Nilson dos Santos Ferreira
(DFI-UFS)

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

Prof. Dr. João Maria Soares
(PPGF-UERN)

Prof. Dr. José Marcos Sasaki
(DF-UFC)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela oportunidade de realizar mais um objetivo em minha vida.

Agradeço aos meus pais, Rosângela e Domingos, pelo apoio e ensinamentos, sempre acreditando e demonstrando confiança nos meus estudos.

A todos os meus familiares, que de alguma forma foram importantes para o meu crescimento pessoal e profissional.

Ao professor e orientador Dr. Marcelo Andrade Macêdo, por todos os ensinamentos até a conclusão deste trabalho.

A todos os meus colegas de grupo de pesquisa Raí, Romualdo, pelas idas e vindas ao laboratório, pelas conversas e discussões, além de todos os momentos compartilhados.

Aos colegas de sala Romualdo S. Silva Jr, André Massao, Henrique, Leandro e Jhon pelas discussões e ensinamentos, descontrações e momentos compartilhados.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física da UFS (PPGFI) e todos os professores que o compõem, que contribuíram direta ou indiretamente para a minha formação profissional.

À Universidade Federal de Sergipe (UFS), por intermédio do Departamento de Física, pela oportunidade.

A todos que contribuíram com esse trabalho;

Aos professores João Maria Soares e Rodolfo B. Silva (FANAT/UERN) pela realização das medidas de DRX e magnéticas (M-H e M-T).

Ao Raí F. Jucá (DFI/UFS) e Gilberto D. Saraiva (Faculdade de Ciências e Letras da Educação do Sertão Central - UECE), pelas medidas de Espectroscopia Raman em baixas temperaturas.

A I. F. Vasconcelos e F.G.S. Oliveira (Departamento de Engenharia e Ciências dos Materiais, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Fortaleza - CE), pelas medidas de Espectroscopia Mössbauer.

Aos professores Francisco F. Sousa e W. Paraguassu (Instituto de Exatas e Ciências Naturais (UFPA)), pela medidas de Espectroscopia Raman em altas temperaturas.

Ao Romualdo S. Silva Jr, J. Gainza, E. Céspedes, J. L. Martínez e J. A. Alonso (Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), CSIC, E-28049 Madrid, Spain), pelas medidas de MEV/EDX e medidas magnéticas (M-H, M-T, $\chi_{AC}(T, f, H_{DC})$) e análise de efeito magnetocalórico (EMC).

À equipe técnica da ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) por disponibilizar as instalações para o experimento de difração síncrotron em pó (proposta HC-4990).

E ao principais responsáveis por todas essas colaborações, Raí F. Jucá e Romualdo S. Silva Jr.

Ao professor Dr. Nilson S. Ferreira (NPGFI/UFS), pelas contribuições e discussões que ajudaram no desenvolvimento do trabalho.

Ao Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia (LCNT/NUPEG), por intermédio da professora Eliana Midori pela disponibilidade dos equipamentos necessários para preparação das amostras.

A Cnpq pelo apoio financeiro.

Em fim, agradeço a todos que colaboraram de maneira direta ou indireta para a realização deste trabalho.

“Algo só é impossível até que alguém duvide e resolva provar ao contrário.”
(Albert Einstein).

Resumo

No presente trabalho, niobatos de ferro e cobre ($\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_4$ com $x = 0 - 0.15$ e 0.25), foram preparados pelo método do estado sólido modificado e caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDX), espectroscopia Mössbauer (EM), espectroscopia Raman (ER) dependente da temperatura ($10 - 1000$ K) e campo magnético, medidas magnéticas em função da temperatura ($M-T$, $1.8 - 1000$ K) e campo magnético ($M-H$) e medidas de suscetibilidade magnética AC em função da frequência e campo DC. Os resultados (DRXs e ER) confirmam a fase ($m\text{-FeNbO}_4$), bem como, as influências locais provocadas pela inserção de íons de Cu. O MEV sugere uma distribuição não uniforme de tamanho de partículas com diâmetro médio de $1.62 \mu\text{m}$. Análises magnéticas ($M-H$ e $M-T$) confirmaram que a estrutura FeNbO_4 apresenta um estado de ordenação antiferromagnético (AFM), com temperatura $T_N \sim 36,81$ K e revelaram uma transição antiferromagnética-ferrimagnética (AFM-FIM) em função da substituição de íons de Fe^{3+} por íons Cu^{2+} na $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_4$ ($x > 0.05$), que permanece acima da temperatura ambiente. A análise por estudo do efeito magnetocalórico (EMC), através da análise da variação da entropia magnética dependente da temperatura (ΔS_M) em diferentes campos magnéticos (1 a 7 T), confirma a transição da ordem magnética de AFM para FIM, com uma temperatura de transição de $T'_N = 38$ K, para amostra $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{NbO}_4$. Medidas de suscetibilidade magnética AC ($\chi_{ac}(T, f)$ e $\chi_{ac}(T, f, H)$), mostram que, em baixas temperaturas, a inserção de Cu^{2+} provoca um aumento na anisotropia magnética e, na ausência de ordem de longo alcance (LRO) promove processos de relaxações magnéticas lentos, entre 52 e 163 K, que se assemelham fortemente ao comportamento de um magneto da cadeia única (SCM). Os estudos magnéticos em altas temperaturas mostraram a transição magnética FIM-PM (ferrimagnética-paramagnética) com $T_c = 908$ K, através de medidas de magnetização dependente da temperatura ($M-T$) e evidenciada por espectroscopia Raman dependente da temperatura e campo. Relatamos também a observação direta da excitação magnética de dois mágnons e dos acoplamentos mágnons-fônons, spin-fônons na região de transição magnética FIM-PM para $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{NbO}_4$, via espectroscopia Raman dependente da temperatura.

Palavras-chave: Transição de fase magnética, dinâmica de spin lento, efeito Hopkinson, acoplamento spin-fônon, mágnon, acoplamento mágnon-fônon.

Abstract

In the present work, iron and copper niobates ($\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_4$ with $x = 0 - 0.15$ and 0.25) were prepared by the modified solid state method and characterized by diffraction of X-rays (XRD), scanning electron microscopy (SEM/EDX), Mössbauer spectroscopy (EM), temperature-dependent (10 - 1000 K) and magnetic field Raman spectroscopy (ER), magnetic measurements as a function of temperature ($M-T$, 1.8 - 1000 K) and magnetic field ($M-H$) and measurements of AC magnetic susceptibility as a function of frequency and DC field. The results (DRXs and ER) confirm the phase ($m\text{-FeNbO}_4$), as well as the local influences caused by the insertion of Cu ions. SEM suggests a non-uniform particle size distribution with a mean diameter of $1.62 \mu\text{m}$. Magnetic analyzes ($M-H$ and $M-T$) confirmed that the FeNbO_4 structure presents an antiferromagnetic (AFM) ordering state, with temperature $T_N \sim 36.81 \text{ K}$ and revealed an antiferromagnetic-ferrimagnetic transition (AFM-FIM) due to the replacement of Fe^{3+} ions by Cu^{2+} ions in $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_4$ ($x > 0.05$), which remains above ambient temperature. The analysis by study of the magnetocaloric effect (EMC), through the analysis of the temperature-dependent variation of magnetic entropy (ΔS_M) in different magnetic fields (1 to 7 T), confirms the transition of the magnetic order from AFM to FIM, with a transition temperature of $T'_N = 38 \text{ K}$, for sample $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{NbO}_4$. AC magnetic susceptibility measurements ($\chi_{ac}(T, f)$ and $\chi_{ac}(T, f, H)$), show that, at low temperatures, the insertion of Cu^{2+} causes an increase in magnetic anisotropy and, in the absence of long range order (LRO) it promotes slow magnetic relaxation processes, between 52 and 163 K, which strongly resemble the behavior of a single-chain magnet (SCM). The magnetic studies at high temperatures showed the magnetic transition FIM-PM (ferrimagnetic-paramagnetic) with $T_c = 908 \text{ K}$, through measurements of temperature-dependent magnetization ($M-T$) and evidenced by Raman spectroscopy dependent on temperature and field. We also report the direct observation of the magnetic excitation of two magnons and the couplings of magnons-phonons, spin-phonons in the FIM-PM magnetic transition region for $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{NbO}_4$, via temperature-dependent Raman spectroscopy.

Keywords: Magnetic phase transition, slow spin dynamics, Hopkinson effect, spin-phonon coupling, magnon, magnon-phonon coupling.

Sumário

1	Introdução	1
2	Fundamentação Teórica	5
2.1	Fundamentos do Magnetismo	5
2.1.1	Momento Magnético	6
2.2	Paramagnetismo	11
2.3	Ferromagnetismo	14
2.4	Antiferromagnetismo	17
2.5	Ferrimagnetismo	20
2.6	Magnetismo de baixa dimensão	24
2.6.1	Cadeias de Spin	24
2.6.2	Modelo de Ising	25
2.7	Transição de fase	26
2.7.1	Teoria de Landau	27
2.8	Efeito Magnetocalórico	29
2.9	Anisotropia Magnetocristalina	32
2.10	Efeito Hopkinson	34
2.11	Acoplamento Spin-fônon	35
2.12	Acoplamento Mágnon-fônon	37
2.12.1	Onda de Spin	37
2.12.2	Acoplamento Mágnon-fônon	38
2.13	Paramagnons	42
3	Magnetismo de Cadeia Única - SCM	44
3.1	Magnetismo Molecular	44
3.2	Magnetismo de Cadeia Única em Óxidos	45
3.3	Dinâmica de Spin dos SCMs	47
4	Niobato de Ferro	51
4.1	Estrutura Cristalina	51
4.2	Propriedades Magnéticas	52

4.3	Propriedades do FeNbO_4 dopado	53
5	Metodologia e Procedimentos Experimentais	55
5.1	Metodologia	55
5.2	Procedimentos Experimentais	55
5.2.1	Difração de Raios X	55
5.2.2	Difração de Raios X Síncrotron	55
5.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura(MEV/EDX)	56
5.2.4	Espectroscopia Raman Dependente da Temperatura	56
5.2.5	Espectroscopia Raman Magnética Dependente da Temperatura	57
5.2.6	Espectroscopia Mössbauer	58
5.2.7	Medidas Magnéticas	58
6	Resultados e discussões	60
6.1	$\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_4$ ($x = 0 - 0.15$)	60
6.1.1	Difração de raios x	60
6.1.2	Refinamento Rietveld	61
6.1.3	Espectroscopia Raman	63
6.1.4	Medidas Magnéticas	67
7	Resultados e discussões - Parte I	70
7.1	$\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{NbO}_4$	70
7.1.1	Difração de Raios X Síncrotron	70
7.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura(MEV/EDX)	72
7.2	Análise Estrutural e Magnética em Baixas Temperaturas	73
7.2.1	Espectroscopia Raman Dependente da Temperatura	73
7.2.2	Medidas Magnéticas em baixas Temperaturas	76
7.2.3	Estudo de transição de fase magnética	77
7.2.4	Análise de transição magnética por EMC	78
7.2.5	Espectroscopia Mössbauer	80
7.2.6	Medidas de Suscetibilidade AC	81
7.2.7	Suscetibilidade AC em função do Campo DC	84
8	Resultados e discussões - Parte II	88
8.1	Análise Estrutural e Magnética em Altas Temperaturas	88
8.1.1	Curvas M vs T: 300 - 1000K	88
8.1.2	Análise de transição de fase magnética por Espectroscopia Ra- man: 300 - 1000 K	91
8.1.3	Análise de Transição de fase por Espectroscopia Raman Magné- tica: 300 - 1000 K	96

9	Considerações Finais	99
9.1	$\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_4$ ($x = 0 - 0.15$)	99
9.2	$\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{NbO}_4$	100
9.2.1	Análise Estrutural e magnética em baixas temperaturas	100
9.2.2	Análise Estrutural e magnética em altas temperaturas	100
10	Trabalhos	102
10.1	Artigos publicados	102
	Referências	103
11	Apêndice	115
11.1	Apêndice I	115
11.2	Apêndice II	116

Lista de Figuras

2.1	Representação do momento angular orbital \vec{L} e o momento de dipolo magnético $\vec{\mu}$ devido a um elétron girando em torno do núcleo [29].	6
2.2	Níveis de energia do íon livre Co^{2+} (configuração eletrônica $3d^7$) [28].	9
2.3	Representação vetorial dos momentos angulares L, S, e J, e dos seus correspondentes momentos magnéticos, μ_L , μ_S e μ_J [28].	10
2.4	Ilustração de um sistema Paramagnético; (a) na ausência de campo externo os momentos magnéticos possuem direções aleatórias, (b) na presença de campo, os momentos magnéticos se orientam na direção do campo externo aplicado (H). adaptado de [30].	11
2.5	Varição em relação à temperatura do inverso da suscetibilidade ($1/\chi$) de um material paramagnético (<i>lei de Curie</i>), adaptado de Guimarães [28].	14
2.6	Varição em relação à temperatura da magnetização M de um material ferromagnético, dependência do inverso da suscetibilidade ($1/\chi$), e dependência da magnetização com o campo magnético aplicado, adaptado de Guimarães [28].	17
2.7	Representação esquemática do antiferromagnetismo em duas sub-redes, com exemplos de materiais antiferromagnéticos, adaptado de Guimarães [28].	17
2.8	(a) Representação esquemática da variação da magnetização dependente da temperatura de duas sub-redes um material AFM. (b) variação do inverso da suscetibilidade ($1/\chi$); representação esquemática do antiferromagnetismo, com exemplos de materiais antiferromagnéticos, adaptado de Guimarães [28].	20
2.9	Inverso da suscetibilidade ($1/\chi$) de um ferrimagneto acima da temperatura Néel T_{FN} de acordo com a teoria de campo molecular. A assíntota da hipérbole também é plotada [33]	23
2.10	a) Cadeia de spin unidimensional (1D), b) bidimensional (2D). adaptado de [35].	25
2.11	Gráfico de M^2 versus H/M (gráfico de Arrott) para o ferromagneto itinerante ZrZn_2 [28].	28

2.12	Efeito magnetocalórico como o aumento adiabático da temperatura, $\Delta T_{ad}(T_I)_{\Delta H}$, e a variação da entropia magnética, $\Delta S_M(T_I)_{\Delta H}$ mostrado para uma única temperatura inicial T_I e uma determinada variação do campo magnético $\Delta H = H_F - H_I$ em um material FM. A inserção exibe o EMC típico para um FM em função da temperatura [51].	30
2.13	Duas curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado isotermicamente a T_i e T_{i+1} onde estão indicadas as grandezas utilizadas na equação 2.19 para o cálculo do potencial magnetocalórico ΔS_M	31
2.14	Dependência da magnetização com campo magnético H, aplicado ao longo de diferentes direções cristalinas do Fe. Adaptado de Guimarães [28].	33
2.15	(a) Magnetização específica durante o processo de aquecimento e resfriamento em um campo de 20 Oe. (b) Magnetização específica durante o aquecimento em diferentes campos após a desmagnetização térmica. Adaptador de Pfeiffer e Schuppel [15]	35
2.16	Dependência de frequência do fônon para o modo vibracional para o $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{NbO}_4$	36
2.17	Representação esquemática de uma onda de spin em um sistema FM [28].	37
2.18	Relação de dispersão de ondas magnetoelásticas [67].	43
3.1	(a) Estrutura molecular de $(\text{MnTXPP})(\text{TCNE})$. Duas posições: R (para) e R'(orto) para substituições de X são mostradas. (b) Dependência térmica da suscetibilidade ac obtida para diferentes frequências em $H_{dc} = 0$ Oe . Adaptado de Balanda <i>et al.</i> 2006 [10].	45
3.2	Esquema ilustrativo das cadeias de CoMn_2O_9 mostrando a alternância entre dois Mn^{4+} em octaedros (ciano) e um Co^{2+} em prismas trigonais (vermelho), bem como as distâncias características e interações. (b) Vista perpendicular mostrando a distribuição das cadeias A($d_2 = d'_2$) e B($d_2 < d'_2$) em uma rede triangular. (c) A configuração $\uparrow\downarrow\uparrow$ se mostra a mais favorável para $(J_2 - J_3) < J_4 < (J_2 + J_3)$. Dependendo de d^* , este sistema de spin pode escapar do LRO (d) e ser composto por cadeias F ou entrar em um estado PDA (e) composto de cadeias FIM ascendentes e descendentes, como mostrado em (c), coexistindo com cadeias I tendo uma magnetização líquida nula. Adaptado de Seikh <i>et al.</i> 2017 [6].	46

3.3	Mecanismos básicos da dinâmica de magnetização de SMMs e diferentes mecanismos de relaxação identificados em SCMs. (a) O potencial de poço duplo responsável pelo relaxamento lento da magnetização em SMMs, ilustrado pelo caso do cluster Mn12. (b) Dinâmica de Glauber (GD) para uma cadeia infinita, (c) GD com efeitos de tamanho finito, (d) um mecanismo alternativo para cadeias curtas, envolvendo a reversão coletiva de todos os spins. Adaptado de Bogani <i>et al.</i> 2008 [12].	49
4.1	Representação da estrutura: (a) monoclinica e (b) ortorrômbica de FeNbO ₄ . (Software VESTA [95]).	52
4.2	Imagem ilustrativa da configuração de ordenamento AFM na estrutura FeNbO ₄ (Software VESTA [95]).	52
4.3	(a) Octaedros de NbO ₆ e FeO ₆ compartilhados em cadeias em zig-zag. (b) Representação estrutural ao longo do <i>ac</i> , mostrando as distância entre Fe-Fe, intra cadeia (<i>d</i> ₁) e inter cadeia (<i>d</i> ₂) (Software VESTA [95]). . .	53
5.1	Montagem experimental realizado para medidas de Raman com campo magnético.	57
5.2	Campo magnético em função da distância para o ímã circular de NbFeB (40x20x10mm).	58
6.1	Padrões de DRX em pó para as amostras Fe _{1-x} Cu _x NbO ₄ (<i>x</i> = 0 - 0.15). .	61
6.2	Perfis ajustados por refinamento Rietveld para Fe _{1-x} Cu _x NbO ₄ (<i>x</i> = 0 - 0.15).	62
6.3	Representação ilustrativa da célula unitária de Fe _{1-x} Cu _x NbO ₄ (ICSD-008128).(b)Ilustração do efeito Jahn-Teller promovido pela inserção de Cu ²⁺ na estrutura, mostrando a direção nas mudanças dos comprimentos de ligação e ângulo (Software VESTA[95]).	63
6.4	Espectros Raman a temperatura ambiente para Fe _{1-x} Cu _x NbO ₄ (<i>x</i> = 0 - 0.15). Na inserção, ampliação do pico 818 cm ⁻¹ mostrando o deslocamento Raman em função da substituição.	64
6.5	Perfis de ajuste a função de Lorentz dos espectro Raman para Fe _{1-x} Cu _x NbO ₄ (<i>x</i> = 0 -0.15).	66
6.6	Intensidade, deslocamento e largura a meia altura (FWHM) em função de inserção de Cu na estrutura FeNbO ₄	67
6.7	Curvas de Magnetização em função do campo para Fe _{1-x} Cu _x NbO ₄ (<i>x</i> = 0 - 0.15). (a) medidas à temperatura ambiente (300 K). (b) medidas em 5 K.	68

6.8	Curvas M vs H (modo FC e ZFC) para amostra FeNbO_4 . Na inserção, o inverso da suscetibilidade ajustada para lei de Curie-Weiss. (b) derivada da suscetibilidade.	69
7.1	Perfil DRXS Rietveld onde as cruces vermelhas são os dados experimentais, as linhas pretas o padrão ajustado, as linhas azuis denotam a diferença entre os padrões experimental e ajustado e as barras verticais verdes as posições de Bragg.	71
7.2	a) Microscopia eletrônica de varredura (MEV). b) Distribuição de tamanho de partículas da amostra $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{NbO}_4$	72
7.3	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX) da amostra $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{NbO}_4$	73
7.4	(a) Perfil de ajuste a função de Lorentz do espectro Raman a temperatura ambiente; (b) Espectros Raman dependente da temperatura obtidos no processo de resfriamento ate 10 K.	74
7.5	Deslocamento Raman em função da temperatura para os modos localizados em; (a) 152 cm^{-1} , (b) 303 cm^{-1} , (c) 598 cm^{-1} e (d) 827 cm^{-1}	75
7.6	Magnetização em função do campo obtidos em 1.8, 60, 100 e 300 K. Na inserção uma ampliação na região de baixos campos.	77
7.7	Magnetização em função da temperatura no modo FC e ZFC para amostra $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{NbO}_4$, medidas com campo de 1kOe. Na inserção é mostrado a derivada da suscetibilidade ($d\chi/dT$) evidenciando a região de transição magnética.	78
7.8	(a) Isotérmicas magnéticas dependentes do campo (M-H) até 7 T medidos de T = 2 a 302 K para a amostra $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{NbO}_4$. A inserção mostra os gráficos de Arrott (H/M vs M^2). (b) ΔS_M dependente da temperatura em várias mudanças de campo magnético de 1 até 7 T. A inserção demonstra a dependência da lei de potência das curvas ΔS_M^{max} e ΔS_M^{min}	79
7.9	Espectro Mössbauer $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{NbO}_4$ à temperatura ambiente.	80
7.10	Curvas de suscetibilidade AC dependente da temperatura em baixas frequência (10^{-1} - 10^2 Hz). (a) suscetibilidade real ($\chi'(T, f)$) e (b) suscetibilidade imaginaria ($\chi''(T, f)$). (c) e (d) em altas frequências 10^2 - 10^4	82
7.11	Gráfico de Argand (modelo Cole-Cole) ajustado a equação 3.3; (a) baixas frequências; (b) altas frequências.	83
7.12	(a) Curvas de suscetibilidade imaginária dependente da frequência para diferentes temperaturas. (b) Gráfico de Arrhenius ajustado a equação 2.70 para baixas e altas frequências.	83

7.13	Representação ilustrativa da dinâmica de spin. (a) configuração AFM, na presença de ordenamento de longo alcance (LRO). (b) Configuração FIM, mostrando a reversão de spin nas cadeias FIM livres na ausência de LRO (Software VESTA [95]).	84
7.14	Curvas de suscetibilidade AC dependente da temperatura e frequência para diferentes campos DC aplicados; (a) para campo de 0.1 T, na inserção $\chi'' vs T$; b) para campo de 1 T, na inserção $\chi'' vs T$; (c) para com de 3 T; (d) suscetibilidade imaginária dependente da temperatura em função do campo DC aplicado para $f = 10$ kHz.	85
7.15	Ajuste de suscetibilidade AC: (a) Lei de Curie-Weiss modificada; (b) Lei de Curei-Weiss.	86
7.16	(a) Suscetibilidade AC dependente da temperatura e campo aplicado para frequência de 100 Hz. (b-d) Derivadas da suscetibilidade AC mostrando as temperaturas de transição T'_N e T_t	87
8.1	(a) Curvas de magnetização dependente da temperatura ($M - T$) para campo de 1 kOe obtidas no processo de aquecimento (<i>curva vermelha</i>), no processo de resfriamento (<i>curva azul</i>) e em um novo processo de aquecimento. (b) curvas de magnetização em função do campo aplicado medidas em 300 e 990 K. A curva em 990 K foi obtida após as medidas de $M - T$	89
8.2	Inverso da suscetibilidade em função da temperatura ($\chi^- - T$), na inserção derivada da suscetibilidade ($d\chi/dT$) durante o processo de aquecimento (a) e resfriamento (b).	89
8.3	Representação ilustrativa de ordenamento magnéticos. (a) Configuração FIM inicial. (b) Nova configuração de ordenamento magnético após as medidas de aquecimento representando o aumento de magnetização (Software VESTA [95]).	91
8.4	Espectros Raman medidos no processo de aquecimento entre 300-900 K. Ajustes dos espectros Raman a função de Lorentz; (a) 300 K e (b) 900 K.	92
8.5	(a) Inverso da suscetibilidade magnética dependente da temperatura. Deslocamento Raman em função da temperatura obtidos no processo de aquecimento para os modos localizados em 144 cm^{-1} (b) e 597 cm^{-1} (c); (d) evolução do modo de mágnon.	93
8.6	(a) Suscetibilidade magnética dependente da temperatura obtidas no processo de resfriamento. (b) Espectro Raman obtidos no processo de resfriamento.	94

8.7	(a) Inverso da suscetibilidade magnética em função da temperatura ($\chi^{-1}-T$) medida durante o resfriamento. Deslocamento dos modos Raman: (b) 144 cm^{-1} , (c) 597 cm^{-1} e (d) modo de mágnon, no processo de resfriamento.	95
8.8	(a-b) Espectros Raman com campo aplicado obtidos no processo de aquecimento em toda faixa temperatura 300-1000 K. Deconvolução dos modos Raman: (c) 300 K e (d) 1000 K.	96
8.9	Deslocamento Raman com campo aplicado no processo de aquecimento	97
11.1	Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para amostra $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{NbO}_4$	116

Lista de Tabelas

6.1	Parâmetros de rede e fatores de qualidade obtidos por refinamento . . .	63
6.2	Modos Raman ativos e assimetria	65
7.1	Parâmetros estruturais obtidos por refinamento	71
7.2	Modos Raman ativos observados em 10 e 300 K, e suas assimetrias. . . .	76
7.3	Parâmetros Mössbauer medidos a temperatura ambiente	81
7.4	Parâmetros de ajuste do gráfico Cole-Cole	84
8.1	Modos Raman ativos em função do campo aplicado medidos em dife- rentes temperaturas e assimetria.	98
11.1	Coordenadas atômicas, ocupação e uiso obtidos por refinamento.	115

Capítulo 1

Introdução

Os materiais magnéticos são considerados como indispensáveis na aplicação da tecnologia moderna. Podem ser usados como ímãs permanentes, essenciais em dispositivos para armazenar energia em um campo magnético estático, componentes de muitos dispositivos eletromecânicos, eletrônicos, bem como, componentes em uma ampla gama de equipamentos industriais, médicos e etc[1].

O estudo dos sistemas magnéticos de baixa dimensionalidade sempre despertou bastante interesse. No entanto, o fato de ser amplamente reconhecido que nenhuma ordem magnética de longo alcance pode existir em uma dimensão, para $T > 0$, pode-se pensar que os magnetos unidimensionais são bastante tediosos e desinteressantes [2]. Entretanto, materiais reais precisam ser levados em consideração para prever ou detectar ordem magnética em sistemas de baixas dimensões, conhecidos por serem altamente anisotrópicos [3].

Fenômenos magnéticos interessantes estão associados ao surgimento de ordem magnética em sistemas de baixas dimensões. Um deles está associado a processos relaxamento magnético lento. Esses sistemas podem exibir uma dinâmica de spin lenta, mas sendo suficiente para se comportar como ímãs, mesmo na ausência de ordenamento magnético de longo alcance (LRO - do inglês *long range order*)[4, 5, 6]. Com isso, nos últimos anos, têm sido alvo de intensa investigação devido às suas atraentes propriedades magnéticas e multiferróicas que despertam potenciais aplicações, como armazenamento de informações em computação quântica, sensores magnéticos ultrafinos e dispositivos de filtro de spin de alta eficiência [7].

No entanto, até o presente momento, os materiais mais investigados são compostos moleculares que possuem como principais características a alta rotação e forte anisotropia de eixo fácil. Nesses compostos, os ligantes ou moléculas orgânicas são adequados para fornecer caminhos de troca ou blindagem das interações magnéticas entre aglomerados ou cadeias de metais de transição, induzindo a formação de sistemas de magneto de molécula única (SMM, do inglês *single-molecule magnet*) e magneto de cadeia única (SCM, do inglês *single-chain magnet*) [8, 9, 10]. Com isso, alguns desses

compostos podem se comportar como nanomagnetos moleculares em baixas temperaturas, apresentando histerese devido ao relaxamento magnético lento e exibindo efeitos quânticos e clássicos únicos [8, 11].

A origem desses comportamentos magnéticos são atribuídas à grande anisotropia magnética de eixo fácil e às fracas interações intermoleculares que dificultam a transição para a ordem 3D [12]. Tanto os SMMs quanto os SCMs possuem em comum o fenômeno de bloqueio de magnetização que está associado a uma grande anisotropia magnética de eixo fácil. Entretanto, a física essencial dos SCMs é apenas parcialmente semelhante à dos SMMs, e a competição com diferentes mecanismos de relaxação lenta da magnetização, como o comportamento do vidro de spin, que deve sempre ser verificado [12].

As principais características necessárias para observar o comportamento do SCM são uma grande anisotropia magnética de eixo fácil e interações magnéticas intercadeias fracas. Até agora, o tratamento quantitativo de SCMs foi realizado usando o modelo hamiltoniano de Ising [12]. Nesse caso, o bloqueio da magnetização define uma barreira de energia que se opõe a inversão de spin, que depende apenas do parâmetro de anisotropia para SMM, enquanto para SCM, os acoplamentos de troca intracadeia são considerados no modelo [6, 12]. Esta barreira define um tempo de relaxação característico regido pela lei de Arrhenius [13].

O fenômeno de bloqueio ocorre quando esse tempo de relaxação aumenta à medida que a temperatura diminui e se torna mais significativo do que o tempo experimental (macroscópico) [6]. Como resultado, esses sistemas podem apresentar uma magnetização remanescente, que é estável por longos períodos (escala de tempo de anos), mesmo que não haja ordenação magnética de longo alcance [5]. Essas características magnéticas são típicas de sistemas magnéticos com spins que apresentam caráter de Ising compostos por cadeias ferromagnéticas (FM) ou ferrimagnéticas (FIM), que são sistemas Ising isolados. O modelo por trás da dinâmica lenta dos SCMs é a dinâmica de Glauber (GD), que foi inicialmente desenvolvida para ferromagnetos de Ising 1D e encontrou aplicação significativa em diferentes assuntos antes do advento dos SCMs [12].

Outros fenômenos magnéticos interessantes surgem quando uma ou mais de suas dimensões são reduzidas ao tamanho atômico, que são da ordem de um único domínio [14]. Partículas em tamanhos nanométricos, no limite onde os efeitos de superfícies são majoritários, podem ser efetivamente uma superfície e, portanto, alguns dos fenômenos extraordinários em relação às propriedades magnéticas básicas são evidenciados [14]. O surgimento de um máximo na magnetização próximo à temperatura de transição (T_c) em um campo magnético fixo (pequeno) é um fenômeno das curvas termomagnéticas e é conhecido como efeito Hopkinson [15]. Esse comportamento pode ser explicado por diferentes conceitos; pode esta associado às competições entre as energias anisotrópica

e térmica ou associado à formação de monodomínios magnéticos, nesse caso, o pico estar associado à transição da região de magnetização estável para um regime superparamagnético (SPM) [15, 16].

A recente descoberta do ferromagnetismo bidimensional (2D) prova que a anisotropia magnética pode superar flutuações térmicas e estabilizar ordens magnéticas de longo alcance (LRO) no limite 2D em temperaturas finitas. Isso imediatamente desencadeou um grande interesse em possíveis aplicações baseadas em magneto 2D, variando de sensores magnéticos ultrafinos a dispositivos de filtro de spin de alta eficiência [7].

A detecção de mágnons é um desses fenômenos extraordinários, onde, as excitações coletivas de spin acima de um estado fundamental magneticamente ordenado, serve para confirmar a presença de LRO [3]. Uma onda de spin descreve a dinâmica de spin de ordenamento magnético quando é excitada, e sua frequência determina a velocidade de comutação final dos dispositivos spintrônicos ultrarrápidos de última geração [7].

Mágnons e fônons são excitações coletivas quantizadas que obedecem às estatísticas de Bose Einstein, representando quanta de energia de ondas de spin e vibrações atômicas, respectivamente [17]. A interação entre mágnons e fônons permite a hibridização entre ressonâncias magnéticas e fonônicas, o que fornece possíveis mecanismos para excitar, manipular e detectar mágnons por acoplamento a modos fonônicos [17]. Portanto, a magnônica surgiu rapidamente como uma nova tecnologia, que explora o transporte mágnon para transportar e processar informações de alta frequência em nanoescala. A magnônica utiliza a propagação de ondas de spin para realizar armazenamento e computação de informações de alta frequência é uma fronteira de pesquisa em rápido crescimento baseada na dinâmica mágnon. O interesse nisso é impulsionado principalmente pelo consumo de energia extremamente baixo em dispositivos magnônicos devido à ausência de transporte de carga [17].

O acoplamento entre onda de spin e vibração de rede (*acoplamento mágnon-fônon*) não apenas de energia do sistema mágnon, mas também é responsável por muitos fenômenos interessantes, incluindo o efeito Seebeck de spin, radiação Cherenkov de fônons por mágnons, processos mágnon-fônon Kasuya-LeCraw, e transferência de momento angular entre mágnons e fônons. Além disso, novas quasipartículas híbridas formadas pelo acoplamento de mágnons e fônons são de grande importância para a informação quântica e aplicações de computação quântica [18].

Com base nas considerações discutidas acima, a estrutura do FeNbO_4 possui um sistema de cadeia de spin em zig-zag de baixas dimensões semelhante aos compostos FeWO_4 [19] e NiWO_4 [20], que podem exibir novos fenômenos sob um campo magnético [21]. O FeNbO_4 com simetria monoclinica ($m\text{-FeNbO}_4$), pertencente ao grupo espacial $P2/c$, exibe um arranjo ordenado de cátions Fe^{3+} e Nb^{5+} , coordena-

dos octaédricamente por seis íons de oxigênio, formando assim cadeias em zig-zag de FeO_6 e NbO_6 ao longo do eixo c [22, 23]. Suas propriedades magnéticas são governadas principalmente por íons Fe^{3+} . As interações magnéticas dentro das cadeias octaédricas $Fe-O-Fe$ resultam em um ordenamento FM, formando folhas ferromagnéticas infinitas ao longo da direção cristalográfica [100] [24]. As interações entre $Fe-O-Nb-O-Fe$ através das cadeias em um ordenamento AFM e, portanto, em um antiferromagnetismo resultante [25].

A distribuição de spin em cadeia em zig-zag de $Fe_{1-x}Cu_xNbO_4$ tem todos os ingredientes essenciais necessários para a dinâmica de spin lento [6]: 1) a presença de cadeias de spin unidimensionais; 2) a substituição de Fe^{3+} ($S = 5/2$) por Cu^{2+} de alto spin ($S = 1/2$) é particularmente favorável para gerar uma forte anisotropia de eixo fácil; 3) as interações entre vizinhos mais próximos podem resultar em cadeias FIM descompensadas ($Cu^{2+}-O-Fe^{3+}$); 4) as interações entre cadeias separadas por cátions Nb ($Cu/Fe-O-Nb-O-Fe/Cu$) podem levar a um fraco acoplamento AFM (Anti-ferromagnético Parcialmente Desordenado - PDA) e 5) as cadeias são distribuídas em zig-zag rede, o que aumenta a complexidade da LRO. No entanto, até o presente momento não há relatos de comportamento do magnetismo do tipo SCM para este tipo de composto.

Sendo assim, o presente trabalho, tem-se como objetivo principal a síntese e o estudo das propriedades estruturais, estado de carga e magnéticas em baixas temperaturas (2 - 300 K) e altas temperaturas (300 - 1000 K) do sistema $Fe_{1-x}Cu_xNbO_4$ ($x = 0 - 0.25$).

Esta tese encontra-se organizada por capítulos, da seguinte maneira: No Capítulo 2 será abordado um fundamentação teórica. Capítulo 3 serão apresentados uma revisão da literaturas sobre magnetismo de baixas dimensões. Capítulo 4 apresenta uma descrição das propriedades do composto trabalhado. No Capítulo 5 serão apresentados a preparação e os procedimentos experimentais. No Capítulo 6, 7 e 8 serão destinados a exposição e discussão dos resultados. E por fim, no Capítulo 9 serão apresentadas as conclusões do trabalho.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

Neste capítulo serão abordados, de forma geral, conceitos fundamentais para as discussões e entendimento dos resultados do presente trabalho.

2.1 Fundamentos do Magnetismo

O magnetismo é uma área da Física que estuda os campos magnéticos, as propriedades magnéticas da matéria, bem como, as interações entre eles. O primeiro estudo no âmbito científico foi descrito pelo inglês William Gilbert (1540-1603), no livro *On the Magnet* em 1600 [26].

Materiais magnéticos são aqueles que apresentam momentos magnéticos ($\vec{\mu}$) permanentes, com ordem espontânea de longo alcance. O ordenamento se deve a interações de origem eletrostática e quântica, denominadas de *interação de troca* ou *intercâmbio*. As interações de troca tem origem de efeitos quânticos, superposição de funções de onda [27]. Essas interações são responsáveis pela ordem magnética que, pode ser de curto alcance, interação de troca direta, interação de troca indireta ou de longo alcance [28].

As propriedades magnéticas da matéria tem origem essencialmente dos momentos magnéticos dos elétrons em camadas incompletas nos átomos, e de elétrons desemparelhados na banda de condução (no caso de metais) e podem ser afetadas por diversas variáveis que, podem ser controladas experimentalmente, tais como; temperatura (T), pressão (P), concentração das diferentes fases, defeitos, campos magnéticos aplicados (H), grau de cristalinidade e a dimensionalidade (D) [28].

Os materiais magnéticos mais tradicionais são classificados como: diamagnéticos (DM), paramagnéticos (PM), ferromagnéticos (FM), antiferromagnéticos (AFM) e ferromagnéticos (FIM). O ordenamento magnético pode afetar diversas propriedades dos materiais como, transporte elétrico, elásticas e ópticas, entre outras [28].

2.1.1 Momento Magnético

Os momentos magnéticos dos átomos está associado aos momentos angulares dos elétrons desemparelhados e existem duas contribuições ao momento angular eletrônico, contribuição orbital e de spin. A contribuição do momento magnético orbital pode ser derivado de uma analogia clássica, levando em consideração a órbita de um elétrons em um circuito eletrônico, Fig. 2.1. Desse modo, podemos obter a magnitude do momento magnético $\vec{\mu}$ ao movimento de um elétron de carga $-e$ que se move numa orbita circular com frequência angular ω [28]:

$$|\vec{\mu}| = I\pi r^2 = \frac{-e\omega r^2}{2} \quad (2.1)$$

onde r é o raio da órbita.

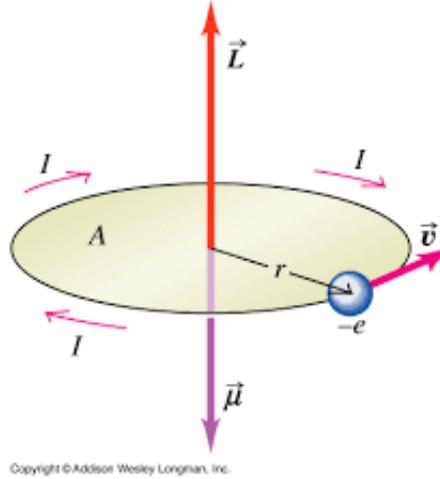


Figura 2.1: Representação do momento angular orbital \vec{L} e o momento de dipolo magnético $\vec{\mu}$ devido a um elétron girando em torno do núcleo [29].

A magnitude do momento orbital (L) é determinada pela seguinte relação

$$\vec{L} = \vec{r} \times m_e \vec{v} = m_e \omega r^2 \quad (2.2)$$

na qual m_e é a massa do elétron, e portanto o momento magnético orbital do elétron é

$$\vec{\mu} = \frac{-e}{2m_e} \vec{L} \quad (2.3)$$

As componentes do momento angular orbital do elétron são quantizadas, $L = n\hbar$. O momento magnético correspondente na direção z é $\mu_z = -e\hbar/2m_e$. O valor $e\hbar/2m_e$ é definida como *magneton de Bohr* (μ_B).

A contribuição de spin está associado a existência do momento angular intrínseco, ou momento spin, do mesmo modo que o momento orbital, mas com uma constante

de proporcionalidade duas vezes maior. Dessa forma

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{L} \begin{cases} \gamma = -e/2m_e \text{ momento angular orbital} \\ \gamma = -e/m_e \text{ momento angular de spin} \end{cases} \quad (2.4)$$

γ é o fator giromagnético.

Ou também pode ser escrito em termos do fator g do elétron:

$$\vec{\mu} = g \mu_B \vec{L} \begin{cases} g = 1 \text{ momento orbital puro} \\ g = 2 \text{ momento de spin puro.} \end{cases} \quad (2.5)$$

Como já discutido anteriormente, a natureza magnéticas dos materiais tem origem de efeitos quânticos. Partindo desse princípio, devemos usar alguns conceitos elementares da física atômica e da mecânica quântica para poder descrever o magnetismo [29]. Desse modo, podemos descrevendo átomos com somente um elétron, os chamados átomos hidrogenóides. Os níveis de energia de um átomo são obtidos da equação de Schrödinger:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V \right] \Psi = E \Psi \quad (2.6)$$

onde V é potencial no qual o elétron se move. Mudando para coordenadas esféricas, adequadas à simetria do problema, e supondo que a função de onda é o produto de uma função radial e duas funções angulares

$$\Psi = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad (2.7)$$

obtemos três equações diferenciais independentes, com soluções das partes radiais e angulares. O conjunto de soluções fornecem os números quânticos dos elétrons:

Número Quântico Principal n . Esse número essencialmente determina a energia da camada. As camadas são tradicionalmente denotadas pelas letras K, L, M, N, e assim por diante, para $n = 1, 2, 3, \dots$

Número Quântico Orbital l . Determina o momento angular orbital do elétron, cuja magnitude é dada por $\sqrt{l(l+1)}\hbar$.

O número l é um inteiro que pode tomar valores $0, 1, 2, \dots, n-1$; os elétrons são então chamados s, p, d, f , e assim por diante. Na descrição relativística do átomo, a energia dos elétrons também depende de l .

Número Quântico Magnético m_l . Este fornece as componentes do momento orbital ao longo de uma direção específica. O número m_l pode ser igual a $l, l-1, l-2, \dots, 0, \dots, -(l-1), -l$; isto é, toma $2l+1$ valores. Na representação espacial das grandezas atômicas, conhecida como modelo vetorial, o momento orbital pode apontar apenas para certas direções e suas projeções são dadas pelos m_l ; isto é chamado quantização espacial.

Número Quântico de Spin m_s . A teoria de Dirac introduz outro número; o número quântico de spin, que pode ter valores $1/2$ e $-1/2$.

Portanto, o estado do elétron é caracterizado por quatro números quânticos: n , l , m_l e m_s . Desse modo, a magnitude dos momentos magnético, pode ser escrito como, momento angular orbital

$$|\mu^l| = \frac{e}{2m_e} \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad (2.8)$$

e as componentes dos momentos, angular orbital (μ^l) e de spin (μ^s) na direção z é definida como

$$|\mu_z^l| = \frac{e}{2m_e} m_s \hbar \quad (2.9)$$

$$|\mu_z^s| = \frac{e}{m_e} m_s \hbar. \quad (2.10)$$

Os momentos orbital e de spin interagem um entre si, assim como interagem com os momentos dos diferentes elétrons do mesmo átomo. Essas interações podem ser descritas por produtos escalares dos operadores momento angular. Isso conduz ao acoplamento de spins e momentos orbitais de diferentes elétrons, formando o momento angular total de spin (S) e o momento angular total orbital (L). Este é o tipo de acoplamento de momento angular mais comum, chamado acoplamento LS, ou *acoplamento Russell-Saunders*. Os spins se acoplam para formar o spin total S ($s_i \rightarrow S$) e os momentos orbitais se acoplam para formar L ($l_i \rightarrow L$).

Os momentos totais de spin e orbital interagem através da interação spin-órbita atômica, descrita pela seguinte relação

$$W_j = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (2.11)$$

onde λ é a constante de acoplamento spin-órbita. L e S se combinam para formar o momento angular total J ($L + S \rightarrow J$) e o número quântico correspondente é J . No acoplamento LS, um nível atômico é caracterizado por um conjunto L, S , e J . J pode tomar valores

$$J = |L - S|, |L - S + 1|, \dots, |L + S - 1|, |L + S| \quad (2.12)$$

e os níveis definidos por esses valores de J são chamados *multipletos*. A projeção de J ao longo de uma direção arbitrária é quantizada, e o número quântico correspondente é M_J , que pode tomar os valores

$$M_J = J, J - 1, \dots, -J + 1, -J. \quad (2.13)$$

Um estado atômico é definido por um conjunto de L, S, J e M_J , ou por L, S, J, M_S e M_J . Os valores máximos de L e S são dados por $\sum_i l_i$ e $\sum_i s_i$, mas, em cada átomo,

os valores de L e S do estado fundamental seguem regras empíricas conhecidas como regras de Hund:

1. A combinação de s_i que resulta na menor energia – e, portanto, é a configuração mais estável – é aquela para a qual a quantidade $2S + 1$ é máxima.

2. Quando a primeira regra é satisfeita, existem vários valores possíveis para L (para um mesmo valor de $2S + 1$); o mais estável é aquele que torna L máximo. Esses valores definem o nível atômico do estado fundamental.

A origem das regras de Hund está no princípio de Pauli, que proíbe dois elétrons de terem os mesmos números quânticos. Os elétrons de spin paralelo evitam-se uns aos outros e isso reduz a repulsão coulombiana entre eles. Isto faz os spins se acoplarem em paralelo, conduzindo ao valor máximo de S no estado fundamental.

Quando a constante de acoplamento spin-órbita λ (Eq. (2.11)) é positiva (o que ocorre quando a camada é menos do que meio cheia), a configuração de energia mínima é obtida para L e S antiparalelos, isto é, para $J = L - S$. Para uma camada mais do que meio cheia, o contrário ocorre, e $J = L + S$. Como exemplo o $\text{Co}^{2+}(3d^7)$, nele a subcamada $3d$ contém 7 dos 10 elétrons possíveis. Nesse caso, a subcamada está mais do que meio cheia e, portanto, o estado fundamental é caracterizado pelo número quântico $J = L + S = 9/2$, como ilustrado na Fig. 2.2.

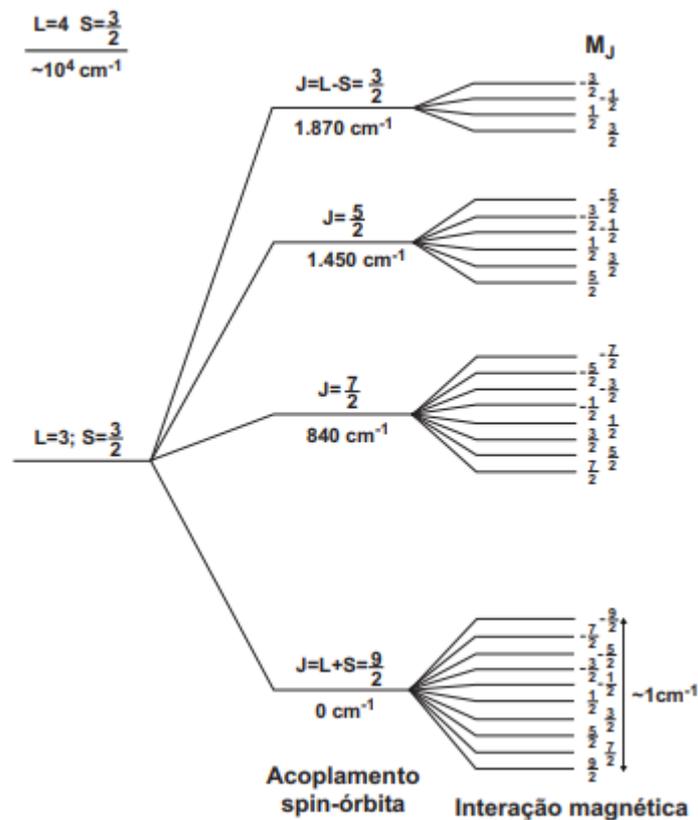


Figura 2.2: Níveis de energia do íon livre Co^{2+} (configuração eletrônica $3d^7$) [28].

O acoplamento entre os momentos angulares L e S e entre os momentos magnéticos associados μ_L e μ_S está representado na Fig. 2.3. Para um átomo com L e S não nulos verificam-se os seguintes momentos magnéticos orbital e de spin são respectivamente:

$$\mu_L = -\mu_B \mathbf{L} \quad e \quad \mu_S = -2\mu_B \mathbf{S} \quad (2.14)$$

O momento magnético total μ tem uma componente μ_J ao longo de J e uma componente μ' que precessiona em torno de J e não é eficaz, Fig. 2.3.

$$\mu = \mu_J + \mu' \quad (2.15)$$

escrevendo $\mu_J = -g\mu_B J$, onde $|\mu_J| = g\mu_B \sqrt{J(J+1)}$ resulta em

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.16)$$

conhecido como *fator g de Landé* [28].

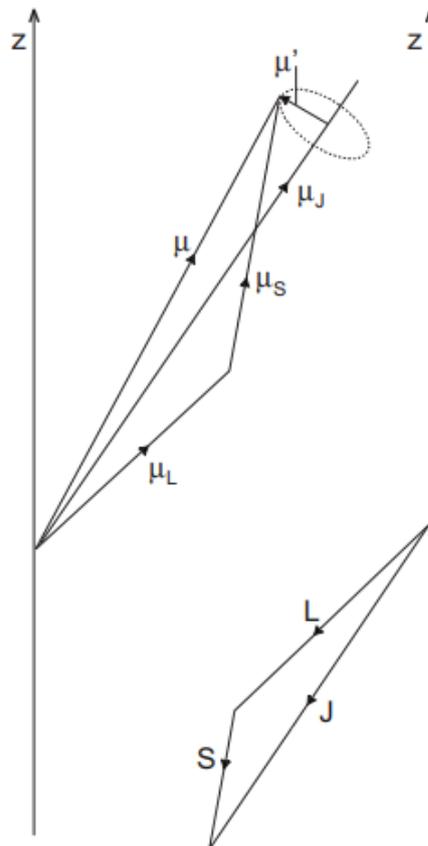


Figura 2.3: Representação vetorial dos momentos angulares L, S, e J, e dos seus correspondentes momentos magnéticos, μ_L , μ_S e μ_J [28].

2.2 Paramagnetismo

O comportamento magnético de materiais paramagnéticos (PM) pode ser descrito, de forma simplificada, considerando que os momentos magnéticos distintos de cada átomo não interagem entre si. Desse modo, um composto de N átomos magnéticos idênticos, em que cada um possui um momento magnético μ e sem a aplicação de um campo magnético externo (\mathbf{H}) se orientam de forma aleatória, Fig. 2.4 (a). Já na presença de um campo magnético externo aplicado os momentos de dipolo magnético tendem a se orientar na direção do campo magnético aplicado, sendo este efeito chamado paramagnetismo na matéria, Fig. 2.4 (b)[29].

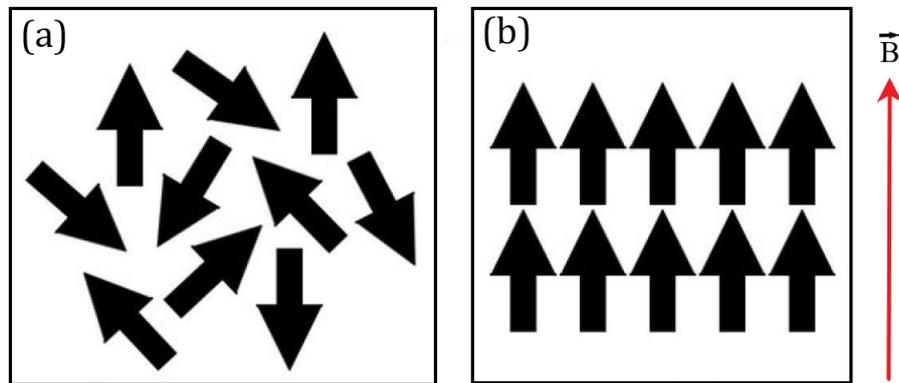


Figura 2.4: Ilustração de um sistema Paramagnético; (a) na ausência de campo externo os momentos magnéticos possuem direções aleatórias, (b) na presença de campo, os momentos magnéticos se orientam na direção do campo externo aplicado (H). adaptado de [30].

Como os átomos não interagem entre si, as únicas contribuições para o Hamiltoniano vêm de sua interação com o campo magnético aplicado e, como são idênticos, precisamos considerar apenas o Hamiltoniano para um único átomo.

$$\mathcal{H} = -\mu \cdot \mathbf{H} \quad (2.17)$$

Se for considerado um campo magnético aplicado na direção z o Hamiltoniano pode ser descrito da seguinte maneira.

$$\mathcal{H} = -\mu H \quad (2.18)$$

A solução da equação 2.18 fornece os autovalores que determinam as energias magnéticas de cada autoestado.

$$E_m = -g\mu_B m H, \quad m = J, J-1, \dots, -J \quad (2.19)$$

Levando em consideração que os N átomos do sistema são idênticos e não interagentes (*semelhante ao gás de elétrons livres*) suas propriedades pode ser descritos em

termos da mecânica estatística, logo, sua função de partição pode ser descrita como

$$Z_J = \sum_{m=-J}^J e^{g\mu_B m H/kT} \quad (2.20)$$

onde anexamos o subscrito J como um lembrete de que os resultados dependem do momento angular total. É conveniente expressar Z_j na forma

$$Z_J(x) = \sum_{m=-J}^J e^{mx/J} = \frac{\sinh\left(\frac{2J+1}{2J}x\right)}{\sinh\left(\frac{1}{2J}x\right)} \quad (2.21)$$

onde

$$x = \frac{g\mu_B J H}{kT} \quad (2.22)$$

é uma razão entre as energias térmicas e magnéticas.

O momento magnético do sistema de N átomos é determinado pela seguinte expressão,

$$M = (\mu_{Jz}) = N g \mu_B (J_z) = N g \mu_B \frac{\text{Tr}[J_z e^{H/kT}]}{Z_J(x)} \quad (2.23)$$

Esta expressão pode então ser reduzida à forma útil

$$M = N g \mu_B J B_J(x) \quad (2.24)$$

onde B_j é chamada de função de Brillouin

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\frac{x}{2J}. \quad (2.25)$$

Resultados experimentais com amostras PM, com valores de B e T obtidos nas condições experimentais mais comuns, os valores de $x = g\mu_B J H/kT$ são pequenos ($x \ll 1$). Para pequenos argumentos, a função $\coth(x)$ é igual a

$$\coth(x) = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} + \dots \quad (2.26)$$

Substituindo em $B_J(x)$

$$B_J(x) \approx \frac{J+1}{3J} x \quad (2.27)$$

logo a magnetização pode ser reescrita como

$$M = N g \mu_B J \frac{J+1}{3J} x \quad (2.28)$$

substituindo x

$$M = \frac{Ng^2\mu_B^2JB(J+1)}{3kT} \quad (2.29)$$

Suscetibilidade magnética

A partir desse resultado podemos determinar a suscetibilidade, isto é, a razão de variação $\partial M/\partial H$ nesta região (x pequeno). A suscetibilidade por volume, χ , é obtida sabendo-se que em um volume unitário temos

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = \mu_0 \frac{\partial M}{\partial B} \quad (2.30)$$

ou

$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2JB(J+1)}{3kT} = \frac{C}{T} \quad (2.31)$$

relação conhecida como *lei de Curie*, obedecida pela suscetibilidade de muitas substâncias; C, a constante de Curie, é dada por

$$C = \frac{Ng^2\mu_B^2JB(J+1)}{3k} \quad (2.32)$$

Se os valores de L, S e J do átomo magnético forem conhecidos, a teoria desenvolvida aqui pode ser verificada em relação ao experimento comparando os valores medidos e teóricos de C de (2.32). Outra maneira, talvez mais comum, de fazer a comparação é calcular o momento magnético efetivo

$$\mu_{eff}^{cal} = g\sqrt{J(J+1)} \quad (2.33)$$

e compara-lo com o valor experimental

$$\mu_{eff}^{exp} = \left(\frac{3kC}{N\mu_B^2} \right)^{1/2} \quad (2.34)$$

Se a comparação for feita convertendo os dados experimentais em valores molares de modo que $N = N_0$, o número de Avogadro, o cálculo será simplificado lembrando que $(3k/N_0\mu_B^2)$ é aproximadamente 8 [31]. Desse modo, a equação (2.34) pode ser reescrita como [32],

$$\mu_{eff}^{exp} = \sqrt{8C}\mu_B \quad [cgs] \approx 800\sqrt{C}\mu_B \quad [SI] \quad (2.35)$$

Os valores experimentais de C são determinados através do ajuste linear (equação 2.31) a curva de χ^{-1} vs T, como ilustrado na Fig. 2.5.

$$C_{exp} = \frac{1}{Slope} \quad (2.36)$$

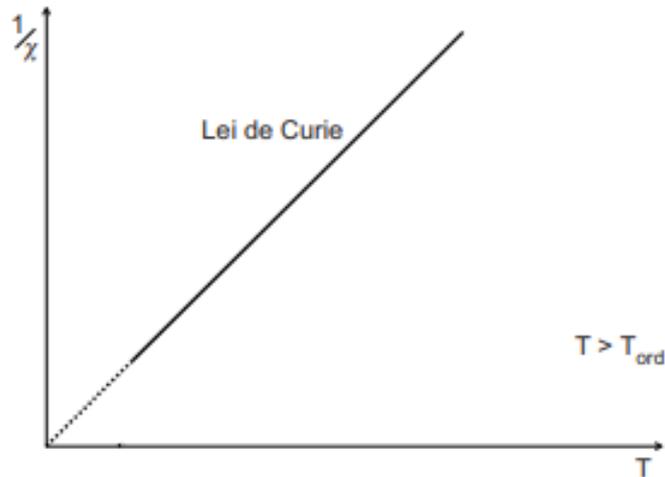


Figura 2.5: Variação em relação à temperatura do inverso da suscetibilidade ($1/\chi$) de um material paramagnético (*lei de Curie*), adaptado de Guimarães [28].

2.3 Ferromagnetismo

Materiais ferromagnéticos (FM) apresentam magnetização espontânea (*magnetização não nula*) mesmo na ausência de um campo magnético aplicado. Nesse estado de ordenamento, todos os momentos magnéticos estarão alinhados ao longo de uma única direção. A magnetização existe devido ao acoplamento entre os momentos magnéticos resultantes dos átomos e íons que formam o material [29]. No caso em que um campo magnético H é aplicado, a energia desse estado de ordenamento é descrito pelo seguinte hamiltoniano

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij} J_{ij} S_i \cdot S_j + g\mu_B \sum_j S_j \cdot H \quad (2.37)$$

onde J_{ij} são as constantes de interação de troca (*acoplamento*) entre os vizinhos mais próximos, g é o fator giromagnético, μ_B é o magneton de Bohr, S é o operador momento angular dos íons em cada sítio da rede (i, j) e H é campo magnético aplicado. Valores positivos de constantes de acoplamento ($J_{ij} > 0$), garantem o alinhamento ferromagnético. O primeiro termo à direita é a energia de troca descrita por Heisenberg. O segundo termo à direita é a energia de Zeeman. Para simplificar o caso, vamos supor que estamos lidando com um sistema no qual não há momento angular orbital, de modo que $L = 0$ e $J = S$ [2].

O modelo de Weiss para o ferromagnetismo

Para solucionar a equação 2.37 é necessário fazer uma aproximação, definindo um campo molecular efetivo no i -ésimo sítio como

$$H_m = -\frac{2}{g\mu_B} \sum_j J_{ij} S_j \quad (2.38)$$

Sua energia é devida a uma parte de Zeeman $g\mu_B S_i \cdot H$ e um fator de interação de troca. A interação de troca total entre o spin i e seus vizinhos é $-2 \sum_j J_{ij} S_i \cdot S_j$, onde o fator de 2 é devido ao duplo contagem. Este termo pode ser escrito como

$$-2S_i \cdot \sum_j J_{ij} S_j = -g\mu_B S_i \cdot H_m \quad (2.39)$$

Assim, a interação de troca é substituída por um campo molecular efetivo H_m produzido pelos spins vizinhos. O hamiltoniano efetivo agora pode ser escrito como

$$\mathcal{H} = g\mu_B \sum_i S_i \cdot (H + H_m) \quad (2.40)$$

que agora se parece com o hamiltoniano para um PM em um campo magnético $H + H_m$.

Nessa descrição é considerado que todos os íons magnéticos experimentam o mesmo campo molecular. Para um FM, o campo molecular atuará de modo a alinhar os momentos magnéticos vizinhos. Isso ocorre porque as interações de troca dominantes são positivas. Como o campo molecular mede o efeito do ordenamento do sistema, pode-se supor que

$$H_m = \lambda M \quad (2.41)$$

onde λ é uma constante que parametriza a intensidade do campo molecular em função da magnetização. Para um FM, $\lambda > 0$. Por causa da grande energia de Coulomb envolvida na interação de troca, o campo molecular é frequentemente encontrado extremamente grande em FM.

Agora podemos tratar este problema como se o sistema fosse um simples PM colocado em um campo magnético $H + H_m$. Em baixa temperatura, os momentos podem ser alinhados pelo campo molecular interno, mesmo sem nenhum campo aplicado estar presente. Esse alinhamento dá origem ao campo molecular interno que causa o alinhamento em primeiro lugar. À medida que a temperatura aumenta, as flutuações térmicas começam a destruir progressivamente a magnetização e a uma temperatura crítica a ordem será destruída.

Para encontrar soluções para este modelo, é necessário resolver simultaneamente

as equações

$$\frac{M}{M_s} = B_j(y) \quad (2.42)$$

onde

$$y = \frac{g_j \mu_B J (H + \lambda M)}{k_B T}$$

Sem o termo λM devido ao campo molecular, isso seria idêntico ao nosso tratamento de um PM [2].

Região paramagnética

Acima da temperatura de Curie ferromagnético (T_c), a magnetização espontânea é zero, Fig. 2.6. A aplicação de um campo magnético irá, entretanto, produzir uma magnetização. Desde que H seja pequeno o suficiente para que os efeitos de saturação possam ser desprezados, a magnetização é dada por [33],

$$M = N g \mu_B J \frac{J+1}{3J} y \quad (2.43)$$

Depois de substituir por y e resolver para M/H , a equação 2.43 produz

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T - \theta} \quad (2.44)$$

relação conhecida como a *lei de Curie-Weiss*, onde

$$C = \frac{N g^2 \mu_B^2 J B (J+1)}{3k} \quad (2.45)$$

e

$$\theta = \lambda \frac{N g^2 \mu_B^2 J B (J+1)}{3k} = \lambda C \quad (2.46)$$

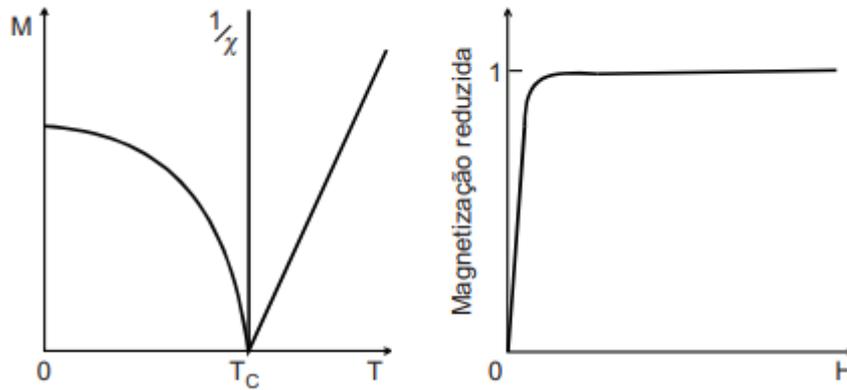


Figura 2.6: Variação em relação à temperatura da magnetização M de um material ferromagnético, dependência do inverso da suscetibilidade ($1/\chi$), e dependência da magnetização com o campo magnético aplicado, adaptado de Guimarães [28].

2.4 Antiferromagnetismo

Materiais antiferromagnéticos (AFM) são definidos como aqueles no qual o forte acoplamento entre os dipolos favorecem o arranjo antiparalelo. A origem dessa definição foi proposta por Néel, partindo de algumas considerações; inicialmente é considerado que uma substância AFM é composta de duas sub-redes, uma das quais tende a ser antiparalela às da outra. Além disso, que o momento magnético das duas sub-redes era igual, de modo que o momento líquido dos materiais era zero, ver ilustração mostrada na Fig. 2.7. Desde a hipótese original de Néel, o termo antiferromagnetismo foi estendido para incluir materiais com mais de duas sub-redes e aqueles com arranjos triangulares, espirais ou de spin inclinado; o último pode ter um pequeno momento magnético diferente de zero [33].

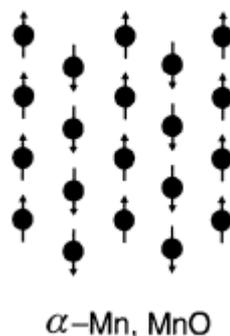


Figura 2.7: Representação esquemática do antiferromagnetismo em duas sub-redes, com exemplos de materiais antiferromagnéticos, adaptado de Guimarães [28].

Teoria do campo Molecular do Antiferromagnetismo

A teoria do campo molecular para o caso mais simples, ou seja, considerando um material AFM caracterizado por duas sub-redes A e B . Um exemplo específico são as estrutura com rede cúbica de corpo centrado, como por exemplo, MnO_2 . Nesse caso, a rede A consistindo nas posições dos cantos e a rede B , as posições do corpo. Um átomo em um sítio A então tem vizinhos mais próximos que estão todos nos sítios B e os próximos vizinhos mais próximos que estão todos nos sítios A . Uma situação semelhante vale para um átomo em um sítio B . Desse modo, o campo molecular H_m atuando em um átomo em um sítio A pode então ser escrito como

$$H_{mA} = -N_{AA}M_A - N_{AB}M_B \quad (2.47)$$

onde M_A e M_B são as magnetizações das sub-redes A e B , respectivamente, N_{BB} é uma constante de campo molecular para a interação do vizinho mais próximo e N_A é uma constante de campo molecular para a próxima interação do vizinho mais próximo. Da mesma forma, o campo molecular H_{mB} atuando em um átomo em um sítio B pode ser escrito

$$H_{mB} = -N_{BA}M_A - N_{BB}M_B \quad (2.48)$$

Como o mesmo tipo de átomo ocupa os locais da rede A e B , $N_{AA} = N_{BB} = N_{ii}$ e $N_{AB} = N_{BA}$. Então, se um campo H também for aplicado, os campos H_A e H_B em um átomo nas redes A e B , respectivamente, são dados por

$$H_A = H - N_{AA}M_A - N_{AB}M_B \quad e \quad H_B = H - N_{BA}M_A - N_{ii}M_B \quad (2.49)$$

A interação entre vizinhos mais próximos é AFM e, portanto, a constante de campo molecular N_{AB} deve ser positiva. Por outro lado, N_{ii} pode ser positivo, negativo ou até mesmo nulo, dependendo do material em particular. No equilíbrio térmico, as magnetizações das sub-redes são dadas por

$$M_A = \frac{1}{2}Ng\mu_BSB_S(x_A) \quad (2.50)$$

onde

$$x_A = \frac{Sg\mu_B}{kT}H_A, \quad e \quad B_S(x_A) = \frac{2S+1}{2S} \coth \frac{2S+1}{2S}x_A - \frac{1}{2S} \coth \frac{x_A}{2S} \quad (2.51)$$

e

$$M_B = \frac{1}{2}Ng\mu_BSB_S(x_B) \quad (2.52)$$

onde

$$x_B = \frac{Sg\mu_B}{kT}H_B, \quad e \quad B_S(x_B) = \frac{2S+1}{2S} \coth \frac{2S+1}{2S}x_B - \frac{1}{2S} \coth \frac{x_B}{2S} \quad (2.53)$$

Aqui N é o número total de átomos (ou íons) com um momento de dipolo permanente

por unidade de volume, e J foi igualado a S .

Comportamento acima da temperatura Néel

Embora não haja ordenação AFM acima da temperatura de Néel (T_N), uma pequena magnetização é induzida pelo campo aplicado. Para os valores usuais de campo aplicado, os efeitos de saturação são desprezíveis e a função de Brillouin pode ser substituída pelo primeiro termo da expansão em série de x (equação 2.27), ou seja, $Bs(x) = [(S + 1)/3S]x$. Então as equações 2.50 e 2.52 tornam-se

$$M_A = \frac{Ng^2\mu_B^2S(S+1)}{6kT}H_A \quad e \quad M_B = \frac{Ng^2\mu_B^2S(S+1)}{6kT}H_B \quad (2.54)$$

agora

$$H_A = |H - N_{ii}M_A - N_{AB}M_B| = H - N_{ii}M_A - N_{AB}M_B \quad (2.55)$$

uma vez que H , M_A e M_B são paralelos na região PM. De forma similar

$$H_B = H - N_{ii}M_B - N_{AB}M_A \quad (2.56)$$

A substituição desses valores de H_A e H_B nas equações anteriores para M_A e M_B dá

$$M_A = \frac{Ng^2\mu_B^2S(S+1)}{6kT}(H - N_{ii}M_A - N_{AB}M_B) \quad (2.57)$$

e

$$M_B = \frac{Ng^2\mu_B^2S(S+1)}{6kT}(H - N_{AB}M_B - N_{ii}M_A) \quad (2.58)$$

A soma das equações (2.57) e (2.58) resulta em

$$M = M_A + M_B = \frac{Ng^2\mu_B^2S(S+1)}{6kT}(2H - (N_{ii} + N_{AB})M) \quad (2.59)$$

Portanto, a suscetibilidade $\chi = M/H$ é dada por

$$\chi = \frac{C}{T + \theta} \quad (2.60)$$

essa relação é conhecida como a *lei de Curie-Weiss*, onde

$$C = \frac{Ng^2\mu_B^2S(S+1)}{3k} \quad e \quad \theta = \frac{1}{2}C(N_{ii} + N_{AB}). \quad (2.61)$$

A Fig. 2.8 (b) ilustra o comportamento de um AFM e sua região de transição, em uma curva $1/\chi$ vs T , definido pela da equação 2.60 e demonstra a temperatura de transição magnética definida por Néel (T_N).

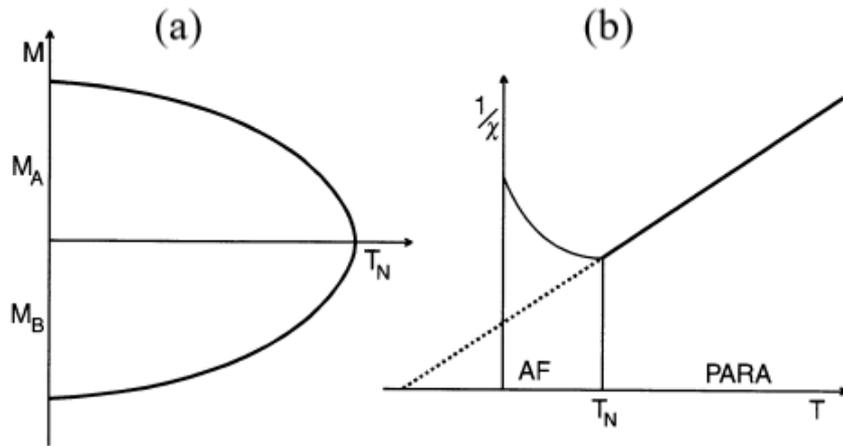


Figura 2.8: (a) Representação esquemática da variação da magnetização dependente da temperatura de duas sub-redes um material AFM. (b) variação do inverso da suscetibilidade ($1/\chi$); representação esquemática do antiferromagnetismo, com exemplos de materiais antiferromagnéticos, adaptado de Guimarães [28].

2.5 Ferrimagnetismo

Materiais ferrimagnéticos (FIM) são caracterizados pela existência, abaixo de uma certa temperatura, de magnetização espontânea que surge de um arranjo antiparalelo dos dipolos magnéticos atômicos fortemente acoplados [33]. Um exemplo simples originalmente considerado é uma substância composta de duas sub-redes com os momentos magnéticos de uma sub-rede tendendo a ser antiparalelos aos da outra. Quando as magnetizações da sub-rede não são iguais, haverá um momento magnético líquido diferente de zero.

Assim como para o AFM, o conceito de FIM foi ampliado para incluir materiais com mais de duas sub-redes e com outras configurações de spin, como arranjos triangulares ou espirais. Existe então a questão do ponto de divisão entre os materiais FIM e aqueles AFM com um pequeno momento magnético. Geralmente assume-se que um material FIM tem uma magnetização líquida apreciável, embora nenhuma definição precisa do termo apreciável tenha sido dada. Mesmo para um sistema de duas sub-redes, existem vários esquemas que podem levar ao FIM. Quanto ao caso AFM, as duas sub-redes são denotadas por A e B [33].

A Teoria do Campo Molecular do Ferrimagnetismo

Para duas sub-redes, os campos moleculares para um FIM são formalmente os mesmos de um AFM, ou seja,

$$H_{mA} = -N_{AA}M_A - N_{AB}M_B \quad e \quad H_{mB} = -N_{BA}M_A - N_{BB}M_B \quad (2.62)$$

No equilíbrio $N_{AB} = N_{BA}$ como antes. No entanto, agora $N_{AA} \neq N_{BB}$, uma vez que as sub-redes são cristalograficamente desiguais. Com isso $M_A \neq M_B$, então, se um campo H também for aplicado, os campos H_A e H_B em um átomo nas sub-redes A e B, respectivamente, são

$$H_A = H - N_{AA}M_A - N_{AB}M_B \quad e \quad H_{mB} = -N_{BA}M_A - N_{BB}M_B \quad (2.63)$$

Aqui $N_{AB} > 0$, já que a interação entre as duas sub-redes é AFM. As outras constantes de campo molecular, N_{AA} e N_{BB} , podem em princípio ser positivas ou negativas, mas aparentemente são positivas para a grande maioria dos materiais FIM. Além disso, eles geralmente são pequenos em comparação com o N_{AB} . Geralmente é comum expressar as constantes de campo molecular N_{AA} e N_{BB} em termos de N_{AB} pelas equações

$$N_{AA} = \alpha N_{AB} \quad e \quad N_{BB} = \beta N_{AB} \quad (2.64)$$

As magnetizações das sub-redes em equilíbrio térmico são dadas por

$$M_A = \sum_i N_i g_i \mu_B S_i B_{S_i}(x_A) \quad (2.65)$$

onde

$$x_A = \frac{S_i g_i \mu_B}{kT} H_A, \quad e \quad B_{S_i}(x_A) = \frac{2S_i + 1}{2S_i} \coth \frac{2S_i + 1}{2S_i} x_A - \frac{1}{2S_i} \coth \frac{x_A}{2S_i} \quad (2.66)$$

juntamente com expressões similares para x_B e $B_{S_j}(x_B)$. Aqui N_i , é o número de átomos por unidade de volume com o número quântico de spin S_i . Se o momento angular orbital não for completamente extinto, o valor de g será diferente de 2; se não houver resfriamento algum, será necessário substituir S por J . Como nas discussões anteriores, o assunto é desenvolvido em vários subtítulos

Região paramagnética

A temperatura crítica acima da qual a magnetização espontânea de um FIM desaparece tem sido chamada de temperatura Curie (T_C) ou Néel (T_N). Além das conexões históricas, ambos os termos obviamente têm algum mérito lógico: temperatura de Curie porque há magnetização espontânea e temperatura de Néel porque a ordenação do momento é não paralela (geralmente antiparalela). No entanto, é uma pena que outro termo bem diferente não seja usado. Afinal, alguns materiais podem ser FM em uma região de temperatura e FIM em outra; outros materiais podem ter fases AFM e FIM. Em um esforço para reduzir o perigo de ambiguidade, denotaremos a temperatura crítica por T_{FN} e a chamaremos de temperatura FIM de Néel ou apenas temperatura

de Néel [33]. Acima de T_{FN} , a aproximação usual para a função de Brillouin pode ser feita (equação 2.27), desde que não haja efeitos de saturação. As magnetizações das sub-redes são então dadas por

$$M_A = \frac{C_A}{T} H_A \quad e \quad M_B = \frac{C_B}{T} H_B \quad (2.67)$$

onde

$$C_A = \sum_i \frac{N_i g^2 \mu_B^2 S_i(S_i + 1)}{3k} \quad e \quad C_B = \sum_j \frac{N_j g^2 \mu_B^2 S_j(S_j + 1)}{3k} \quad (2.68)$$

Os campos magnéticos podem ser escritos na forma escalar

$$H_A = H - N_{AA}M_A - N_{AB}M_B \quad e \quad H_B = H - N_{BA}M_A - N_{BB}M_B \quad (2.69)$$

A substituição dos campos na equação 2.67 leva a

$$\begin{aligned} (T + C_A N_{AA})M_A + C_A N_{AB}M_B &= C_A H \\ C_B N_{AB}M_A + (T + C_B N_{BB})M_B &= C_B H \end{aligned} \quad (2.70)$$

Essas equações então produzem as magnetizações da sub-redes

$$\begin{aligned} M_A &= \frac{C_A(T + C_B N_{BB}) - C_A C_B N_{AB}}{(T + C_A N_{AA})(T + C_B N_{BB}) - C_A C_B N_{AB}^2} H \\ M_B &= \frac{C_B(T + C_A N_{AA}) - C_A C_B N_{AB}}{(T + C_A N_{AA})(T + C_B N_{BB}) - C_A C_B N_{AB}^2} H \end{aligned} \quad (2.71)$$

A adição dessas duas equações fornece imediatamente uma expressão para a suscetibilidade [$\chi = (M_A + M_B)/H$]. Sua inversa pode ser escrita de uma forma mais conveniente. Fazendo a divisão longa indicada, é fácil mostrar que

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} - \frac{1}{\chi_0} - \frac{\sigma}{T - \theta'} \quad (2.72)$$

onde

$$C = C_A + C_B \quad (2.73)$$

e

$$\begin{aligned} \frac{1}{\chi_0} &= -\frac{1}{C^2} (C_A^2 N_{AA} + C_B^2 N_{BB} + 2C_A C_B N_{AB}), \\ \sigma &= \frac{C_A C_B}{C^3} \{C_A^2 (N_{AA} - N_{AB})^2 + C_B^2 (N_{BB} - N_{AB})^2 \\ &\quad - 2C_A C_B [N_{AB}^2 - (N_{AA} + N_{BB})N_{AB} + N_{AA}N_{BB}]\}, \\ \theta' &= -\frac{C_A C_B}{C} (N_{AA} + N_{BB} - 2N_{AB}) \end{aligned}$$

A representação gráfica da equação 2.72 é uma hipérbole. Sua assíntota ($T \rightarrow \infty$) é dada por

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} - \frac{1}{\chi_0} \quad (2.74)$$

Como geralmente $N_{AB} > |N_{AA}|, |N_{BB}|$ e, além disso, na maioria dos casos, N_{AB}, N_{AA} e N_{BB} são todos positivos, a interceptação $1/\chi$ ($= -1/\chi_0$) é positiva. Se θ for definido como o T de interceptação encontrado por extrapolação da linha, então

$$\theta = -\frac{C}{\chi_0} \quad (2.75)$$

e a equação 2.72 pode ser escrita como

$$\chi = \frac{C}{T + \theta'} \quad (2.76)$$

onde $\theta > 0$.

A Equação 2.76 é formalmente a mesma da suscetibilidade de um antiferromagneto acima de T_N (equação 2.60), em que θ é a temperatura “paramagnética”. Portanto, para uma temperatura suficientemente acima de T_{FN} , o $1/\chi$ versus T plot tem essencialmente a mesma relação linear prevista pela teoria de campo molecular para materiais antiferromagnéticos. Agora, como, presumivelmente, $T_{FN} > 0$ e a suscetibilidade é infinita neste ponto, a curva $1/\chi$ versus T deve ter uma curvatura considerável logo acima da temperatura ferrimagnética de Néel. Esse comportamento é ilustrado na Fig. 2.9. A rápida mudança de $1/\chi$ perto de T_{FN} está em contraste marcante com

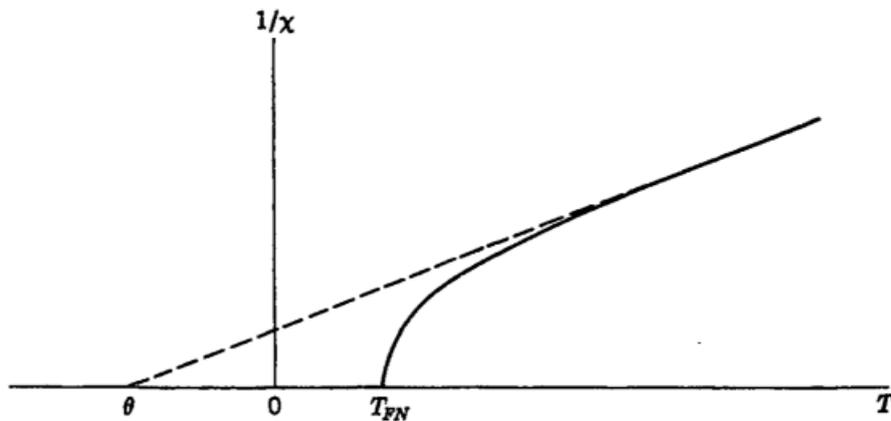


Figura 2.9: Inverso da suscetibilidade ($1/\chi$) de um ferrimagneto acima da temperatura Néel T_{FN} de acordo com a teoria de campo molecular. A assíntota da hipérbole também é plotada [33]

os casos FM e AFM. Este fenômeno tem sua origem física nas magnitudes relativas das magnetizações da sub-rede, que diferem não apenas porque $C_A \neq C_B$, mas também por um efeito antiparalelo.

2.6 Magnetismo de baixa dimensão

A dimensionalidade de uma amostra, isto é, a forma como se apresenta, seja como um corpo sólido macroscópico (3D), um filme ultrafino (2D), um fio de diâmetro nanoscópico (nanofio) (1D), ou um agregado de poucos átomos (ponto quântico) (0D), afeta suas propriedades magnéticas. As propriedades magnéticas dos sistemas de baixa dimensionalidade são estudadas no âmbito do nanomagnetismo [28].

Embora seja amplamente reconhecido que nenhuma ordem magnética de longo alcance pode existir em baixas dimensões para $T > 0$, portanto, pode-se pensar que os magnetos unidimensionais são bastante tediosos e desinteressantes [2]. Entretanto, materiais reais precisam ser levados em consideração para prever ou detectar ordem magnética em sistemas de baixas dimensões, conhecidos por serem altamente anisotrópicos [3]. O surgimento de materiais magnéticos de Van der Waals (VdW) forneceu ricas oportunidades para explorar ordens magnéticas em sistemas que se aproximam continuamente do verdadeiro limite bidimensional (2D)[3].

Fenômenos magnéticos interessantes estão associados ao surgimento de ordem magnética em sistemas de baixas dimensões (0D, 1D e 2D). A recente descoberta do FM bidimensional (2D) prova que a anisotropia magnética pode superar flutuações térmicas e estabilizar ordens magnéticas de longo alcance (LRO) no limite 2D em temperaturas finitas. A detecção de mágnons, excitações coletivas de spin acima de um estado fundamental magneticamente ordenado, serve para confirmar a presença de ordem magnética de longo alcance [3]. Isso imediatamente desencadeou um grande interesse em possíveis aplicações baseadas em magneto 2D, variando de sensores magnéticos ultrafinos a dispositivos de filtro de spin de alta eficiência [7].

O fenômeno da baixa dimensionalidade é observado experimentalmente pelas medidas de susceptibilidade magnética, onde há um máximo alargado, um decaimento suave na região paramagnética e um ponto de inflexão em baixa temperatura, caracterizando a temperatura de Néel T_N para ordenamento antiferromagnético. Este máximo alargado é expressão de correlações de curto alcance e o ponto de inflexão é associado ao estabelecimento de ordem em longa distância. Este ponto geralmente coincide com o pico observado nas medidas de calor específicas. A diferença entre o máximo da susceptibilidade e o ponto de inflexão é pequeno para os sistemas tridimensionais e grandes nos bidimensionais [34].

2.6.1 Cadeias de Spin

Uma linha de spins unidimensional ($d = 1$) conhecida como cadeia de spins. Os spins individuais podem ser restringidos para ficarem paralelos ($\uparrow\uparrow$) ou antiparalelos ($\uparrow\downarrow$) a uma direção particular (spins Ising), ou podem ser livres para apontar para qualquer lugar em um plano fixo (spins XY), ou livres para apontar em qualquer direção

(spins Heisenberg). As cadeias de spin podem ser aproximadamente realizadas em cristais, se a estrutura do cristal for tal que mantenha as cadeias razoavelmente afastadas. A anisotropia de íons únicos devido ao campo cristalino pode levar os momentos magnéticos a se comportarem como spins Ising ($D = 1$), spins XY ($D = 2$), spins Heisenberg ($D = 3$), ou algo intermediário[2].

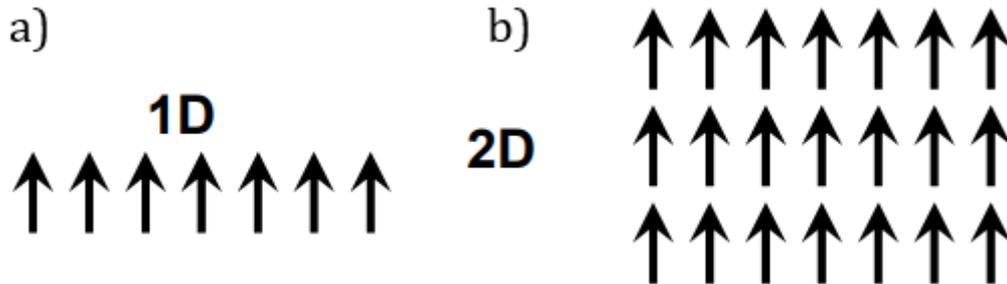


Figura 2.10: a) Cadeia de spin unidimensional (1D), b) bidimensional (2D). adaptado de [35].

2.6.2 Modelo de Ising

O modelo de Ising foi proposto por Wilhelm Lenz, em 1920, com o objetivo de estudar os fenômenos magnéticos em alguns materiais [36]. É uma maneira simples de simular o comportamento de materiais ferromagnéticos, bem como, estudar fenômenos críticos e transições de fase entre o os estados ferromagnetismo e o antiferromagnetismo [37].

Modelo de Ising Unidimensional (1D)

O modelo de Ising unidimensional foi resolvido por Ernst Ising em 1925 [38], no qual chegou à conclusão que o modelo não exibe transição de fase em temperatura finita [36], ou seja, as transições de fase ocorrem à temperatura nula [37]. Isso pode ser demonstrado da seguinte maneira, se os spins de Ising forem colocados em uma rede unidimensional, é possível mostrar que não haverá transição de fase (para $T > 0$). Primeiro, considere uma cadeia com $N + 1$ spins e N 'ligações' entre os vizinhos. Nesse caso, o hamiltoniano do sistema sem campo aplicado pode descrito por

$$\mathcal{H} = -2J \sum_{i=1}^N S_i^z S_{i+1}^z \quad (2.77)$$

A energia do estado fundamental é $-NJ/2$ porque $S_i^z = +1/2$ para todos os valores de z . Agora considere adicionar um 'erro', um único defeito. Isso custa uma energia extra $E = J$ porque temos que transformar uma interação favorável (economia de energia

$J/2$) em uma desfavorável (custo de energia $J/2$, então a mudança na energia é J). No entanto, há um ganho de entropia igual a $S = k_B \ln N$ porque podemos colocar o defeito em qualquer um dos N lugares. À medida que deixamos a cadeia ficar muito grande ($N \rightarrow \infty$), o custo de energia de um defeito permanece o mesmo (J), mas a entropia cresce infinitamente.

As propriedades desse sistema são determinadas pela energia livre $F = E - TS$ de modo que, enquanto a temperatura não for zero, a consideração de entropia significa que a presença do defeito faz com que a energia livre caia para $-\infty$. Isso significa que os defeitos podem se formar espontaneamente e, de fato, nenhuma ordem de longo alcance ocorre para $T > 0$. Outra maneira de dizer isso é que a temperatura crítica é zero. Esta consideração é válida para todos os modelos em redes unidimensionais (porque a entropia sempre vence em uma dimensão) e concluímos que a ordem de longo alcance não é possível em uma dimensão [2].

Modelo de Ising Bidimensional (2D)

A solução analítica para o modelo de Ising em duas dimensões, proposta por Lars Onsager em 1944 [39], demonstra que há transições de fase em temperatura não nula [37]. Se considerarmos os spins de Ising em uma rede bidimensional (2D), ocorrerá uma transição de fase para um estado magneticamente ordenado abaixo de uma temperatura crítica, para $T \neq 0$. Isso é possível porque o custo de energia e o ganho de entropia de fazer um defeito escalam com o tamanho do perímetro do defeito. Nesse caso, a energia e a entropia são praticamente equivalentes [2].

2.7 Transição de fase

Transições de fase são caracterizadas por mudanças bruscas ou descontínuas nas propriedades termodinâmicas do sistema como resposta a variações contínuas de alguma condição externa, como temperatura, campo magnético, pressão, etc [27, 40]. As transições de fase são classificadas como; transição de primeira ordem se a primeira derivada da energia livre é descontínua, ou seja, quando há descontinuidades, por exemplo, na energia interna e/ou na magnetização do sistema. Um exemplo simples é a transição da água entre os estados sólido e líquido, onde percebe-se a coexistência de fases e uma descontinuidade na energia interna do sistema. E também de transições contínuas ou críticas, muitas vezes chamadas de segunda ordem, são aquelas que apresentam a primeira derivada da energia livre contínua e sua segunda derivada descontínua ou infinita.

Landau associou transições de fase de segunda ordem com transições nas quais há uma "quebra de simetria". Ou seja, o novo estado fundamental do sistema não possui a

simetria total do hamiltoniano [41]. Um exemplo deste tipo de transição é a sofrida por alguns materiais magnéticos. Abaixo de uma determinada temperatura crítica (T_C) o sistema encontra-se magnetizado e à medida que a temperatura aumenta, percebe-se que a magnetização diminui continuamente até atingir um valor nulo na temperatura crítica. Ao mesmo tempo observa-se uma divergência na susceptibilidade magnética do sistema [27]. As transições mais comuns, que apresentam essas características, são denominadas de transição ferromagnética-paramagnética (FM/PM) e ferrimagnética-paramagnética (FIM/PM). Além dessas, existem outras possíveis transições observadas para os materiais magnéticos.

As transições magnéticas do tipo antiferromagnética-ferromagnética (AFM/FM) são fenômeno bastante relatado na literatura, como por exemplo, para as estruturas FeRh [42], CeFe₂ [43], LaFeO₃ [44], LaMnO₃ [45, 46], LaMn_{0.5}Ni_{0.5}O₃ [47], YTiO₃ [48] e LaCoO₃ [49]. Vários mecanismos têm sido sugeridos para explicar a natureza do estado ferromagnético desses compostos: supertroca, baseada em interações eletrônicas localizadas por meio de um íons de oxigênio; troca dupla via transferência de carga; e ferromagnetismo eletrônico itinerante [49]. Já a transição antiferromagnética-ferromagnética (AFM/FIM) é pouco descrita na literatura. Chang *et al.* relataram recentemente a transição AFM/FIM para o sistema (Fe_{1-x}Mn_x)₂Mo₃O₈ [50]. Parâmetros externos como, temperatura e campo e até mesmo defeitos induzidos são os principais responsáveis por esses fenômenos.

2.7.1 Teoria de Landau

Uma interpretação muito simples das transições de fase magnética é baseada na energia livre de um material magnético, $F = E - TS$, onde S é a entropia e E é a energia média, pode ser escrita como uma expansão de Landau em potências da magnetização $M(H, T)$, descrita na aproximação de campo médio [28, 40]. Nessas condições, uma expansão é razoável para temperaturas próximas a T_C , situação na qual a magnetização $M(H, T)$ é pequena, ou para sistemas fracamente magnéticos. A contribuição magnética à energia livre por unidade de volume F em um campo H pode ser representada por

$$F = \frac{A}{2}M^2(H, T) + \frac{B}{4}M^4(H, T) + \dots - \mu_0 M(H, T)H, \quad (2.78)$$

onde A e B são coeficientes a determinar.

Para obter a magnetização de equilíbrio na presença de H , devemos encontrar o mínimo da energia livre F em função de M . Isto resulta, ignorando termos de ordem mais alta,

$$M^2(H, T) = -\frac{A}{B} + (\mu_0/B) \frac{H}{M(H, T)} \quad (2.79)$$

Este resultado mostra que sob essas condições o quadrado da magnetização tem

uma dependência linear com a variável H/M . Um gráfico de valores isotérmicos de M^2 versus H/M é conhecido como gráfico de Arrott, Fig. 2.11.

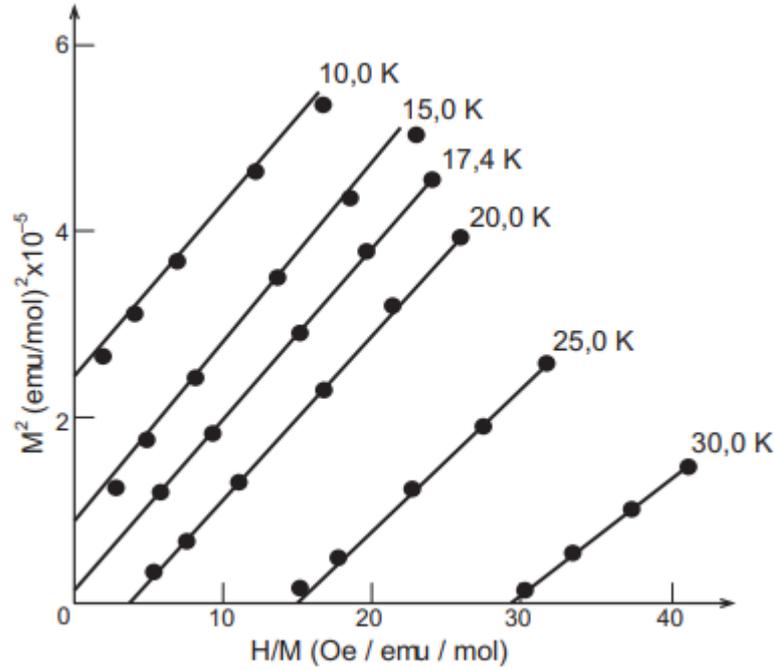


Figura 2.11: Gráfico de M^2 versus H/M (gráfico de Arrott) para o ferromagneto itinerante $ZrZn_2$ [28].

Desprezando o termo de ordem mais alta, o que é válido para $M(H, T)$ pequeno, e substituindo a lei de Curie-Weiss ($M/H = C/(T - T_C)$), obtemos, para sistemas magnéticos localizados

$$A = \frac{\mu_0}{C}(T - T_C) \quad (2.80)$$

Esta descrição é associada a teoria de campo médio na qual um campo de troca idêntico é sentido por todos os spins. Isso faz com que a magnetização se comporte como $(T_c - T)^{1/2}$ abaixo da transição. Em sistemas reais verifica-se que a magnetização se comporta como $(T_c - T)^\beta$ perto da transição, mas o expoente β não é necessariamente igual a $1/2$. O expoente, portanto, fornece informações importantes sobre a natureza da transição de fase. Vários outros expoentes semelhantes, conhecidos como expoentes críticos, podem ser definidos. Assim, perto da temperatura de transição de fase T_C , verifica-se experimentalmente que

$$\chi \propto (T - T_c)^{-\gamma} \quad T > T_C \quad (2.81)$$

$$M \propto (T_c - T)^\beta \quad T < T_C \quad (2.82)$$

$$M \propto H^{1/\delta} \quad T = T_C \quad (2.83)$$

onde β , δ e γ são expoentes críticos [2].

As correlações e flutuações são ignoradas nas teorias de campo médio. Isso significa que eles não podem esperar dar uma descrição correta perto de T_C , precisamente onde se deseja calcular expoentes críticos [2]. Desse modo, as transições de fase podem ser estudadas graficamente utilizando-se uma versão modificada dos gráficos de Arrott. Neste caso, o gráfico é construído representando $M^{1/\beta}$ versus $(H/M)^{1/\gamma}$, sendo β e γ expoentes críticos [28].

2.8 Efeito Magnetocalórico

O efeito magnetocalórico (EMC) é definido como o resultado de uma variação da entropia devido ao acoplamento de um sistema de spins magnéticos com o campo magnético. Esse efeito tem grande potencial em aplicações tecnológicas, pois materiais magnéticos com grandes valores de EMC podem ser empregados como refrigeradores magnéticos, unidades de ar condicionado e/ou bombas de calor que são fontes de energia limpa e energeticamente eficientes [51].

O EMC é intrínseco aos sólidos magnéticos e é induzido através do acoplamento da sub-rede magnética com o campo magnético, que altera a parte magnética da entropia total devido a uma alteração correspondente do campo magnético. Pode ser obtido através da variação de temperatura adiabática $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$, ou da variação de entropia magnética isotérmica $\Delta S_M(T, \Delta H)$. O EMC é uma função da temperatura T e da variação do campo magnético ΔH e geralmente é denominado como uma função da temperatura a uma ΔH constante.

O EMC pode ser medido diretamente ou pode ser calculado indiretamente a partir da capacidade térmica e/ou magnetização. As técnicas diretas sempre envolvem medições das temperaturas da amostra (T_I - temperatura inicial e T_F - temperatura final) em campos magnéticos H_I e H_F (campo inicial e final), respectivamente. Normalmente, o campo magnético inicial é zero quando o EMC é medido no campo magnético subindo de H_I para H_F (ou seja, quando uma amostra é magnetizada). Para um processo totalmente reversível, o EMC também pode ser medido quando uma amostra é desmagnetizada e, neste caso, $H_F=0$. O $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$ é então determinado como a diferença entre T_F e T_I para um dado $T_{H=0}$ e $\Delta H = H_F - H_I$.

As técnicas indiretas permitem; o cálculo de $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$ e $\Delta S_M(T, \Delta H)$ a partir da capacidade térmica medida experimentalmente em função da temperatura nos campos magnéticos H_I e H_F , e o cálculo de $\Delta S_M(T, \Delta H)$ da magnetização medida em várias temperaturas diferentes em função de H de H_I a H_F . Usando o $\Delta S_M(T, \Delta H)$ calculado a partir dos dados de magnetização, também é possível calcular o $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$ se a capacidade de calor no campo constante H_I ou H_F estiver disponível. Ambos $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$ e $\Delta S_M(T, \Delta H)$ se relacionam com a entropia total do sistema em função da temperatura

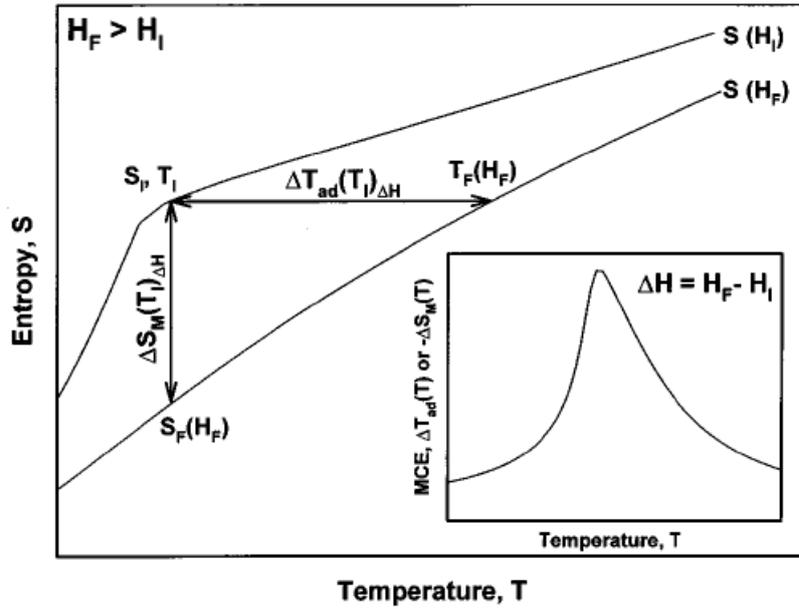


Figura 2.12: Efeito magnetocalórico como o aumento adiabático da temperatura, $\Delta T_{ad}(T_I)\Delta H$, e a variação da entropia magnética, $\Delta S_M(T_I)\Delta H$ mostrado para uma única temperatura inicial T_I e uma determinada variação do campo magnético $\Delta H = H_F - H_I$ em um material FM. A inserção exibe o EMC típico para um FM em função da temperatura [51].

nos campos magnéticos H_I e H_F (onde $H_F > H_I$), conforme mostrado esquematicamente na Fig. 2.12.

Considerando um sistema FM, o $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$ é determinado durante o processo de aquecimento (magnetização) ou o resfriamento (desmagnetização) de um sólido quando o campo magnético varia adiabaticamente entre H_I e H_F . Conseqüentemente, o $\Delta S_M(T, \Delta H)$ é a diminuição (na magnetização) ou aumento (na desmagnetização) da entropia total do FM quando o campo magnético é alterado isotermicamente entre H_I e H_F . Independentemente de como o EMC foi medido ou calculado, ele é normalmente relatado na forma de $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$ ou $\Delta S_M(T, H)$ para um determinado ΔH , conforme mostrado esquematicamente na inserção da Fig. 2.12. Deve ser observado que essas duas características quantitativas do EMC não são iguais, mas geralmente, um grande $|\Delta T_{ad}(T, \Delta H)|$ corresponde a um grande $|\Delta S_M(T, \Delta H)|$, e vice-versa [51].

A variação da entropia magnética (ΔS_M) em um sistema está relacionada ao campo magnético (H) e à magnetização (M) através da relação termodinâmica de Maxwell, que produz uma expressão para a ΔS_M isotérmica produzida por uma variação do campo magnético de $\Delta H = H_f - H_i$ [52]:

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \mu_0 \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.84)$$

No caso de materiais FM, a magnetização em campo constante decresce com o aumento da temperatura, dessa forma $(\partial M/\partial T)$ é negativa, e conseqüentemente, ΔS_M também será ($\Delta S_M < 0$), geralmente denominado EMC convencional ou direto. Assim, para determinarmos o EMC a partir de ΔS_M é necessário obter dados da magnetização em função do campo magnético aplicado isotermicamente, ou seja, $M(H, T)$. Contudo, como os dados experimentais são discretos, a integral da equação 2.84 se torna um somatório [51]:

$$\Delta S_M = \sum_i \frac{\delta M_i}{\delta T_i} \times \delta H = \sum_i \frac{M_{i+1}(T_{i+1}, H) - M_i(T_i, H)}{(T_{i+1} + T_i)} \times (H_{i+1} - H_i) \quad (2.85)$$

onde todas as grandezas podem ser identificadas na Fig. 2.13.

Em contraste com o EMC convencional, um aumento induzido por campo no ΔS_M é observado em alguns materiais (AFM), que é denominado como efeito magnetocalórico inverso (EMCI). Esses materiais EMCI são propostos para aplicação em refrigeração magnética [53]. O EMC inverso consiste no comportamento contrário ao EMC direto, isso está associado ao fato da combinação antiparalela das sub-redes magnéticas abaixo da temperatura de Néel. O EMC inverso é descrito pela variação de entropia positiva ($\Delta S_M > 0$).

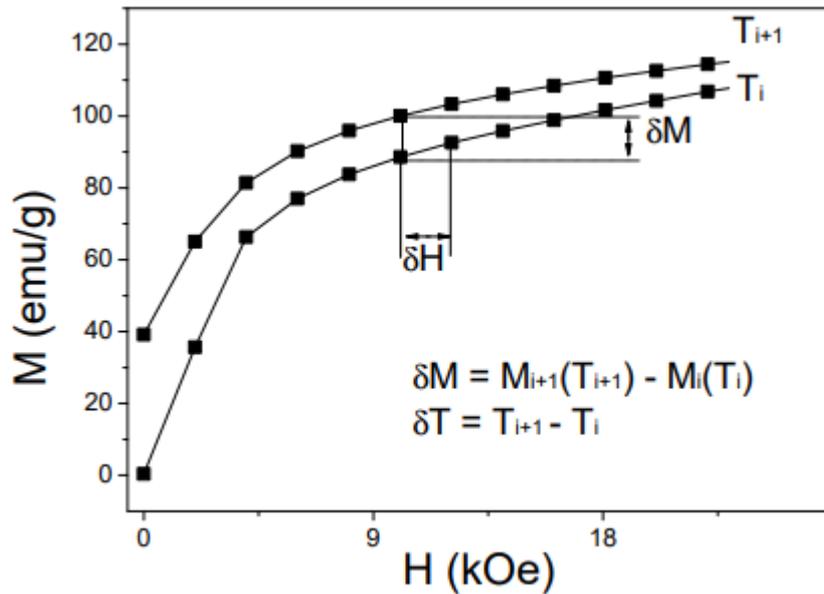


Figura 2.13: Duas curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado isotermicamente a T_i e T_{i+1} onde estão indicadas as grandezas utilizadas na equação 2.19 para o cálculo do potencial magnetocalórico ΔS_M .

$\Delta S_M(T, H)$ atinge seu valor máximo onde a derivada $\partial M/\partial T$ é maior, resultando em um pico na mudança de entropia onde a magnetização muda rapidamente perto de uma transição de fase. Além de seu uso convencional na caracterização de ma-

teriais para aplicações de refrigeração magnética, demonstramos recentemente que a variação de entropia magnética também fornece uma ferramenta útil para estudar transições de fase e estados magnéticos sujeitos a um campo aplicado. A sensibilidade da variação da entropia magnética a pequenas variações na magnetização, dada sua relação com $\partial M/\partial T$ combinada com a dependência do sinal de $\Delta S_M(T, H)$ da configuração de spin macroscópica de um sistema magnético, tornam o estudo de fenômenos inusitados transições de fase e coexistência de fase em sistemas fortemente correlacionados possíveis através de uma análise cuidadosa da evolução de ΔS_M com temperatura e campo aplicado [52].

2.9 Anisotropia Magnetocristalina

A forma da curva de magnetização em função do campo aplicado H em monocristais FM depende da direção de aplicação de H . Um exemplo, para um cristal de Ferro pode ser visto na Fig. 2.14. A origem desse comportamento está associado ao fato de que os momentos magnéticos no interior do material magnético não apontam indiferentemente para direções quaisquer em relação aos eixos cristalinos [28].

A energia de anisotropia magnetocristalina tem sua origem da interação do momento angular orbital e eletrônico com o campo cristalino (*acoplamento spin-órbita*). Esta é uma propriedade intrínseca do material, a qual reflete a simetria do cristal. No processo de magnetização de um monocristal FM, quando o campo magnético é aplicado em direções cristalográficas distintas, a magnetização tende a saturar com facilidade em certas direções, as quais se chamam de eixo fácil de magnetização [28, 54]. A preferência na orientação dos momentos magnéticos está associado a uma energia de anisotropia magnetocristalina, que é mínima quando todos os momentos estão alinhados ao eixo fácil [54].

Existem várias contribuições para a anisotropia magnética; por exemplo, a anisotropia magnetocristalina (ou anisotropia cristalina) é a fonte principal de anisotropia intrínseca. As contribuições extrínsecas estão relacionadas com a forma das amostras e seu estado de tensão mecânica [28].

A energia de anisotropia magnética E_k por unidade de volume pode ser derivada no caso de um cristal perfeito. Essa energia é escrita como uma função dos co-senos diretores α_1 , α_2 e α_3 , definidos em relação aos eixos do cristal. Como a energia é uma função apenas do ângulo com o eixo fácil (e indiferente ao sentido ao longo dessa direção), ela deve permanecer constante quando trocamos o sinal dos co-senos, e, portanto, não podem aparecer potências ímpares dos co-senos na sua expressão. Além disso, as permutações entre os co-senos devem deixar a energia E_k invariante.

A forma mais geral que a energia pode ter em termos das potências dos co-senos

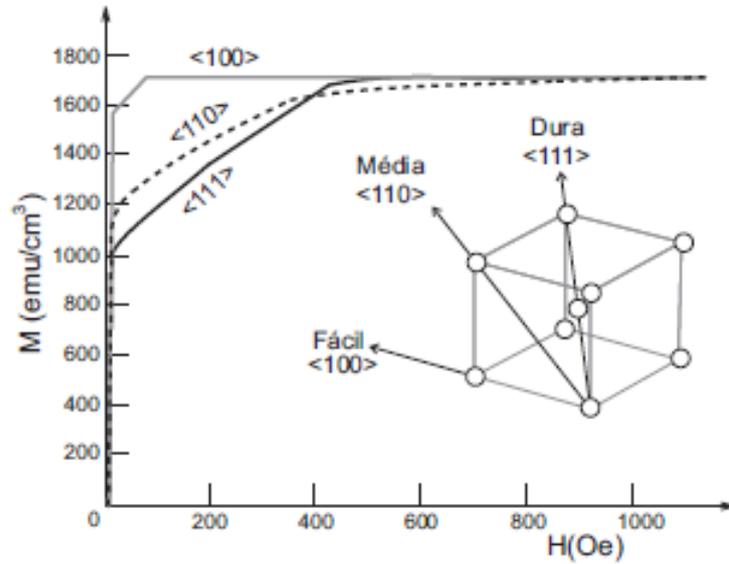


Figura 2.14: Dependência da magnetização com campo magnético H , aplicado ao longo de diferentes direções cristalinhas do Fe. Adaptado de Guimarães [28].

diretores α_i para um cristal cúbico é

$$E_K = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1\alpha_2\alpha_3)^2 + \dots \quad (2.86)$$

Substituindo na equação 2.86 os co-senos diretores das direções [100], [110] e [111] (as direções de simetria no sistema cúbico), obtemos as expressões da energia para essas três direções:

$$E_{100} = K_0 \quad E_{110} = K_0 + K_1/4 \quad E_{111} = K_0 + K_1/3 + K_2/27. \quad (2.87)$$

As constantes de anisotropia K_0 , K_1 e K_2 podem, portanto, ser calculadas das áreas das curvas de magnetização obtidas para cada direção, pois a energia de anisotropia para cada uma é dada pela área entre a curva e o eixo M . Os valores de K variam com a temperatura, tendendo a zero na temperatura de transição T_C .

Para cristais uniaxiais a descrição é simplificada; para cristais hexagonais, por exemplo, a energia de anisotropia é usualmente escrita em termos do seno do ângulo θ , entre o eixo c e a direção de magnetização, como

$$E_K = K_0 + K_1\text{sen}^2\theta + K_2\text{sen}^4\theta + \dots \quad (2.88)$$

Em muitos casos, $K_1 > 0$ e $K_2 > K_1$, e a energia de anisotropia é mínima para $\theta = 0$; a magnetização aponta ao longo do eixo c do cristal [28]. Para pequenas variações em torno da posição de equilíbrio, podemos fazer uma aproximação de segunda ordem em

θ da equação 2.88

$$E \approx K_1 \theta^2 \approx 2K_1 - 2K_1 \cos\theta = 2K_1 \mu_0 M_s \frac{2K_1}{\mu_0 M_s} \cos\theta = 2K_1 - \mu_0 \vec{M}_s \cdot \vec{H}_a \quad (2.89)$$

onde $H_a = 2K_1/\mu_0 M_s$ é o denominado campo de anisotropia, sendo esse campo responsável pela oposição a rotação da magnetização em relação ao eixo fácil [55].

2.10 Efeito Hopkinson

Fenômenos magnéticos interessantes surgem quando uma ou mais de suas dimensões são reduzidas ao tamanho atômico, ou seja, da ordem de domínio único [14]. Partículas em tamanhos nanométricos (no limite onde os efeitos de superfícies são majoritários), pode ser consideradas efetivamente uma superfície e, portanto, alguns dos fenômenos extraordinários em relação às propriedades magnéticas básicas, como magnetização de saturação específica (σ_s), temperatura de Curie (T_c), campo coercitivo (H_c) e campo anisotrópico (H_a) podem ser reconhecidos como efeitos de dimensão finita [14].

O surgimento de um máximo na curva de magnetização dependente da temperatura, próximo à T_c em um campo magnético fixo (pequeno), é um fenômeno das curvas termomagnéticas conhecido como efeito Hopkinson [15], ver Fig. 2.15. Esse comportamento é explicado por diferentes conceitos. Uma possível explicação é baseada no mecanismo de curvatura da parede de domínio, nesse caso, a explicação é limitada ao movimento da parede de domínio que, com o aquecimento, aumenta a mobilidade da parede de domínio e, conseqüentemente, a magnetização em campos menores que determinam a permeabilidade magnética também aumenta.

Outra possível explicação está associada a formação de monodomínios magnéticos, nesse caso, o pico estar associado à transição da região de magnetização estável para um regime superparamagnético (SPM) [15] [16] e é explicado pelo formalismo matemático dado por Stoner-Wohlfarth e modificado por outros. De acordo com a teoria de Stoner-Wohlfarth, a magnetização do sistema orientado aleatoriamente no campo pequeno é dada por:

$$\sigma_{sw}(T) = \frac{2}{3} \rho \frac{M_s(T)}{H_a(T)} H \quad (2.90)$$

onde $M_s(T)$ é a magnetização de saturação em massa, $H_a(T)$ é o campo de anisotropia de partículas na temperatura T , ρ é a fração de empacotamento do pó e H é o campo aplicado. O efeito Hopkinson é essencialmente um efeito competitivo onde H está em competição com H_a . Este fenômeno é geralmente observado em nanomateriais magnéticos, como por exemplo, CoFe_2O_4 [14], $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ [56], $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$ [57].

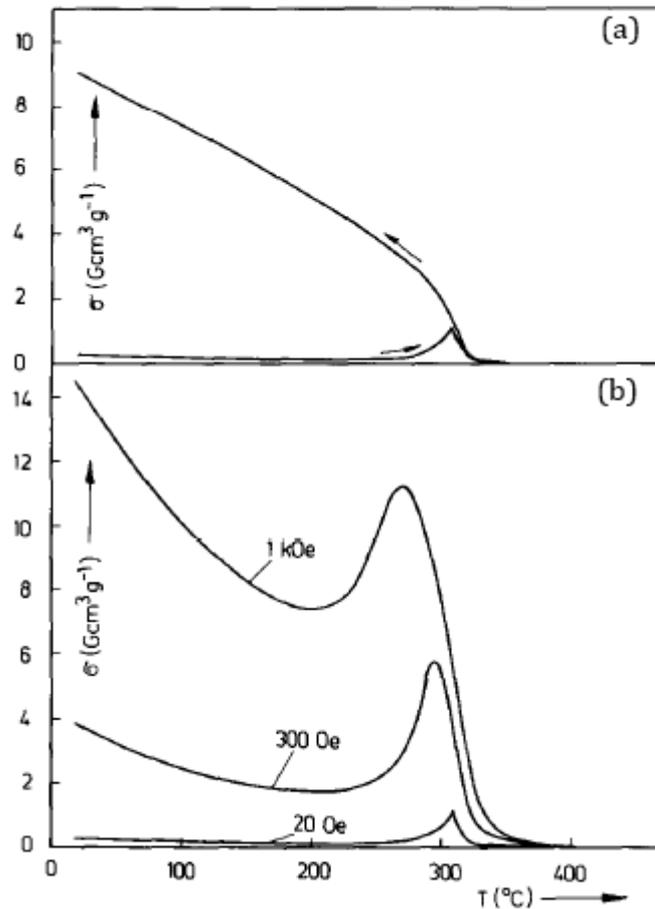


Figura 2.15: (a) Magnetização específica durante o processo de aquecimento e resfriamento em um campo de 20 Oe. (b) Magnetização específica durante o aquecimento em diferentes campos após a desmagnetização térmica. Adaptador de Pfeiffer e Schuppel [15]

2.11 Acoplamento Spin-fônon

Fônons são quantum de energia derivado das vibrações da rede. Um fônon de um vetor de onda \mathbf{K} é capaz, mesmo não possuindo nenhum momento, de interagir com partículas como fótons, neutros, elétrons como se tivesse um momento $\hbar\mathbf{K}$ [58, 59].

Um acoplamento spin-fônon descreve a relação de interação entre os modos vibracionais de uma rede cristalina com seu ordenamento magnético. Esse tipo de interação pode se manifestar na dependência com os fônons ópticos, uma vez que o acoplamento magnético entre os íons é capaz de influenciar a frequência, bem como a intensidade integrada do fônon [59]. Esse tipo de comportamento é observado experimentalmente analisando o deslocamento dos modos em espectro Raman dependente da temperatura e é evidenciado na região de transição magnética, como por exemplo, $\text{Ba}_{1.6}\text{Sr}_{1.4}\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ [60], $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [61], SmFeO_3 [62].

Considerando apenas as contribuições anarmônicas para a dependência da tem-

peratura das posições do fônons, elas são modeladas pelo modelo de Balkanski, que mostra que a posição de um fônons depende da temperatura como

$$\omega(T) = \omega_0 - C \left[1 + \frac{2}{e^{\hbar\omega_0/k_B T} - 1} \right] \quad (2.91)$$

onde C e ω_0 são parâmetros de ajuste [61].

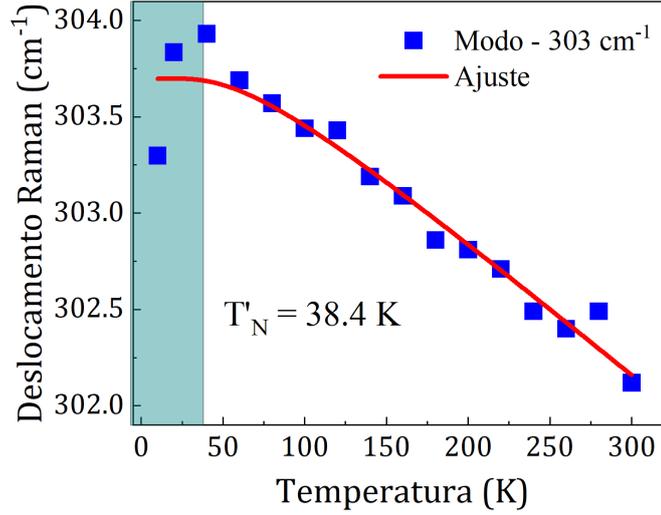


Figura 2.16: Dependência de frequência do fônons para o modo vibracional para o $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{NbO}_4$.

A contribuição do acoplamento spin-fônons $\Delta\omega_{(sp-ph)}$ para a dependência da temperatura da posição do fônons vem do hamiltoniano de spin

$$\mathcal{H}_{spin} = \sum_{i,j>1} J_{ij} \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle \quad (2.92)$$

em que J_{ij} é a integral de troca, enquanto $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$ é a função de correlação de spin, que é negativa no caso de ordenamento FIM. As mudanças em J_{ij} devido ao α -ésimo fônons, implicam em uma mudança na frequência do fônons devido a ordem magnética como

$$\Delta\omega_{sp-ph} = \frac{1}{2\omega_\alpha \mu_\alpha} \sum_k u_k^\alpha \vec{D}_s u_k^\alpha \quad (2.93)$$

onde μ_α é a massa reduzida associada aos íons envolvidos no α -ésimo fônons, ω_α é a frequência do α -ésimo fônons, u_k^α são os deslocamentos iônicos associados ao fônons e \vec{D}_s é o tensor de spin dinâmico, que depende de $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$ e segunda derivada de J_{ij} . Portanto, o acoplamento pode ser visto como uma modulação da integral de troca pelos fônons, que dá origem a uma renormalização dos fônons que pode ser escrita de forma geral como

$$\Delta\omega_{sp-ph} = \lambda \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle \quad (2.94)$$

onde λ é a constante de acoplamento spin-fônon que é única para cada fônon, pois depende de u_k^α , μ_α e ω_α .

Na aproximação do campo molecular, a função de correlação spin-spin pode ser descrita pelo quadrado da magnetização da sub-rede e também pelo parâmetro de ordem normalizada. A dependência da temperatura do modo de frequência pode ser escrita da seguinte forma:

$$\Delta\omega_{sp-ph} = \lambda S^2 \left[1 - \left(\frac{T}{T_N} \right)^\gamma \right] \approx \lambda \left(\frac{M(T)}{M_{max}} \right)^2 \quad (2.95)$$

onde T_N é a temperatura de ordenação, S é o número quântico de spin, γ é o expoente crítico e $M(T)$ é a magnetização em função da temperatura T [63].

2.12 Acoplamento Mágnon-fônon

2.12.1 Onda de Spin

Ondas de spin são excitações coletivas de baixa energia, ou excitações elementares, que propagam-se em um meio magnético como ondas [64, 65]. Isso foi demonstrado em 1930 por Felix Bloch a partir um sistemas de spins acoplados ferromagneticamente [66]. As energias associadas a essas ondas são quantizadas e um quantum de energia é denominado de Mágnon. Posteriormente, a teoria para o estado FM foi estendida para o estado AFM e para o estado FIM. O formalismo inicial semi-clássico foi sofisticada em termos das linguagens bosônicas de Holstein-Primakoff e de Dyson-Maleev [65]. Na descrição da mecânica quântica, os mágnons são vistos como quasipartículas quantizadas que possuem Spin 1, se comportando também como bósons, e carregam uma energia fixa referente a mudança de orientação de um spin de seu estado fundamental [29].

O ponto de partida é a visão semi-clássica do movimento natural de um spin eletrônico num campo magnético, como ilustrado na Fig. 2.17 para um sistema FM.

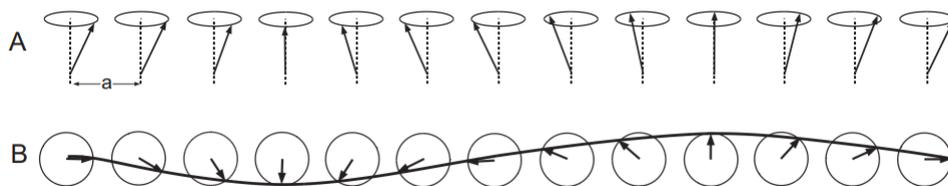


Figura 2.17: Representação esquemática de uma onda de spin em um sistema FM [28].

As ondas de spin podem ser excitadas e detetadas por uma variedade de técnicas experimentais, tais como ressonância magnética, espalhamento de luz e espalhamento

de nêutrons [67].

2.12.2 Acoplamento Mágnon-fônon

Mágnons e fônons são excitações coletivas quantizadas que obedecem às estatísticas de Bose Einstein, representando quanta de energia de ondas de spin e vibrações atômicas, respectivamente [17]. A interação entre mágnons e fônons permite a hibridização entre ressonâncias magnéticas e fonônicas, o que fornece possíveis mecanismos para excitar, manipular e detectar mágnons por acoplamento a modos fonônicos [17]. Portanto, a magnônica surgiu rapidamente como uma nova tecnologia, que explora o transporte mágnon para transportar e processar informações de alta frequência em nanoescala. A magnônica utiliza a propagação de ondas de spin para realizar armazenamento e computação de informações de alta frequência é uma fronteira de pesquisa em rápido crescimento baseada na dinâmica mágnon. O interesse nisso é impulsionado principalmente pelo consumo de energia extremamente baixo em dispositivos magnônicos devido à ausência de transporte de carga [17].

O acoplamento entre onda de spin e vibração de rede (*acoplamento mágnon-fônon*) não apenas de energia do sistema mágnon, mas também é responsável por muitos fenômenos interessantes, incluindo o efeito Seebeck de spin, radiação Cherenkov de fônons por mágnons, processos mágnon-fônon Kasuya-LeCraw, e transferência de momento angular entre mágnons e fônons. Além disso, novas quasipartículas híbridas formadas pelo acoplamento de mágnons e fônons são de grande importância para a informação quântica e aplicações de computação quântica [18].

Os magnons são geralmente observados em nano materiais magnéticos 2D, incluindo FM, como CrI_3 [7], $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [68] e AFM como, MnPSe_3 [69], FePS_3 [17], MnBi_2Te_4 [3], BiFeO_3 [70] e NiO [71].

Certas características das ondas de spin não aparecem no tratamento semi-clássico porque são de natureza intrinsecamente quântica. Outras são comuns tanto ao tratamento semi-clássico como quântico. A abordagem quântica pode ser feita de várias maneiras. Vamos utilizar aqui uma das mais simples, a da segunda quantização, na qual as energias do sistema que dependem de operadores de spin são expressas em termos de operadores de criação e destruição de quanta de ondas de spin, os mágnons [67].

Considerando um sistema FM com N spins S , em sítios i , interagindo em primeiros vizinhos através de uma constante de intercâmbio $J > 0$. Para simplificar ignoramos a interação dipolar e a anisotropia, de modo que o Hamiltoniano do sistema pode ser

escrito na forma

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= H_z + H_{exc} = -g\mu_B \sum_i H_z S_i^z - \sum_{i \neq j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \\ &= -g\mu_B \sum_i H_z S_i^z - \sum_{i \neq j} J_{ij} \left[S_i^z S_j^z + \frac{1}{2} (S_i^- S_j^+ + S_i^+ S_j^-) \right]\end{aligned}\quad (2.96)$$

onde S^+ e S^- são os operadores de levantamento e abaixamento de spin. O estado fundamental é aquele no qual todos os spins apontam na direção z do campo, ou seja,

$$|0\rangle = |S_1^z = S, \dots, S_N^z = S\rangle \quad (2.97)$$

Devido à presença da interação de troca, o primeiro estado excitado não corresponde a um desvio de spin localizado, mas sim a um desvio distribuído em todo o sistema, um mágnon. Os mágnons têm comportamento de bósons, e portanto devem ter operadores de criação e de aniquilação que obedecem às regras de comutação,

$$[a_k, a_k^+] = \delta_{kk'}, \quad [a_k, a_{k'}] = [a_k^+, a_{k'}^+] = 0. \quad (2.98)$$

Para chegar a estes operadores utilizamos transformações canônicas dos operadores de spin conhecidas como transformações de Holstein-Primakoff. Estas transformações associam o operador de criação de desvio de spin no sitio i , a_i^+ , ao operador S_i^- , e o operador de destruição de desvio a_i , a S_i^+ . Os operadores a_i e a_i^+ devem satisfazer as regras de comutação de bósons, e também às relações que caracterizam a criação e a destruição do número de desvios n_i

$$a_i^+ |n_i\rangle = (N_i + 1)^{1/2} |n_i + 1\rangle \quad (2.99)$$

$$a_i |n_i\rangle = (N_i)^{1/2} |n_i - 1\rangle \quad (2.100)$$

Pode-se mostrar que as transformações que satisfazem a estas relações e as regras de comutação dos operadores a_i , a_i^+ , S_i^+ e S_i^- são

$$S_i^+ = (2S)^{1/2} \left(1 - \frac{a_i^+ a_i}{2S} \right)^{1/2} a_i \quad (2.101)$$

$$S_i^- = (2S)^{1/2} a_i^+ \left(1 - \frac{a_i^+ a_i}{2S} \right)^{1/2} \quad (2.102)$$

$$S_i^z = S - a_i^+ a_i = S - n_i \quad (2.103)$$

A expansão da raiz quadrada em (2.101) e (2.102) leva a,

$$S_i^+ = (2S)^{1/2} \left(a_i - \frac{1}{4S} a_i^+ a_i a_i + \dots \right) \quad (2.104)$$

$$S_i^- = (2S)^{1/2} \left(a_i^+ - \frac{1}{4S} a_i^+ a_i^+ a_i + \dots \right) \quad (2.105)$$

O passo seguinte é a transformada de Fourier dos operadores a_i^+ e a_i para introduzir operadores de excitações coletivas

$$a_i = \frac{1}{N^{1/2}} \sum_k e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} a_k \quad (2.106)$$

$$a_i^+ = \frac{1}{N^{1/2}} \sum_k e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} a_k^+ \quad (2.107)$$

A substituição de (2.104)-(2.107) em (2.96) leva a um Hamiltoniano de segunda quantização na forma,

$$\mathcal{H} = E_0 + \sum_k \hbar\omega_k a_k^+ a_k + \sum_{kk'} V_{kk'} a_k^+ a_{k'} a_{k-k'} + \dots \quad (2.108)$$

que representa uma coleção de osciladores harmônicos interagentes. Pode-se mostrar que a frequência dos osciladores harmônicos é dada por

$$\omega_k = \gamma H_z + \frac{2zJS}{\hbar} (1 - \gamma_k) \quad (2.109)$$

onde γ_k é um fator geométrico que depende somente da estrutura cristalina,

$$\gamma_k = \frac{1}{2} \sum_{\vec{\delta}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}} \quad (2.110)$$

onde $\vec{\delta}$ é o vetor que vai de um sitio i a qualquer z vizinhos. Os auto-estados da parte quadrática do Hamiltoniano (2.108) são formados pelos autoestados do operador número de ocupação de mágnons $n_{k_{op}} = a_k^+ a_k$, que têm as seguintes propriedades:

$$n_{k_{op}} |n_k\rangle = n_k |n_k\rangle \quad (2.111)$$

$$a_k^+ |n_k\rangle = \sqrt{n_k + 1} |n_k + 1\rangle \quad (2.112)$$

$$a_k |n_k\rangle = \sqrt{n_k} |n_k - 1\rangle \quad (2.113)$$

É importante agora fazer uma conexão entre os tratamento semi-clássico e quântico das ondas de spin. Para isto é necessário inicialmente relacionar as componentes trans-

versais do operador de spin com os operadores de mágnons,

$$S_{ix} = \frac{1}{2}(S_i^+ + S_i^-) = \left(\frac{S}{2N}\right)^{1/2} \sum_k \left(a_k e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_i - \omega_k t} + h.c\right) \quad (2.114)$$

$$S_{iy} = \frac{1}{2}(S_i^+ - S_i^-) = -i \left(\frac{S}{2N}\right)^{1/2} \sum_k \left(a_k e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_i - \omega_k t} - h.c\right) \quad (2.115)$$

Devido à ortogonalidade dos estados $|n_k\rangle$ com diferentes n_k , de (2.112) e (2.113) vem $\langle n_k | a_k | n_k \rangle = \langle n_k | a_k^+ | n_k \rangle = 0$. Então, usando (2.114) e (2.115) vê-se que o valor esperado dos operadores S_{ix} e S_{iy} nos estados $|n_k\rangle$ é nulo,

$$\langle n_k | S_{ix} | n_k \rangle = \langle n_k | S_{iy} | n_k \rangle = 0 \quad (2.116)$$

Este resultado significa que os auto-estados do Hamiltoniano, ou do operador número de ocupação, não correspondem às ondas de spin semi-clássicas, nas quais a magnetização precessiona em torno do campo. Pode-se mostrar que as ondas de spin macroscópicas são formadas por *estados coerentes de mágnons*. Os estados coerentes $|\alpha_k\rangle$ são auto-estados do operador de aniquilação de mágnons,

$$a_k |\alpha_k\rangle = \alpha_k |\alpha_k\rangle \quad (2.117)$$

onde α_k é um número complexo que caracteriza a amplitude e a fase de onda. Os estados coerentes têm diversas propriedades interessantes. Uma das mais simples e mais importantes é exatamente o valor esperado do operador de spin, que pode ser obtido de (2.114)-(2.117),

$$\langle \vec{S}_i \rangle = z \langle S_i^z \rangle + (2S/N)^{1/2} \alpha_k (x + iy) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_i - \omega_k t} \quad (2.118)$$

que corresponde à visão semi-clássica de onda de spin.

O formalismo de segunda quantização pode ser aplicado a outros sistemas magnéticos mais complexos e à excitações mistas. A ideia básica é a mesma utilizada para sistemas FM, que consiste em transformar as componentes transversais de S , ou de outros operadores relevantes, em operadores de bósons. As complicações matemáticas surgem da existência de mais de uma sub-rede de spin com diferentes direções de equilíbrio. No caso de sistemas AFM com duas sub-redes, isto resulta em ondas de spin com dois ramos na relação de dispersão.

A interação dos spins com a rede cristalográfica, que dá origem à anisotropia cristalina, também faz com que as excitações de spin interajam com as vibrações da rede, cujos quanta são os fónons. O formalismo de segunda quantização é muito conveniente para o estudo das excitações mistas que resultam dessa interação. Após a quantização

das excitações do sistema de spins e das vibrações da rede, obtém-se um Hamiltoniano da forma

$$\mathcal{H} = \sum_k \hbar\omega_m(k)a_k^\dagger a_k + \hbar\omega_f(k)b_k^\dagger b_k + i\hbar\frac{\sigma_k}{2}(a_k^\dagger b_k - b_k^\dagger a_k) \quad (2.119)$$

sendo b_k , b_k^\dagger e $\omega_f(k)$ os operadores e a frequência dos fônons, e σ_k é o *coeficiente de acoplamento mágnon-fônon*. Devido à presença do terceiro termo em (2.119), nem os mágnons puros, representados pelo primeiro termo, nem os fônons, são auto-estados do Hamiltoniano. Para diagonalizar o Hamiltoniano é necessário introduzir novos operadores, A_k e B_k , através de transformações canônicas dos operadores de mágnons e fônons,

$$\begin{aligned} a_k &= u_k A_k + v_k B_k \\ b_k &= v_k A_k + u_k B_k \end{aligned} \quad (2.120)$$

Substituindo (2.120) em (2.119) e impondo a forma

$$\mathcal{H} = \sum_k \hbar\omega_A A_k^\dagger A_k + \hbar\omega_B B_k^\dagger B_k \quad (2.121)$$

obtemos as frequências das excitações do sistema,

$$\omega_A = \frac{\omega_m + \omega_f}{2} + \omega_b, \quad \omega_B = \frac{\omega_m + \omega_f}{2} - \omega_b \quad (2.122)$$

sendo

$$\omega_b = \frac{1}{2}[(\omega_p - \omega_m)^2 + \sigma_k^2]^{1/2} \quad (2.123)$$

Os auto-estados de (2.121) são combinações lineares de estados de mágnons e estados de fônons, característicos de excitações mistas. A relação de dispersão é formada por dois ramos, um ω_A e outro para ω_B , como mostrado na Figura 2.18.

Longe da região de cruzamento das curvas de $\omega_m(k)$ e $\omega_f(k)$, as frequências são muito próximas das frequências dos mágnons e dos fônons puros. Nesta situação, a excitação de spins não provoca vibração na rede, nem as vibrações da rede são transmitidas aos spins. Porém, na região de k onde $\omega_m(k) \sim \omega_f(k)$, as excitações são fortemente acopladas, sendo chamadas *ondas magnetoelásticas* [67].

2.13 Paramagnons

A existência de excitações magnéticas (mágnons) é uma propriedade intrínseca de um sistema magneticamente ordenado. As propriedades específicas dos mágnons dependem do tipo de ordenação magnética, por exemplo, os mágnons são significativa-

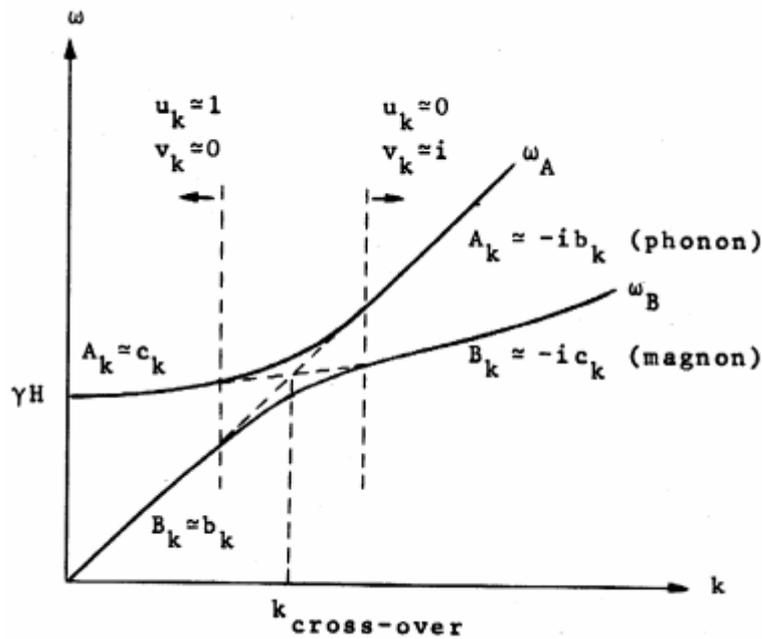


Figura 2.18: Relação de dispersão de ondas magnetoelásticas [67].

mente diferentes nos casos FM e AFM [72]. No entanto, também é possível verificar excitações magnéticas na fase desordenada (Paramagnética), $T > T_N$. As excitações magnéticas em uma fase paramagnética são geralmente chamadas de paramagnons [72]. Esse tipo de excitação foram observados para diversões compostos AFM, como FeSe [73], AgB_2 [74], EuTiO_3 [75], YMnO_3 [76], $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [77], TlCuCl_3 [78].

A ocorrência de paramagnons está relacionada com o alinhamento dos spins dos elétrons, que acima da temperatura crítica (T_N), a ordem de longo alcance é perdida, mas os spins ainda se alinham localmente, permitindo que as ondas de spin se propaguem por distâncias curtas [74]. Esses fenômenos surgem de fortes interações de Coulomb entre os elétrons de valência, levando a uma repulsão de estado singleto aprimorados [79]. Sendo descrito como papel importante na supercondutividade de alguns materiais. Como a supercondutividade tem sua origem na formação de pares de elétrons com spins opostos, espera-se que os paramagnons neutralizem a supercondutividade. De fato, descobriu-se que as flutuações de spin neutralizam a supercondutividade em vários materiais [74]. Uma descrição detalhada pode ser observada em [79, 80].

Capítulo 3

Magnetismo de Cadeia Única - SCM

Sistemas magnéticos de baixa dimensão (0D, 1D e 2D), podem exibir uma dinâmica de spin lenta, sendo suficiente para se comportar como ímãs, mesmo na ausência de ordenamento magnético de longo alcance (LRO)[4, 5, 6, 7]. Esses sistemas têm sido de considerável interesse desde a década de 1970 devido às suas potenciais aplicações no armazenamento de informações e na computação quântica [4]. Entretanto, os materiais mais investigados são compostos moleculares que possuem alta rotação e forte anisotropia de eixo fácil, como por exemplo; $[\text{Fe}(\Delta)\text{Fe}(\Lambda)(\text{O}_x)_2(\text{Phen})_2]_n$ (*Complexo de Ferro II - oxalato e fenantrolina*) [81] e $(\text{MnTXPP})(\text{TCNE})$ (*manganês tetrafenilporfirina - tetracianoetileno*)[10].

3.1 Magnetismo Molecular

A estrutura molecular de $(\text{MnTXPP})(\text{TCNE})$, onde X (= R ou R') é um substituinte, é mostrada na Fig. 3.1 (a). No centro do disco de porfirina está localizado o íon Mn^{3+} , que forma a ligação química com o radical TCNE [10].

Nesses compostos, os ligantes ou moléculas orgânicas são adequados para fornecer caminhos de troca ou blindagem das interações magnéticas entre aglomerados ou cadeias de metais de transição, induzindo a formação de sistemas de magneto de molécula única (SMM) e magneto de cadeia única (SCM)[8, 9, 10]. Além disso, alguns desses compostos podem se comportar como nanoímãs moleculares em baixas temperaturas, apresentando histerese devido ao relaxamento magnético lento e exibindo efeitos quânticos e clássicos únicos [8, 11].

Uma das principais características observadas experimentalmente é a forte dependência da suscetibilidade AC dependente da temperatura em função da frequência $[\chi_{ac}(T, f)]$, assim como mostrado na Fig. 3.1 (b-c). A origem desse comportamento foi atribuída à grande anisotropia magnética do tipo eixo fácil e às fracas interações intermoleculares que dificultam a transição para a ordem 3D [12].

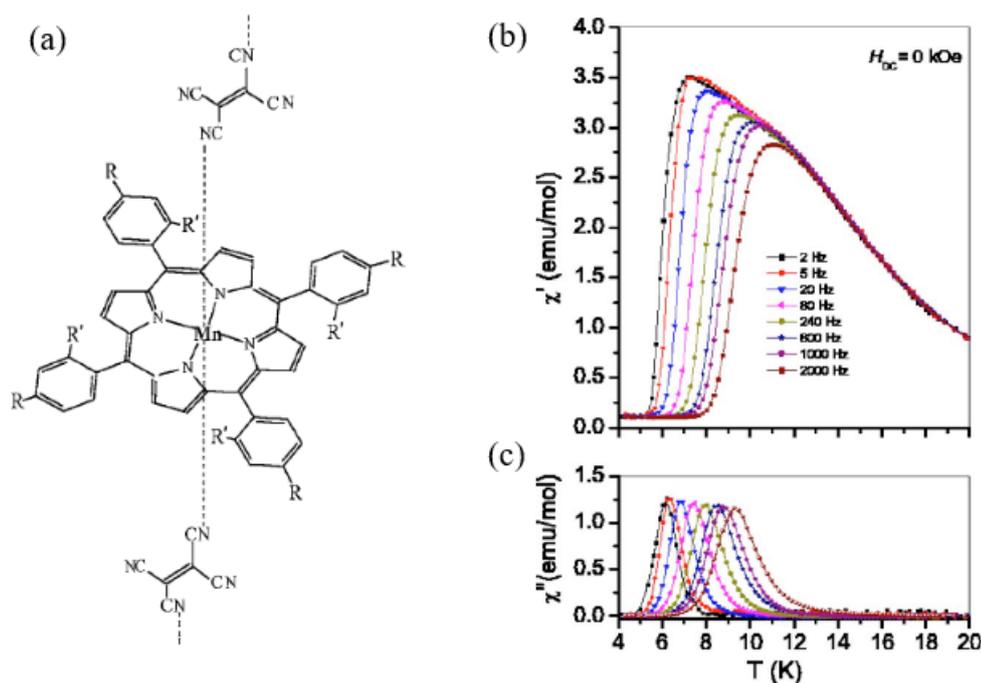


Figura 3.1: (a) Estrutura molecular de (MnTXPP)(TCNE). Duas posições: R (para) e R' (orto) para substituições de X são mostradas. (b) Dependência térmica da suscetibilidade ac obtida para diferentes frequências em $H_{dc} = 0$ Oe. Adaptado de Balanda *et al.* 2006 [10].

3.2 Magnetismo de Cadeia Única em Óxidos

Nos últimos anos óxidos com estrutura quase unidimensional têm sido objeto de estudos, como por exemplo, $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ [11, 52, 82], $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ [83, 84] e $\text{Sr}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_2\text{CoO}_9$ [5, 6], por apresentarem características magnéticas semelhantes aos observados para os compostos moleculares, como, comportamento de SCM e magneto de íon único (SIM, do inglês - *single-ion magnet*). No sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, cada cadeia consiste em prismas trigonais de CoO_6 compartilhando faces com octaedros $\text{CoO}_6/\text{MnO}_6$ e é cercada por outras seis cadeias nos vértices de uma rede triangular. Essas cadeias são separadas pelos íons Ca e formam uma rede hexagonal no plano ab . O acoplamento intracadeia é FM, enquanto o acoplamento intercadeia é AFM [11]. Essa configuração particular, combinada com o forte caráter Ising dos spins de Co^{2+} ou Co^{3+} em sítios prismáticos, conduz a muitas propriedades físicas peculiares [4].

No caso dos compostos $\text{Sr}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_2\text{CoO}_9$ [5, 6], o sistema consiste em cadeias de spin dispostas em formato triangular, como mostradas na Fig 3.2 (a-b). Ao longo de cada cadeia, pode-se supor que a forte anisotropia tipo Ising trazida pelo Co^{2+} se estende ao Mn^{4+} , permitindo considerar apenas arranjos de spin feitos de spin up (\uparrow) ou down (\downarrow). No caso em que $x = 0$, o acoplamento entre cadeias é muito pequeno para acionar o LRO, permitindo considerar esse composto como uma coleção de cadeias

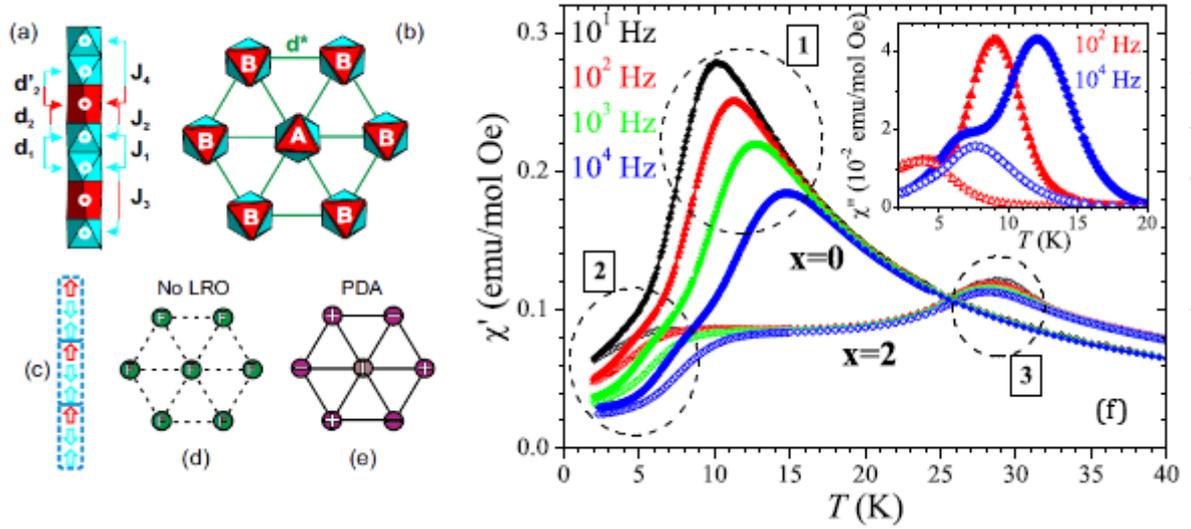


Figura 3.2: Esquema ilustrativo das cadeias de CoMn_2O_9 mostrando a alternância entre dois Mn^{4+} em octaedros (ciano) e um Co^{2+} em prismas trigonais (vermelho), bem como as distâncias características e interações. (b) Vista perpendicular mostrando a distribuição das cadeias $A(d_2 = d'_2)$ e $B(d_2 < d'_2)$ em uma rede triangular. (c) A configuração $\uparrow\downarrow\uparrow$ se mostra a mais favorável para $(J_2 - J_3) < J_4 < (J_2 + J_3)$. Dependendo de d^* , este sistema de spin pode escapar do LRO (d) e ser composto por cadeias F ou entrar em um estado PDA (e) composto de cadeias FIM ascendentes e descendentes, como mostrado em (c), coexistindo com cadeias I tendo uma magnetização líquida nula. Adaptado de Seikh *et al.* 2017 [6].

FIM livres (F) [Fig. 3.2 (d)]. A forte anisotropia e ausência de LRO são os principais responsáveis pelo comportamento de SCM observado na região 1 marcado nas curvas de suscetibilidade dependente da temperatura e frequência $[\chi(T, f)]$ Fig. 3.2 (f). Os resultados mostram um pico pronunciado cuja localização muda fortemente para T baixo conforme a frequência diminui.

Ao substituir Ca por Sr, a pressão química induz uma diminuição progressiva das distâncias intra e intercadeias, levando a um aumento nas forças de interação correspondentes gerando um estado antiferromagnético parcialmente desordenado (APD), cuja estrutura é mostrada na Fig. 3.2 (e). Nas chamadas cadeias incoerentes (I), os spins do Mn_2Co flutuam aleatoriamente entre (\uparrow) e (\downarrow) enquanto mantêm uma magnetização líquida nula no campo magnético zero. Nesse caso, o comportamento magnético marcado na região 2 e 3 é diferente e o mecanismo associado é definido como magnetismo de íon único.

A dependência geral de $\tau_c(T)$ para SIMs pode ser considerada como a combinação de três processos agindo em paralelo (Orbach, Raman e tunelamento quântico), levando

$$\tau_c^{-1} = [\tau_0 \exp(\delta/T)]^{-1} + [r/T^n]^{-1} + [\tau_{QT}]^{-1} \quad (3.1)$$

onde τ_0 é o tempo característico, δ a barreira térmica do processo de relaxamento de Orbach, r e n são coeficientes e τ_{QT} é tempo característico associado aos processos de tunelamento quântico e T é a temperatura absoluta [6, 85].

Ambos SMM e SCM têm em comum o fenômeno de bloqueio de magnetização, que está associado a uma grande anisotropia magnética de eixo fácil. A física essencial dos SCMs é apenas parcialmente semelhante à dos SMMs, e a competição com diferentes mecanismos de relaxação lenta da magnetização, como o comportamento do vidro de spin, deve sempre ser verificada [12]. Em ambos os casos, a forte dependência de suscetibilidade com frequência pode ser quantificada pelo parâmetro:

$$k = \Delta T_f / T_f \Delta(\log f) \quad (3.2)$$

onde T_f é a temperatura de pico derivada de $\chi''(T)$ em função da frequência e f é frequência. Em primeira análise, com esses valores é possível classificar os mecanismos responsáveis por esse comportamento. Valores entre 0,004 - 0,08 são os valores limites típicos observado para os tradicionais spin glass (SG) ou cluster glass (CG), já entre 0,1 - 0,3 são característicos de SPM e SCM [4, 9, 10, 86].

Outra maneira de avaliar o mecanismo associado a dinâmica de spin lenta é ajustar os dados experimentais, em um gráfico de Argand (χ'' vs χ' ou χ'' vs f), ao modelo generalizado de Debye, modelo Cole-cole, incluindo uma certa amplitude da distribuição dos tempos de relação

$$\chi''(\chi') = \frac{1}{2}(\chi_S - \chi_T) \tan[\alpha\pi/2] + \{(\chi' - \chi_S)(\chi_T - \chi') + \frac{1}{4}(\chi_T - \chi_S)^2 \tan^2[\alpha\pi/2]\}^{1/2} \quad (3.3)$$

$$\chi''(f) = \frac{(\chi_T - \chi_S)}{2} \frac{\cos(\alpha\pi/2)}{\cosh[(1 - \alpha)\ln(2\pi f \tau_c)] + \sin(\alpha\pi/2)} \quad (3.4)$$

onde χ_T e χ_S são as suscetibilidades isotérmica e adiabática, respectivamente; α é um parâmetro ($0 < \alpha < 1$) que caracteriza a largura da distribuição; e τ_c é o seu valor central [6, 11].

3.3 Dinâmica de Spin dos SCMs

As principais características necessárias para observar o comportamento do SCM são uma grande anisotropia magnética de eixo fácil e interações magnéticas interca-deias fracas. Até agora, o tratamento quantitativo de SCMs foi realizado usando o modelo hamiltoniano de Ising [12].

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i=1}^L \sigma_i \sigma_{i+1} - g\mu_B H \sum_{i=1}^L \sigma_i \quad (3.5)$$

onde, H é o campo magnético, g o fator de Lande, μ_B o magneton de Bohr, J o acoplamento de troca e L o comprimento da cadeia. Todas as quantidades são escalares e a anisotropia é introduzida forçando os spins a assumir apenas dois valores $s = 1$. Algumas vezes os valores são multiplicados por S para levar em consideração o valor real do spin.

A origem da anisotropia em SCMs está associada a blocos de construção anisotrópicos, que pode ter origem de varias fontes, pode ser do acoplamento de órbita de spin que remove a degenerescência, pode surgir em íons orbitalmente não degenerados a partir de efeitos de divisão de campo zero de íon único. Nesse caso, a anisotropia é geralmente descrita por um parâmetro D negativo no hamiltoniano $\mathcal{H}_{ZFS} = DS_z^2$. Outra fonte de anisotropia está associada à interação entre os centros magnéticos, que pode ocorrer através de ligações (interação de troca) ou através do espaço (interação dipolar).

Embora as condições para estados do tipo Ising sejam difíceis de encontrar, a simplicidade da equação hamiltoniana (2.103) a torna uma ferramenta atraente para o cálculo de propriedades coletivas. O ponto fundamental é o comprimento da correlação, ξ , definido como o comprimento característico do decaimento espacial das correlações de dois spins $\langle \sigma_i \sigma_{i+r} \rangle = e^{-r/\xi}$. Na prática esta quantidade indica a probabilidade de que, se o i -ésimo spin tem valor $+1$, o $(i + r)$ -ésimo spin também tem valor $+1$.

Em SCMs, como em SMMs, o relaxamento lento da magnetização está associado a uma espécie de comportamento SPM. A dinâmica de magnetização de ambos os compostos segue uma lei termicamente ativada da forma:

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\Delta E/k_B T} \quad (3.6)$$

onde, ΔE é a barreira de energia para reversão de spin, τ_0 é o tempo característico, relacionado a frequência natural da precessão giromagnética, k_B é constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta [12]. Experimentalmente esta lei é evidenciada por um gráfico de Arrhenius, que pode ser obtido usando medidas de suscetibilidade AC ou monitorando o decaimento da magnetização DC [12, 13]. Os valores geralmente obtidos para τ_0 estão entre (10^{-12} - 10^{-6} s) como por exemplos os relatados para, $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ ($\sim 10^{-8}$ s) [11], $\text{Sr}_3\text{CaMn}_2\text{CoO}_9$ ($\sim 10^{-10}$ s) [4] e $[\text{MnTXPP}](\text{TCNE})$ ($\sim 10^{-10}$ s) [10], respectivamente.

Um fenômeno de bloqueio ocorre quando esse tempo de relaxação aumenta à medida que a temperatura diminui e se torna mais significativo do que o tempo experimental (macroscópico) [6]. Como resultado, esses sistemas podem apresentar uma magnetização remanescente, que é estável por longos períodos (escala de tempo de anos), mesmo que não haja LRO [5].

O bloqueio da magnetização é definida por uma barreira de energia que se opõe

a inversão de spin, que depende apenas do parâmetro de anisotropia para SMM, enquanto para SCM, os acoplamentos de troca intracadeia são considerados no modelo [6, 12]. Como já discutido anteriormente, tanto os SCMs quanto SMMs, requerem uma forte anisotropia magnética de eixo fácil e interações magnéticas fracas. No entanto, os mecanismos físicos são bem diferentes. O modelo que descreve a dinâmica de spin lento é ilustrado esquematicamente na Fig. 3.3 (a). Nos SMMs, o multipletto de base S é dividido em campo zero de tal forma que os dois estados com $M_S = \pm S$ ficam mais baixos em cada lado de um potencial de poço duplo. Para superar a barreira $\Delta = |D|S^2$, gerada apenas pela anisotropia magnética, o spin tem que escalar todos os outros estados M_S via interações spin-fônon, seguindo o processo estendido de Orbach [12].

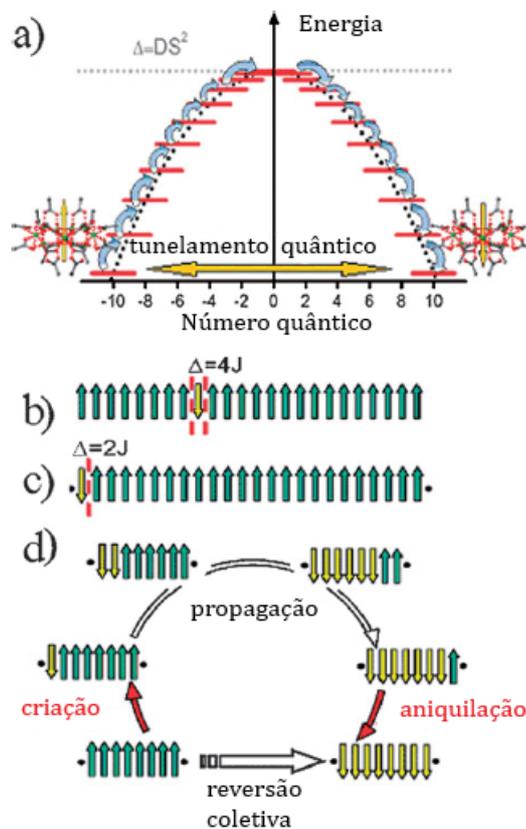


Figura 3.3: Mecanismos básicos da dinâmica de magnetização de SMMs e diferentes mecanismos de relaxação identificados em SCMs. (a) O potencial de poço duplo responsável pelo relaxamento lento da magnetização em SMMs, ilustrado pelo caso do cluster Mn12. (b) Dinâmica de Glauber (GD) para uma cadeia infinita, (c) GD com efeitos de tamanho finito, (d) um mecanismo alternativo para cadeias curtas, envolvendo a reversão coletiva de todos os spins. Adaptado de Bogani *et al.* 2008 [12].

A dinâmica dos SCMs é descrita pela dinâmica de Glauber (GD). Modelo que foi originalmente desenvolvida para ferromagnetos 1D Ising e encontrou grande aplicação em diferentes assuntos antes do advento dos SCMs. O processo de relaxamento começa com a reversão de um spin na cadeia (Fig. 3.3 b). Para entender esses processos de-

vemos considerar uma cadeia de spin, onde o spin só pode assumir duas orientações, nesse sistema, a reversão inicial custará uma energia $\Delta = 4J$, ou $\Delta = 4JS^2$ se forem assumidos spins diferentes da unidade, devido às interações de troca magnética J entre dois spins vizinhos. Em baixa temperatura, a nucleação da excitação magnética pode, portanto, ser um evento bastante improvável e τ torna-se muito grande. Uma vez criada, a parede de domínio pode se propagar ao longo da cadeia sem custo de energia ou extinguir-se revertendo o spin inicial. Cada passo nesta propagação é constituído por uma única reversão de spin.

Todos os fatores relevantes até agora usados para racionalizar a dinâmica de relaxamento são mostrados pictoricamente na Fig. 3.3. O primeiro deles é a presença inevitável de defeitos e impurezas que, interrompendo as cadeias, influenciam fortemente a dinâmica. As excitações que nucleam (que se formam) perto de um local de defeito custam metade da energia daquelas dentro da cadeia: a nucleação em um local regular quebra duas ligações e $\Delta = 4J$ (Fig. 3.3 b), enquanto a nucleação em um local que possui um vizinho não magnético custa apenas $\Delta = 2J$ (Fig. 3.3 c). Os dois regimes podem se manifestar na mesma amostra para T diferentes. Em T alto, ξ é mais curto que $\langle L \rangle$, as paredes de domínio já estão presentes e ocorre uma inversão de spin com $\Delta = 4J$. A baixa T , por outro lado, ξ é muito mais longo que $\langle L \rangle$ e a nucleação ocorre nas bordas da cadeia, onde $\Delta = 2J$.

Esta passagem de um regime para o outro aparece na lei de Arrhenius como uma redução pela metade da inclinação abaixo de uma certa temperatura. A temperatura de cruzamento depende de J e $\langle L \rangle$, tornando-se maior para cadeias mais curtas. Essa temperatura pode ser muito alta mesmo quando $\langle L \rangle$ é da ordem de mil spins, e o regime de tamanho finito pode, portanto, ser observável ou dominante mesmo em materiais não dopados, devido a defeitos que ocorrem naturalmente.

Na Fig. 3.3 (d), um terceiro mecanismo adicional de relaxamento é levado em consideração: uma reversão coletiva de todos os spins de um segmento de comprimento L . Nesse caso, a etapa de nucleação é ignorada e J não desempenha nenhum papel, com um mecanismo acontecendo com uma probabilidade que diminui exponencialmente com o aumento de L e, portanto, é relevante apenas para segmentos muito curtos e T muito baixo. Neste regime segmentos dos SCMs se comportam como entidades 0D separadas de tamanho diferente, um ponto comum adicional entre SCMs e SMMs. A reversão coletiva pode fornecer uma rota para a troca rápida de magnetização: seria suficiente perturbar uma fração relativamente pequena de locais magnéticos para quebrar as cadeias em segmentos curtos que podem reverter rapidamente sua magnetização por meio do mecanismo coletivo [12].

Capítulo 4

Niobato de Ferro

O Niobato de Ferro (FeNbO_4) é um composto pertencente a família dos ortoniobatos (ANbO_4 , $A = \text{Cr, Fe, Bi, La}$ e etc.) [25, 87, 88] onde suas propriedades elétricas e magnéticas tem sido objeto de estudo ao longo dos anos. Considerado um semicondutor tipo n, possui um band gap estreito de 1.81-2.25 eV [89, 90], tornando-o bem atraente para aplicações multifuncionais, como fotocatalisador [91, 92], sensores de gás [90], capacitores [88], baterias de íons de lítio [93, 94] e material de ânodo em células a combustível de óxido sólido (SOFC) [21].

4.1 Estrutura Cristalina

O FeNbO_4 é um composto polimórfico que cristaliza em três diferentes fases cristalinas em função da temperatura de preparo [24]. A fase mais estável, sob condições ambientais, possui simetria monoclinica pertencente ao grupo espacial $P2/c$ ($m\text{-FeNbO}_4$) e é obtida em temperatura abaixo de 1085°C [22]. Sua estrutura possui cátions ordenados, onde tanto o Fe^{3+} quanto Nb^{5+} formam octaedros estáveis, coordenados por seis íons de oxigênio, Fig. 4.1 (a).

A estrutura com simetria ortorrômbica ($o\text{-FeNbO}_4$, grupo espacial $Pbcn$) cristaliza entre 1085 a 1380°C [96]. Diferentemente da fase $m\text{-FeNbO}_4$, acima de 1100°C a distribuição de cátions nessa estrutura torna-se desordenada, onde tanto o Fe quanto Nb ocupam ambos os sítios atômicos, Fig. 4.1 (b). Acima de 1380°C ele cristaliza na fase tetragonal ($t\text{-FeNbO}_4$, grupo espacial $P42/mnm$) [96, 97].

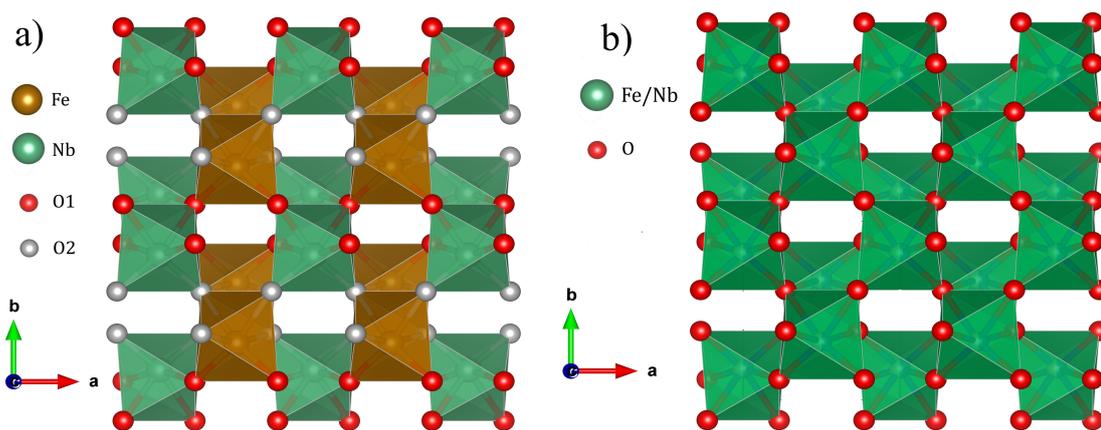


Figura 4.1: Representação da estrutura: (a) monoclinica e (b) ortorrômbica de FeNbO_4 . (Software VESTA [95]).

4.2 Propriedades Magnéticas

As propriedades magnéticas do FeNbO_4 dependem fortemente da distribuição de cátions na rede. A ordem/desordem dos cátions e as interação de super-troca via oxigênio é de extrema importância na resposta magnética desses compostos e o grau de ordem depende das condições específicas de síntese [98]. O composto *m*- FeNbO_4 é isoestrutural ao FeWO_4 onde as interações intra cadeia de Fe-O-Fe, resulta em um ordenamento ferromagnético, formando folhas ferromagnética (FM) infinita ao longo da direção $[1\ 0\ 0]$ [24]. As cadeias cruzadas de Fe-O-Nb-O-Fe (interações intercadeias) resultam no ordenamento antiferromagnético (AFM) e, portanto, resulta em um AFM líquido [25], com temperatura de Néel de $T_N = 38.5\ \text{K}$ [98], ver representação ilustrativa do ordenamento AFM na Fig. 4.2.

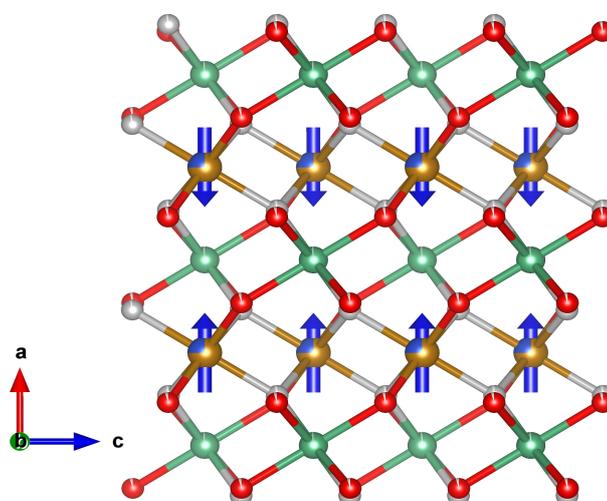


Figura 4.2: Imagem ilustrativa da configuração de ordenamento AFM na estrutura FeNbO_4 (Software VESTA [95]).

4.3 Propriedades do FeNbO_4 dopado

B. Khazai *et. al.*, demonstraram que a substituição de íons de Fe por íons de Cr ($\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NbO}_4$) favorece a formação da estrutura do tetragonal (P42/mnm), o que resultou em uma diminuição da condutividade elétrica. Além disso, a substituição de uma pequena porcentagem de Fe^{3+} por Cr^{3+} provocou uma redução significativa do band-gap, resultando em maior resposta aos comprimentos de onda mais longos do espectro solar [87]. Já Murthy *et. al.*, mostraram que o aumento da substituição de Fe por Cr diminui significativamente a temperatura de ordenamento AFM [99]. Esses resultados demonstram claramente que as propriedades da estrutura pode ser alteradas via dopagem. No entanto, até o presente momento há poucos relatos na literatura sobre dopagem na estrutura FeNbO_4 .

A estrutura de $m\text{-FeNbO}_4$ possuem uma distribuição de cátions característicos de sistemas magnéticos de baixas dimensões (2D), onde cátions de Fe e Nb são distribuídos ao longo da rede formando cadeias em zig-zag de FeO_6 e NbO_6 ao longo da direção c [22, 23], como ilustrado na Fig. 4.3 (a). Os cátions são separadas por uma distancia d_1 de aproximadamente 3.13\AA (Fe-Fe, Nb-Nb, ao longo de c) e d_2 de aproximadamente 4.65\AA entre as cadeias (Fe-Nb-Fe, Nb-Fe-Nb, ao longo da direção a), ver Fig. 4.3 (b).

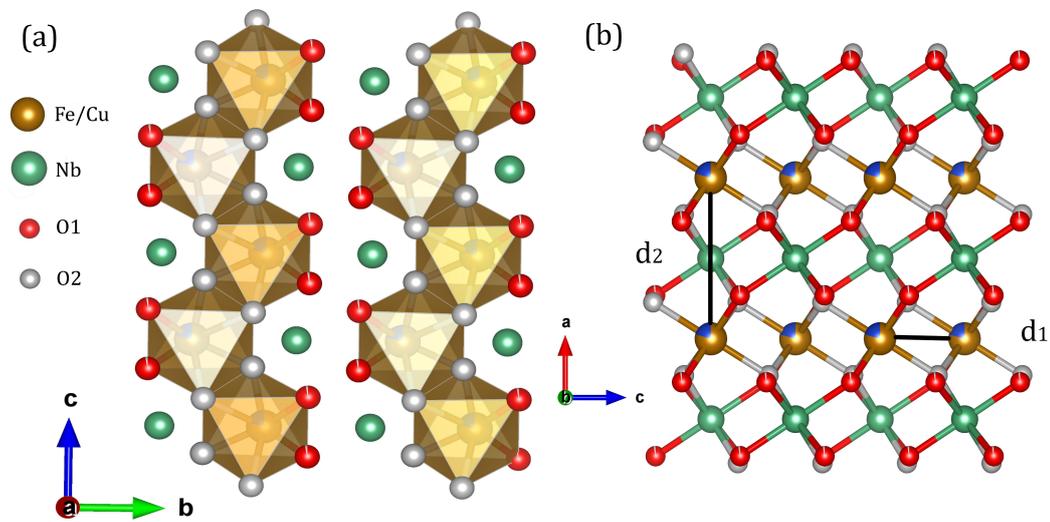


Figura 4.3: (a) Octaedros de NbO_6 e FeO_6 compartilhados em cadeias em zig-zag. (b) Representação estrutural ao longo do ac , mostrando as distância entre Fe-Fe, intra cadeia (d_1) e inter cadeia (d_2) (Software VESTA [95]).

A distribuição de spin em cadeias zig-zag do $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_4$ possuem todos os ingredientes básicos necessários para a dinâmica de spin lento: (1) cadeias de spin quase unidimensional; (2) a substituição de Fe^{3+} ($s = 5/2$) por Cu^{2+} ($s = 1/2$) de alto spin é particularmente favorável para gerar uma forte anisotropia de eixo fácil; (3) a interações entre os vizinho mais próximo pode resultar em cadeias do tipo ferri-magnética não compensadas ($\text{Cu}^{2+}\text{-O-Fe}^{3+}$); (4) as interações entre cadeias separadas

por cátions de Nb^{5+} podem levar a um acoplamento AFM fraco (Antiferromagnético parcialmente desordenado - APD); (5) as cadeias são distribuídas em uma rede zig-zag, gerando frustração geométrica que deve dificultar ainda mais o início da ordenação de longo alcance (LRO) [6, 23].

Capítulo 5

Metodologia e Procedimentos Experimentais

5.1 Metodologia

As amostras de $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_4$ foram preparadas pelo método de reação de estado sólido modificado usando Nitrato de Ferro III [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$], Óxido de Cobre (CuO) e Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5) como compostos de partida. Os compostos, calculados estequiometricamente, foram misturados em Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). O produto foi seco a $80^\circ\text{C}/1\text{h}$ em forno mini-mufla e posteriormente tratados termicamente a $1050^\circ\text{C}/16\text{h}$, $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_4$ ($x = 0 - 0.15$, grupo 1 - G1) e $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$, amostra $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{NbO}_4$ (FCNO25), em atmosfera ambiente.

5.2 Procedimentos Experimentais

5.2.1 Difração de Raios X

As amostras (G1) foram caracterizadas pelas técnicas de difratometria de raios x no instrumento Miniflex (Rigaku; Tokyo, Japan) usando radiação Cu-K α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) no intervalo angular de $20-80^\circ$, step de 0.01° e tempo de contagem por passo de 2s. Medidas realizadas pelo Prof. Rodolfo B. Silva (Laboratório FANAT/UERN). Os parâmetros estruturais como: posições atômicas, fator de ocupação, parâmetros de rede e parâmetros de deslocamento isotrópico foram obtidos por refinamento, método Rietveld, usando o Software GSAS I[100].

5.2.2 Difração de Raios X Síncrotron

O padrão de difração de raios X síncrotron de alta resolução (DRXS) em condição ambiente para amostra FCNO25 foi registrado na linha de luz ESRF ID22 (Grenoble,

França) operando em um comprimento de onda de $\lambda = 0.35418 \text{ \AA}$ (35 keV) na faixa de 1 a 40° (2θ) no modo de varredura contínua. A amostra FCNO25 foi selada em um capilar de vidro de quartzo de 0.5 mm de diâmetro e medida sob rotação para minimizar possíveis efeitos de textura. Medidas realizadas por J. E. Rodrigues (European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble, França). O padrão DRXS foi analisado por refinamento de Rietveld usando o programa FullProf [101]. A forma do pico foi descrita usando uma função pseudo-Voigt e o background entre áreas desprovidas de reflexões. O refinamento completo incluiu os seguintes parâmetros: fatores de escala, erro de ponto zero, coeficientes de fundo, fatores de correção de assimetria, parâmetros de rede, posições atômicas, fatores de ocupação e parâmetros de deslocamento isotrópico.

5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDX)

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) foram tiradas em um microscópio FEI Nova NanoSEM 230. Devido à dificuldade de manusear o pó magnético na câmara de vácuo, prensamos o pó a frio em forma de pastilhas ($\sim 6 \text{ mm}$ de diâmetro) e em seguida, quebramos em alguns pedaços para poder realizar todas as medições de microscopia. A análise quantitativa das amostras por EDX foi realizada com um detector EAX Genesis XM2i. Medidas realizadas no Instituto de Ciência de Materiais de Madrid (ICMM), Madrid, Spain. As imagens de MEV foram analisadas pelo software ImageJ [102].

5.2.4 Espectroscopia Raman Dependente da Temperatura

Espectroscopia Raman em Baixas Temperaturas

Os espectros Raman à temperatura ambiente (G1) e de baixa temperatura (FCNO25) foram adquiridos em geometria de retroespalhamento usando um espectrômetro de grade tripla Jobin Yvon T64000 no modo subtrativo e com as fendas definidas para uma resolução de 2 cm^{-1} . Uma linha de laser com comprimento de onda de 514.5 nm de um laser de íons de argônio foi usada como fonte de excitação. O ponto do laser foi focalizado através de uma lente de microscópio Olympus, com uma distância focal de $f = 20.5 \text{ mm}$ e uma abertura numérica de $NA = 0.35$. Os estudos Raman de baixa temperatura foram realizados usando uma célula de criostato (THMS 600) com controle de temperatura. As medidas foram realizadas por Raí F. Jucá no departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC).

Espectroscopia Raman em Altas Temperaturas

Os espectros Raman de temperatura ambiente e de alta temperatura foram registrados em cristais em pó na região de 50 a 1.000 cm^{-1} usando um espectrômetro LabRaman (HR Evolution Horiba) com um sistema de detecção de dispositivo de carga acoplada (CCD) termoeletricamente refrigerado com base em um resfriador de Peltier dispositivo. Um laser de argônio ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$) modelo Stellar-Pro-L Select 300 foi utilizado como fonte de excitação, com potência de laser próxima a 2.5 mW. As medidas de espectroscopia Raman de alta temperatura foram realizadas em um forno (Linkam, CCR1000), acoplado ao microscópio (Olympus, BX40), regulado por um controlador de temperatura com precisão de 1 K, na faixa de temperatura de 300 a 1000 K. Além disso, cada espectro foi obtido com um tempo de contagem de 90 s, 6 acumulações e uma resolução espectral de 4 cm^{-1} . Medidas realizadas por Francisco F. S. e W. Paraguassu na Universidade Federal do Pará (UFPA).

5.2.5 Espectroscopia Raman Magnética Dependente da Temperatura

As medidas de espectroscopia Raman magnética em função da temperatura (300 - 1000 K) foram realizadas acoplando um anel magnético circular ao forno de aquecimento (Linkam, CCR1000), como ilustrado na imagem da Fig. 5.1, abaixo.



Figura 5.1: Montagem experimental realizado para medidas de Raman com campo magnético.

Nesta configuração, a amostra fica uma distância de aproximadamente 1,5 cm do centro do imã. Desse modo, a intensidade de campo magnético que chega amostra é de aproximadamente 250 Oe. A Fig. 5.2 mostra os dados de calibração de campo magnético em função da distancia da amostra.

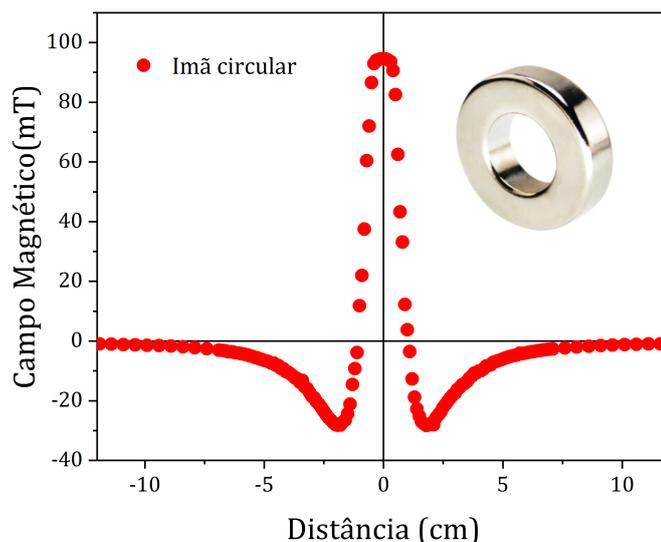


Figura 5.2: Campo magnético em função da distância para o ímã circular de NbFeB (40x20x10mm).

5.2.6 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros de Mössbauer foram registrados no espectrômetro de temperatura ambiente SEE Co. modelo W302 em modo de transmissão usando uma fonte radioativa de ^{57}Co difundida em uma matriz de ródio e foram ajustados com o software NORMOS. Todos os deslocamentos de isômeros (δ) relatados são relativos a $\alpha\text{-Fe}$. Medidas realizadas por I. F. Vasconcelos e F.G.S. Oliveira no Departamento de Engenharia e Ciências dos Materiais - Campus do Pici - Universidade Federal do Ceará (UFC).

5.2.7 Medidas Magnéticas

As medidas magnéticas da amostra FCNO25 foram realizadas com um magnetômetro SQUID (MPMS-3) da Quantum Design (San Diego, EUA) em uma faixa de temperatura de 2 K a 300 K e campos magnéticos variando até 7 T. O sistema MPMS-3 é equipado com um susceptômetro ac baseado em um sensor SQUID, operando em uma faixa de frequência de 0,1 a 500 Hz (frequência mais baixa) e um campo oscilatório com amplitude de 1 Oe. A partir da faixa de temperatura acima da temperatura ambiente (300 - 1000 K), foi utilizado um forno específico, que permite medições sensíveis de magnetometria em altas temperaturas controladas. O aquecimento é obtido por um elemento de aquecimento resistivo, que é modelado litograficamente no porta-amostras de design personalizado. Um termopar embutido na parte traseira mede a temperatura na região da amostra e um termistor no conector superior corrige o aquecimento da junção fria. Para maximizar o contato térmico, as amostras foram fixadas ao bastão aquecedor usando um cimento à base de alumina e cobertas com uma folha de cobre muito fina. Medidas realizadas por J. A. Alonso e J. L. Martínez no Instituto

de Ciência de Materiales de Madrid (ICMM), Madrid, Spain.

A suscetibilidade ac foi medida em um PPMS Quantum Design (San Diego, EUA) com o susceptômetro AC em uma faixa de frequência de 10 Hz até 10 kHz (frequência superior), com um campo oscilatório com amplitude de 10 Oe. A amostra também foi medida em diferentes campos magnéticos externos de $H = 0,1, 1,0$ e $3,0$ T sob uma frequência fixa de 10 Hz. A sensibilidade de suscetibilidade magnética AC e o fundo são ligeiramente diferentes entre ambos os susceptômetros AC. Medidas realizadas por J. A. Alonso e J. L. Martínez no Instituto de Ciência de Materiales de Madrid (ICMM), Madrid, Spain.

As curvas de magnetização dependente da temperatura (FC e ZFC) e magnetização (M) em função campo magnético aplicado (H) para o grupo de amostra 1 (G1, foram obtidas em baixa temperatura e temperatura ambiente) usando o equipamento PPMS (Quantum Design, Les Ulis, France). Medidas realizadas por João Maria e Rodolfo B. Silva no laboratório FANAT/UERN, Mossóro.

Capítulo 6

Resultados e discussões

6.1 $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_4$ ($x = 0 - 0.15$)

6.1.1 Difração de raios x

As amostras $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_4$ ($x = 0.0, 0.05, 0.10$ e 0.15) foram caracterizadas por difração de raio X (DRX) na forma de pó (policristalina) à temperatura ambiente, a seus respectivos padrões são mostrados na Fig. 6.1. Os padrões de DRX revelam que as amostras cristalizaram em uma fase FeNbO_4 (monoclínica), pertencente ao grupo espacial P2/c (No. 13), indexados através do padrão ICSD (008128), onde a conjunto de planos de reflexão (110) observados em $23,6^\circ$ são característicos da fase monoclínica [25]. Também foi possível observar a presença de impurezas que foram indexadas com as seguintes fases Nb_2O_5 (ICSD - 017027), NbO_2 (ICSD - 035181) e Fe_2O_3 (ICSD - 082903). Em primeira análise, a ausência da fase CuO pode ser um indicativo que os íons de $\text{Cu}^{2+}(3d^9)$ substituem os íons de $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$ no sitio A. No entanto, uma análise dos dados experimentais de DRX pode fornecer informações que confirmam a substituição.

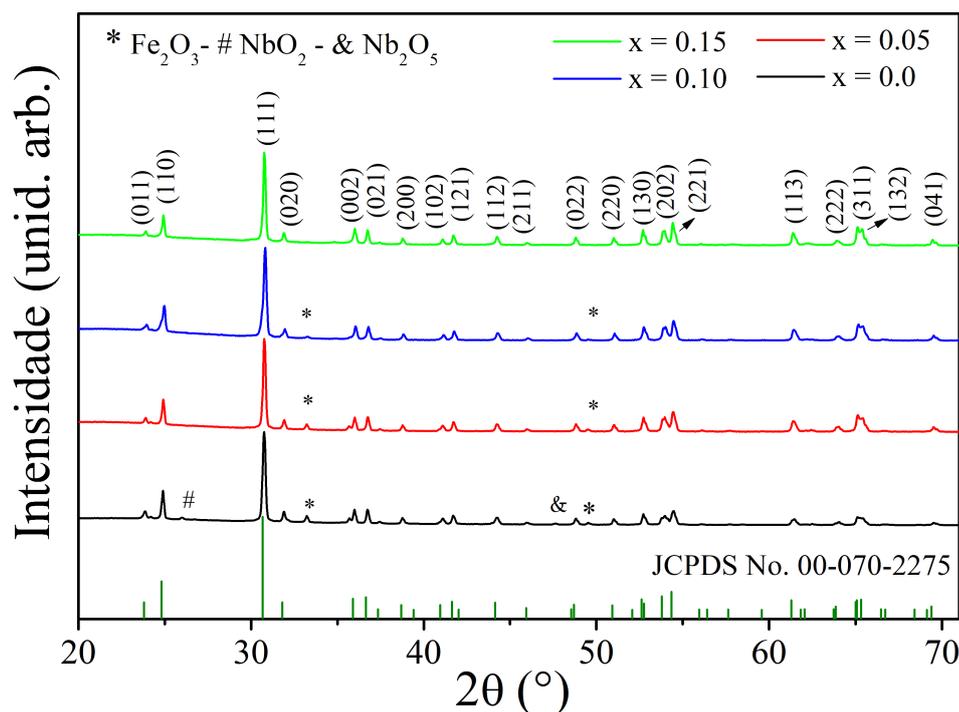


Figura 6.1: Padrões de DRX em pó para as amostras $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_4$ ($x = 0 - 0.15$).

6.1.2 Refinamento Rietveld

Os dados experimentais foram analisados pelo método de refinamento Rietveld e os padrões ajustados para $x = 0 - 0.15$ podem ser observados na Fig. 6.2 (a-d). Os resultados confirmam a substituição de Cu no sítio A com as respectivas frações de ocupação 4%, 8.5% e 14% ($x = 0.05, 0.10$ e 0.15). Os parâmetros estruturais refinados como, posições atômicas, fator de ocupação e fatores térmicos podem ser observado na Tabela 11.1 (Apêndice I). Além disso, foi quantificada a fase majoritária de $m\text{-FeNbO}_4$ com 96%, 97%, 98% e 100% para $x = 0.0, 0.05, 0.10$ e 0.15 , respectivamente. Os resultados analisados para todas as amostras, como parâmetros de rede, densidade, comprimento e ângulo de ligação, bem como, os fatores de qualidade podem ser observados na Tabela 6.1. Os valores obtidos para os fatores de qualidades do refinamento como R_{wp} , R_p e χ^2 refletem que os resultados refinados são confiáveis.

A análise dos dados obtidos por refinamento mostraram que a inserção de íons de Cu^{2+} na estrutura FeNbO_4 não promove mudanças significativas nos parâmetros de estruturais. Foi observado pequenas variações nos parâmetros de rede, redução do ângulo β , um pequeno aumento no volume e na densidade, ver Tabela 6.1. No entanto, provoca alterações significativa locais nos sítios octaédricos FeO_6 e NbO_6 . Isso é observado através da variação do comprimento e ângulo de ligação em cada sítio. O termo x_2 na Tabela 6.1 serve para indicar que esta ligação é repetida no octaedro (ver Fig. 6.3 b). Foi observado o aumento do comprimento de ligação $\text{O}2 - (\text{Fe}/\text{Cu}) - \text{O}2$, enquanto

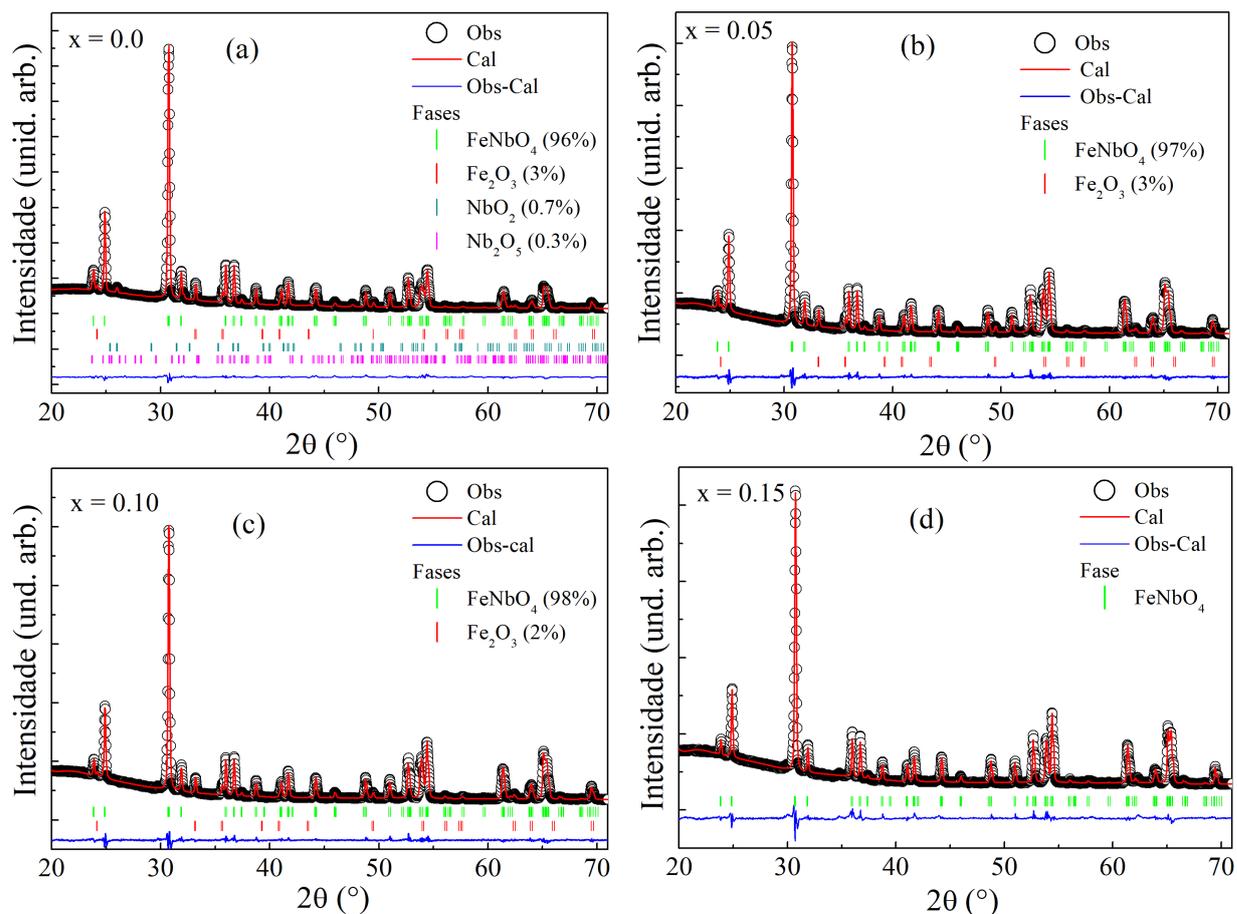


Figura 6.2: Perfis ajustados por refinamento Rietveld para $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_4$ ($x = 0 - 0.15$).

que o $O1 - (Fe/Cu) - O1$ reduz em função da substituição, bem como, a redução no ângulo de ligação $(Fe/Cu) - O - Fe$. Essas variações são associadas ao efeito Jahn-Teller, promovido pela quebra de degenerescência dos íons de $\text{Cu}^{2+}(3d^9)$ que por sua vez, aumenta a distorção do octaedros na rede (Fig. 6.3) [103]. Além disso, essas variações locais são esperadas devido a diferença de raio iônico do substituinte, $\text{Fe}^{3+} = 0.064 \text{ nm}$ e $\text{Cu}^{2+} = 0.073 \text{ nm}$, pois os parâmetros de rede não sofreram significativas mudanças com a dopagem, caracterizando uma estabilidade estrutural de forma global.

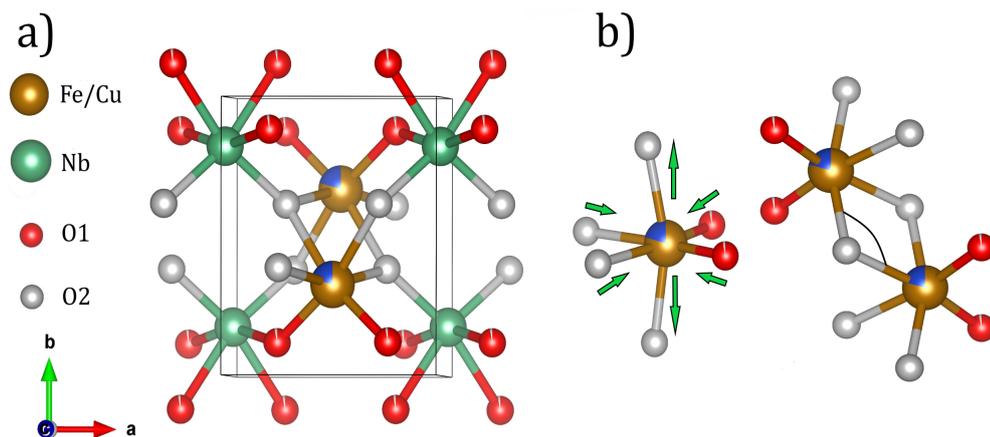


Figura 6.3: Representação ilustrativa da célula unitária de $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_4$ (ICSD-008128). (b) Ilustração do efeito Jahn-Teller promovido pela inserção de Cu^{2+} na estrutura, mostrando a direção nas mudanças dos comprimentos de ligação e ângulo (Software VESTA[95]).

Tabela 6.1: Parâmetros de rede e fatores de qualidade obtidos por refinamento

	Amostras	0.0	0.05	0.10	0.15
Par. de rede	a (Å)	4.650(3)	4.651(6)	4.651(5)	4.652(9)
	b (Å)	5.616(8)	5.619(0)	5.620(2)	5.623(7)
	c (Å)	4.996(3)	4.99(0)	4.997(5)	4.999(5)
	α (°)	90.000	90.000	90.000	90.000
	β (°)	90.181(4)	90.130(4)	90.120(9)	9.079(4)
	γ (°)	90.000	90.000	90.000	9.000
	v(Å ³)	130.50	130.42	130.64	130.81
	D (g/cm ³)	5.145	5.166	5.375	5.378
Ligação	Fe-O1 x2 (Å)	1.93	1.95	2.03	1.90
	Fe-O2 x2 (Å)	2.04	2.12	2.18	2.10
	Fe-O2 x2 (Å)	2.07	2.02	2.04	2.11
	Nb-O1 x2 (Å)	2.02	1.87	1.96	1.84
	Nb-O1 x2 (Å)	2.20	2.16	2.05	1.98
	Nb-O2 x2 (Å)	1.86	1.87	1.83	1.84
Ângulo	Fe-O-Fe (°)	98.84	99.09	97.5	96.94
	Nb-O-Fe (°)	125.19	127.95	123.43	129.03
Fat. de qualidade	χ^2	7.03	2.61	6.95	4.50
	R_{wp} (%)	3.21	2.29	3.82	3.13
	R_p (%)	2.20	5.50	3.13	8.00

6.1.3 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman, além de permitir a identificação da estrutura química dos materiais pode fornecer informações da dinâmicas de rede, bem como a influência da inserção de dopantes na dinâmica local. Desse modo, a caracterização es-

trutural por espectroscopia Raman foi proposta para analisar o composto $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_4$.

De acordo com os cálculos da teoria de grupos para o grupo espacial P2/c (No. 13), com simetria de ponto C_{2h} , mostram que os 3N graus de liberdade para os 12 átomos em cada célula primitiva são divididos em 36 modos de vibrações, como segue:

$$\Gamma_{vib} = 8Ag + 10Bg + 8Au + 10Bu \quad (6.1)$$

Destes 36 modos vibracionais, 33 são modos ópticos ($k = 0$), $\Gamma_{optico} = 8Ag + 10Bg + 7Au + 8Bu$ e 3 são modos acústicos, $\Gamma_{acustico} = Au + 2Bu$, sendo que todas as vibrações pares (g) são modos ativos no Raman, e todas vibrações ímpares (u) são ativas no IR [104, 105, 106, 107]. Dos 18 modos de vibrações Raman ativos possíveis, pelo menos 16 bandas vibrações distintas são identificadas nos espectros mostrados na Fig. 6.4. As frequências de vibrações proeminentes estão em 110, 135, 150, 175, 213, 226, 274, 303, 321, 362, 392, 416, 467, 498, 597 e 818 cm^{-1} . A banda localizada em 622 cm^{-1} para $x = 0.0$ é atribuída os modos de vibração associadas às fases secundárias de NbO_2 e Nb_2O_5 [108], já confirmada anteriormente por DRX, Fig. 6.1. Com base nos cálculos de estruturas pertencentes ao mesmo grupo de ponto foi possível identificar as atribuições de cada modo vibração [105, 109], (ver Tabela 6.3). Todas as 16 ban-

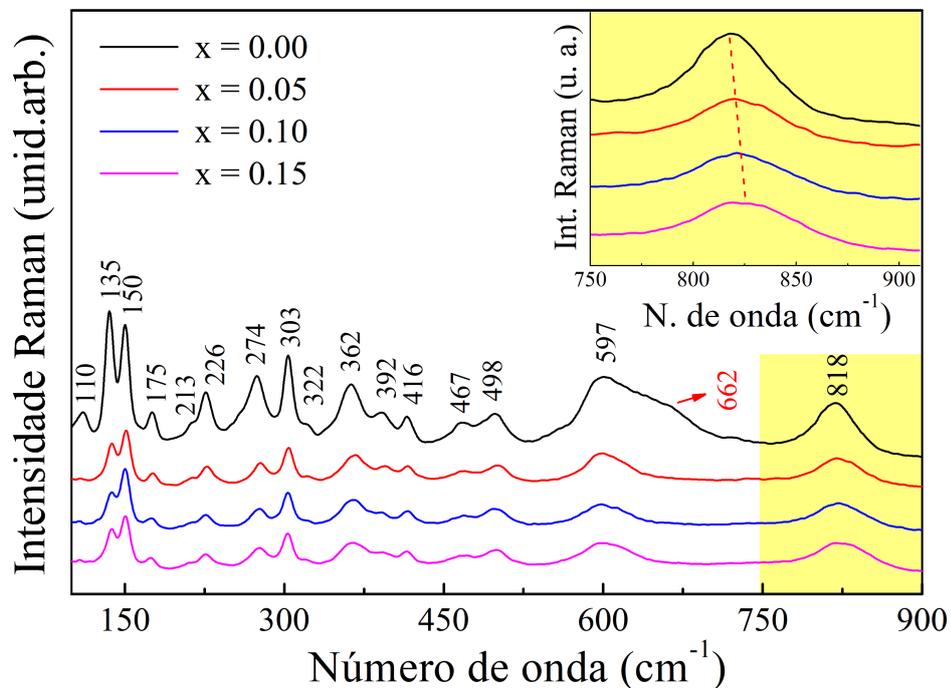


Figura 6.4: Espectros Raman a temperatura ambiente para $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_4$ ($x = 0 - 0.15$). Na inserção, ampliação do pico 818 cm^{-1} mostrando o deslocamento Raman em função da substituição.

das detectadas são atribuídas às vibrações das unidades de base da fase monoclinica

de FeNbO_4 [91, 94, 110]. Os modos de baixas frequências inferiores a 303 cm^{-1} são modos de vibrações de origem de vibrações da rede [110]. Os picos mais intensos identificados nas regiões de frequências mais altas, 362 , 597 e 818 cm^{-1} , são associados às frequências dos modos de vibrações interna dos octaedros de NbO_6 correspondente as simetrias de balanço e estiramentos das ligações de Nb-O [110]. Na inserção da Fig. 6.4 pode ser observado a ampliação do modo de alongamento simétrico ($A_g - 818 \text{ cm}^{-1}$) que mostra o deslocamento Raman para frequências mais altas em função da inserção de Cu.

Tabela 6.2: Modos Raman ativos e assimetria

Modo	$\omega_{obs} (\text{cm}^{-1})$				Assimetria
	0.0	0.05	0.10	0.15	
B_g	110				rotação de NbO_6 em torno de um eixo \perp a b
A_g	135	137	137	137	rotação NbO ao longo do eixo b
B_g	150	151	150	150	rotação de NbO_6 em torno de um eixo \perp a b
B_g	175	176	175	175	modo de translação paralela ao plano ac
A_g	213	212	212	212	modo de translação ao longo do eixo b
B_g	226	227	226	225	modo de translação paralela ao plano ac
A_g	274	277	276	276	modo de translação ao longo do eixo b
B_g	303	304	303	303	modo de translação paralela ao plano ac
A_g	322	322	321	321	modo tesoura de NbO_6
A_g	362	366	364	364	modo tesoura de NbO_6
B_g	392	394	391	392	modo de translação paralela ao plano ac
B_g	416	415	415	415	modo de balanço de NbO_6
B_g	467	468	468	468	modo de balanço de NbO_6
A_g	498	500	498	500	modo de torção do NbO_6 em torno do eixo b
B_g	597	598	597	601	modo de alongamento de NbO_6
A_g	818	821	822	823	modo de alongamento de NbO_6

Nos espectros Raman (Fig. 6.4) podemos observar picos nítidos e intensos que podem indicar fortes interações na estrutura [111]. Portanto, os modos mais intensos em 818 , 597 e 362 cm^{-1} sugerem a existência de fortes interações nos octaedros NbO_6 . Para confirmar o efeito da substituição de Cu^{2+} nas características vibracionais das ligações Fe-O e Nb-O, os espectros Raman foram ajustados usando o perfil de pico de distribuição Lorentz e os resultados são mostrados na Fig. 6.5. Para $x = 0.0$, é observado um amplo pico próximo a 600 cm^{-1} que é um indicativo de sobreposição dos modos de vibração, desse modo ajustamos para 3 modos. O modo em 597 cm^{-1} é atribuído a fase do $m\text{-FeNbO}_4$, 615 cm^{-1} podemos associar a contribuição de vacâncias de oxigênio (V_o) [112] e 662 cm^{-1} correspondem os modos de vibração das impurezas Nb_2O_5 . O deslocamento Raman, largura a meia altura e a intensidade dos modos de alongamento simétrico das ligações Nb-O em 818 cm^{-1} são mostrados na Fig. 6.6.

O aumento do deslocamento Raman em função do aumento da substituição pode

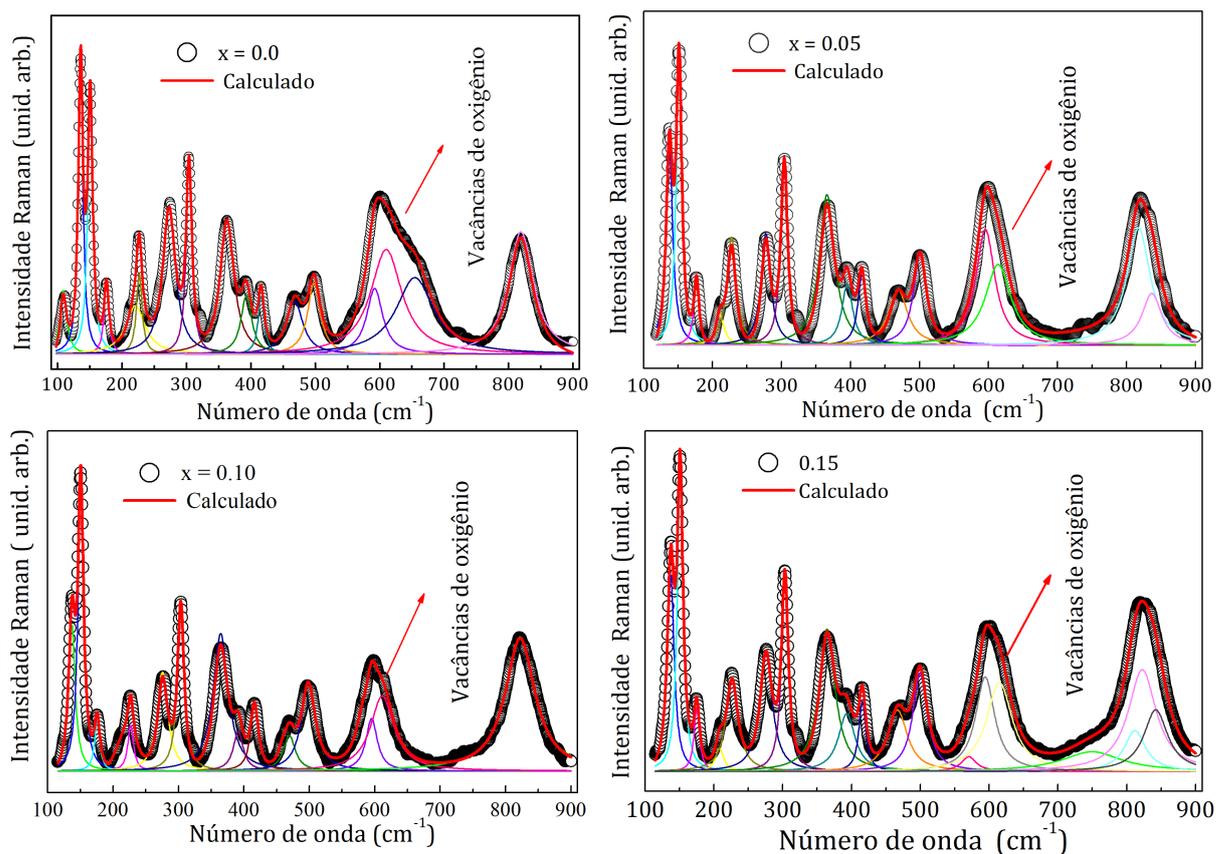


Figura 6.5: Perfis de ajuste a função de Lorentz dos espectro Raman para $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_4$ ($x = 0 - 0.15$).

ser atribuído ao encolhimento das ligações $\text{O1} - (\text{Fe}/\text{Cu}) - \text{O2}$ [91]. Como discutido anteriormente, essas reduções nos comprimento de ligação é associado ao efeito Jahn-Teller, ver tabela 6.1. Além disso, também é observado diminuição da intensidade e aumento dos valores de FWHM nos principais modos de vibração 362, 597 e 818 cm^{-1} , o que implica que a degradação da estrutura ordenada e o arranjo desordenado dos íons do sítio A são a causa do alargamento do espectro Raman [111]. Desse modo, o aumento na substituição dos íons de Fe^{3+} por Cu^{2+} na estrutura resultará no aumento da desordem de catiônica, que reflete diretamente no ordenamento magnético dessa estrutura.

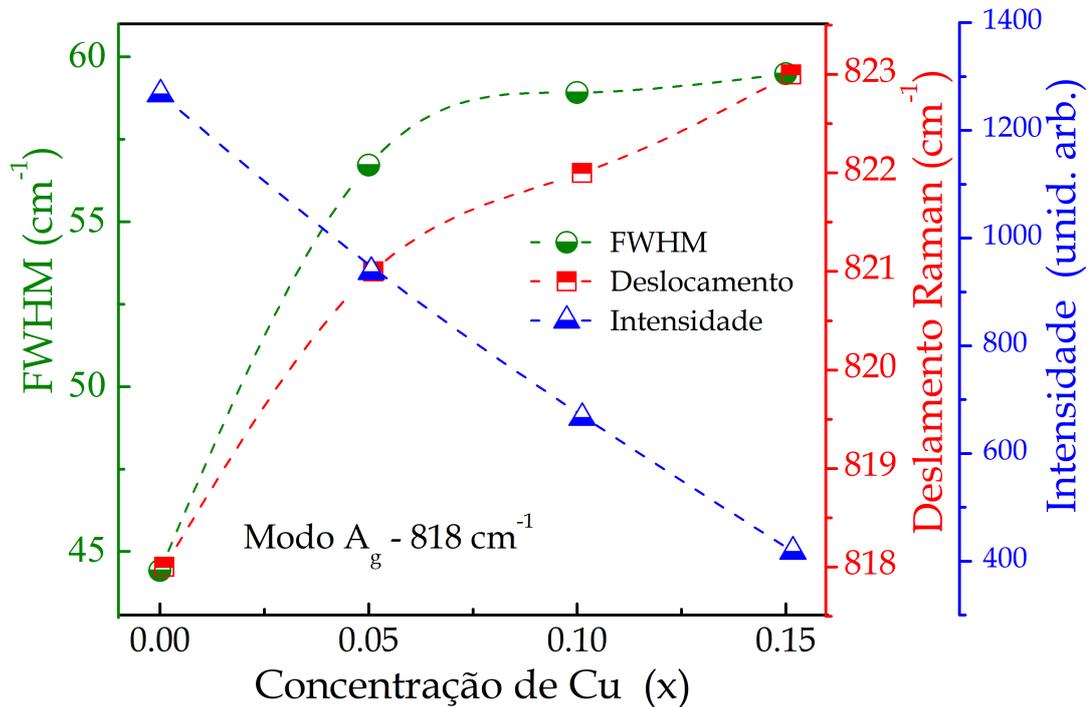


Figura 6.6: Intensidade, deslocamento e largura a meia altura (FWHM) em função de inserção de Cu na estrutura FeNbO_4

6.1.4 Medidas Magnéticas

Magnetização em função do campo magnético (M vs H)

O composto $m\text{-FeNbO}_4$ é relatada na literatura como uma estrutura que possui um ordenamento AFM líquido, devido as competições FM e AFM associadas as interações entre as cadeias octaédricas de $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ e as cadeias cruzadas de $\text{Fe}-\text{O}-\text{Nb}-\text{O}-\text{Fe}$ [24, 25, 98], como discutido na seção 4.2. As curvas M vs H em função da inserção de Cu^{2+} ($S = 1/2$) medidas em 300 e 5 K são mostradas na Fig. 6.7. Nesses resultados podemos observar uma grande mudança no comportamento das curvas em função da substituição, onde é evidenciado uma mudança de ordem magnética induzida pela inserção de íons de Cu^{2+} na estrutura FeNbO_4 .

As curvas para $x = 0$ e 0.05 mostram um comportamento característicos de materiais PM, com um aumento significativo da magnetização para $x = 0.05$. Entretanto, para $x = 0.10$ e 0.15 podemos observar um comportamento totalmente diferente. As curvas apresentam um aumento significativo da magnetização e curva em formato de "S" com baixo valores de campo coercitivo (H_c) e magnetização remanente (M_r), comportamento característico de materiais com ordenamento FiM com respectivos valores de $H_c = 85$ Oe, $M_r = 0.25$ emu/g e $H_c = 41$ Oe, $M_r = 0.19$ emu/g, inserção da Fig. 6.7(a). Essa mudança de comportamento nas curvas M vs H é um primeiro indicativo

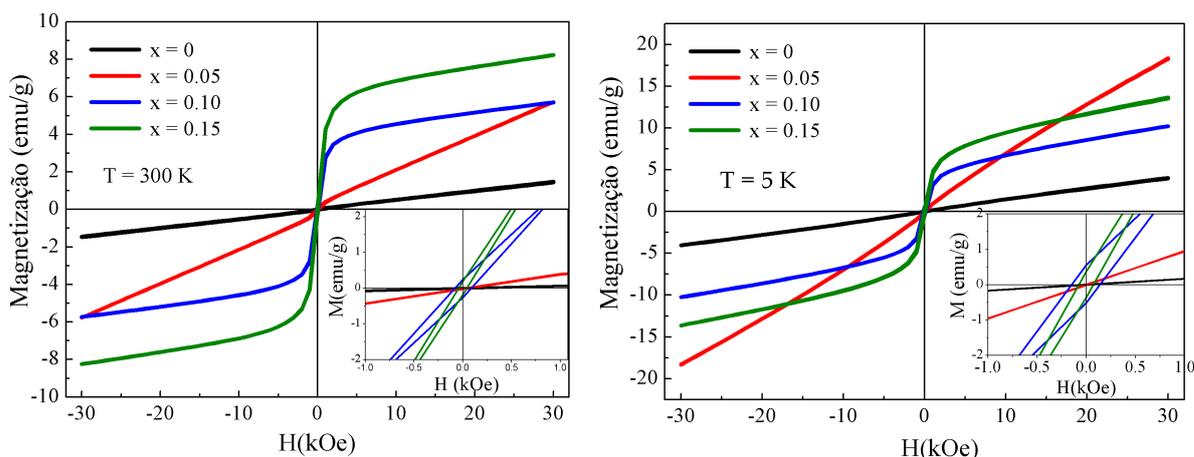


Figura 6.7: Curvas de Magnetização em função do campo para $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_4$ ($x = 0 - 0.15$). (a) medidas à temperatura ambiente (300 K). (b) medidas em 5 K.

de transição magnética. Nesse caso, uma transição AFM/FIM, como relatado recentemente [113]. No entanto, esse tipo de transição não está bem descrita na literatura.

As curvas de M vs H medidas a 5 K são mostradas na Fig. 5.7 (b), onde pode ser observado um aumento da magnetização e nos valores de campo coercitivo e magnetização de remanente, $H_c = 140$ Oe, $M_r = 0.54$ emu/g e $H_c = 73.3$ Oe, $M_r = 0.39$ emu/g para $x = 0.10$ e 0.15 respectivamente, inserção da Fig. 6.7(b).

Magnetização em função da temperatura (M vs T)

Os resultado de medidas de magnetização em função da temperatura (M vs T) para os modos, resfriamento com campo zero (ZFC - *zero field cooling*) e resfriamento com campo (FC - *field cooling*) são mostrados na Fig. 6.8 (a), que confirmam a natureza AFM com temperatura de Néel (T_N) de aproximadamente 36.8 K (Fig. 6.8 b), respectivamente. As curvas de ZFC e FC apresentam comportamento semelhante, com uma queda suave abaixo de T_N , que pode esta associada às interações AFM fracas na estrutura [25]. Abaixo de aproximadamente 29 K podemos observar um aumento da magnetização que, pode ser atribuído a interações de spin de curto alcance com uma pequena fração de Fe^{3+} nas cadeias de Nb [25], bem como a contribuição das interações ferromagnéticas da fase secundária de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Também é possível observar um pequeno pico em aproximadamente 250 K que está associado a transição de Morin da fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [114].

Os dados de suscetibilidade magnética inversa, obtida da curva no modo ZFC, foram ajustados, conforme mostrado na inserção da Fig. 6.8 (a). Acima de 60 K seguem o comportamento PM, segundo a lei de Curie-Weiss (equação 2.60). Os valores obtidos são $C = 5.48$ emu.K/mol Oe (equação 2.36) e $\theta_{cw} -122$ K, respectivamente. O valor de θ_{cw} negativo confirma a natureza AFM. O momento magnético efetivo (μ_{eff}^{exp}) foi

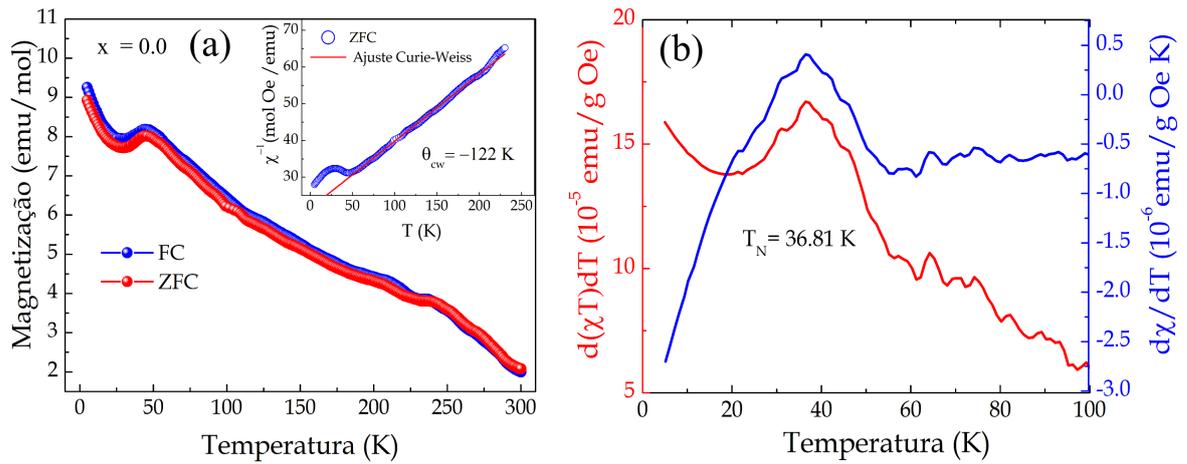


Figura 6.8: Curvas M vs H (modo FC e ZFC) para amostra FeNbO_4 . Na inserção, o inverso da suscetibilidade ajustada para lei de Curie-Weiss. (b) derivada da suscetibilidade.

calculado através da constante de Curie usando a seguinte relação (equação 2.35). O momento magnético efetivo experimental obtido foi de $6.62 \mu_B$ para o Fe^{3+} , valor acima dos relatados para essa estrutura [23, 25]. Entretanto, esse aumento por ser atribuído as contribuições de impurezas magnéticas, como por exemplo, a presença da fase de Fe_2O_3 .

A temperatura de transição magnética (T_N) foi definida pela derivada do produto da suscetibilidade com a temperatura dependente da temperatura ($d(\chi T)/dT$) e a derivada da suscetibilidade em relação a temperatura ($d\chi/dT$), Fig. 6.8(b). Geralmente, um pico na $d\chi/dT$ representa uma região de transição PM para FM. Já as transições PM para AFM foi demonstrado tanto teoricamente quanto experimentalmente que T_N é determinado com precisão pelo pico em $d(\chi T)/dT$ desde que χT é proporcional à energia magnética perto de T_N em um AFM e assim o pico em $d(\chi T)/dT$ corresponde ao pico no calor específico [115]. No nosso caso, os picos de ambas as derivadas são na mesma região (36.8 K), confirmando a região de transição magnética.

Capítulo 7

Resultados e discussões - Parte I

Os resultados magnéticos discutidos acima (Capítulo 6) e publicados recentemente [113] evidenciam uma mudança de comportamento magnético em função da inserção de íons de Cu^{2+} ($s = 1/2$) na estrutura FeNbO_4 . Entretanto, o estudo demonstra apenas a transição magnética de forma simplista, descreve o fenômeno de transição através da observação da mudança de comportamento nas curvas de M vs H . Desse modo, nesta seção serão abordadas análises mais específicas para elucidar o fenômeno de transição magnética observada. Para isso, uma amostra com maior concentração de Cu (25%) foi preparada, $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{NbO}_4$. Caracterizações estruturais (DRXS), Espectroscopia Raman dependente da temperatura, morfológica (MEV/EDX), estado de carga (Espectroscopia Mössbauer), magnética dependente da temperatura (M vs T) (baixas temperaturas 5 - 300 K), bem como, medidas de suscetibilidade AC dependente da temperatura, frequência e campo DC foram realizados. Além disso, um estudo de transição magnética pela análise do efeito magnetocalórico (EMC) foi realizado.

7.1 $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{NbO}_4$

7.1.1 Difração de Raios X Síncrotron

A amostra $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{NbO}_4$ foi caracterizada pela técnica de difratometria de raio X síncrotron (DRXS) em pó a temperatura ambiente e seu respectivo padrão é mostrado na Fig. 7.1. O ajuste do perfil de DRXS mostra que a amostra cristalizou na fase FeNbO_4 (monoclínica), pertencente ao grupo espacial P2/c (No. 13), indexado através do padrão ICSD (008128).

A ausência de impurezas reflete a qualidade das amostras. Os dados obtidos através do refinamento Rietveld como posição, fator de ocupação dos átomos, parâmetros de rede, comprimento e ângulos ligação, bem como os fatores de qualidades do refinamento como $RF = 3.55\%$, $R_{Bragg} = 5.98\%$ e $R_p = 4.62\%$ ($< 10\%$) refletem que os resultados refinados são confiáveis e podem ser observados na Tabela 7.1.

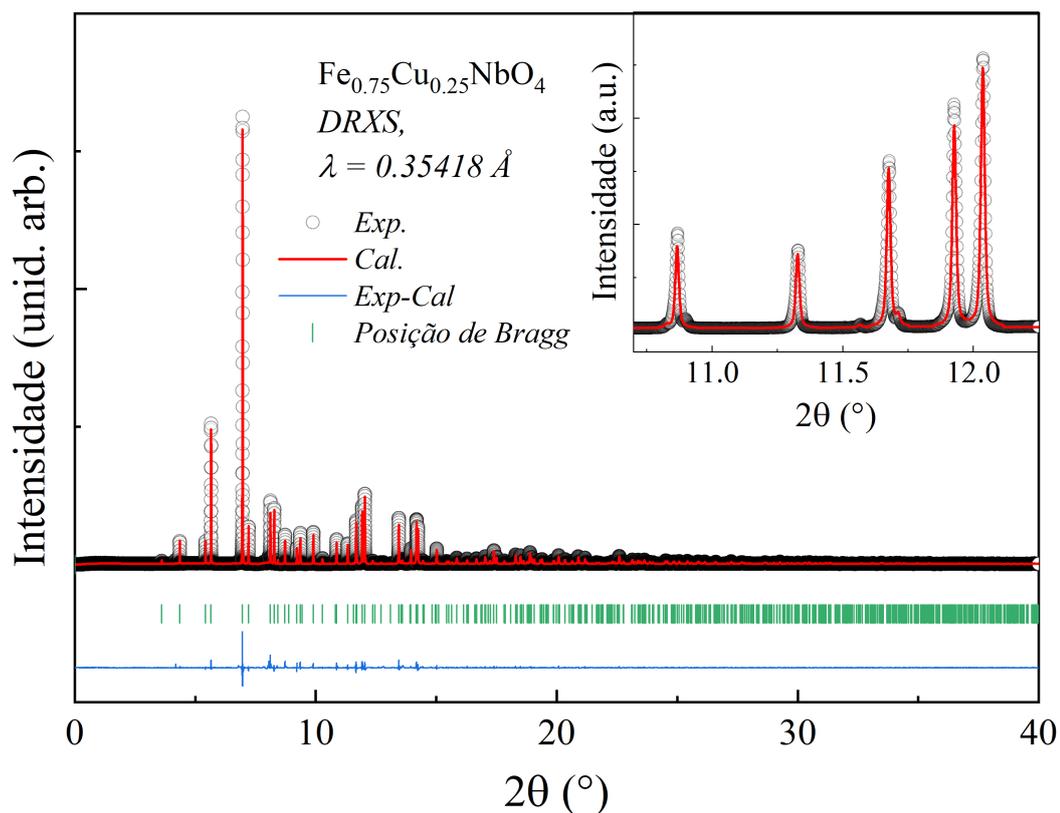


Figura 7.1: Perfil DRXS Rietveld onde as cruces vermelhas são os dados experimentais, as linhas pretas o padrão ajustado, as linhas azuis denotam a diferença entre os padrões experimental e ajustado e as barras verticais verdes as posições de Bragg.

Tabela 7.1: Parâmetros estruturais obtidos por refinamento

Átomo	Pos. Wyck.	x	y	z
Fe/Cu	2f	0.500(0)	0.6703(8)	0.250(0)
Nb	2e	0.000(0)	0.1807(4)	0.250(0)
O1	4g	0.231(3)	0.114(9)	0.581(2)
O2	4g	0.269(7)	0.383(8)	0.083(1)
Parâmetros de rede				
a = 4.656(7) (Å) b = 5.631(3) (Å) c = 5.001(1) (Å) V = 131.2(2) (Å ³)				
α = 90.00(°) β = 90.01 (°) γ = 90.00 (°) D = 5.38(g/cm ³)				
Fatores de qualidade: RF = 3.55%, R_{Bragg} = 5.98%, e R_{exp} = 4,62%				
Comprimento e ângulo de ligação				
Fe–O1(Å)	Fe–O2 (Å)	Nb–O1(Å)	Nb–O2(Å)	Fe–O2–Fe(°)
1.934(4)	2.006(4)	2.011(4)	1.893(4)	100.0
	2.109(4)	2.156(4)		

Como já discutidos anteriormente, o aumento da inserção de Cu^{2+} não promove mudanças significativas na estrutura cristalina, porém, mudanças locais são notadas como um aumento no comprimento da ligação $\text{O2} - (\text{Fe}/\text{Cu}) - \text{O2}$ e uma redução na ligação $\text{O1} - (\text{Fe}/\text{Cu}) - \text{O2}$ comprimento (Fig. 6.3 (b)) em comparação com pura. Consequentemente, a distância intracadeia d_1 aumentou de 3.13 \AA para 3.17 \AA , enquanto $d_2 = 4.65 \text{ \AA}$ permanece praticamente inalterada (ver Fig. 4.3 (b)). Essas mudanças estruturais locais causam um aumento nos ângulos de ligação $(\text{Fe}/\text{Cu}) - \text{O2} - \text{Fe}$, aumentando a distorção nos octaedros da rede. A distorção tetragonal de $(\text{Fe}/\text{Cu})\text{O}$ pode ser explicada com base no efeito Jahn-Teller [103]. Vale ressaltar que os dados de DRXS refletem a análise de dados do DRX discutidos anteriormente na seção 6.1.1.

7.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura(MEV/EDX)

A morfologia da amostra foi examinada por imagens de microscopia eletrônica varredura (MEV/EDX). A Fig. 7.2 (a) mostra a imagem ampliada da superfície da amostra $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{NbO}_4$, onde, é evidenciada uma distribuição não uniforme de tamanho de partículas (Imagens de MEV completa na Fig. 11.1 Apêndice II). As partículas variam de tamanhos em escala de micro (micropartículas), com diâmetros médio de aproximadamente $1.62 \mu\text{m}$. A Fig. 7.2 (b) mostra o gráfico de distribuição de diâmetros das partículas com ajuste de distribuição. O espectro de EDX indica a proximidade estequiométrica para todos os elementos na composição final dos compostos dopados, Fig. 7.3.

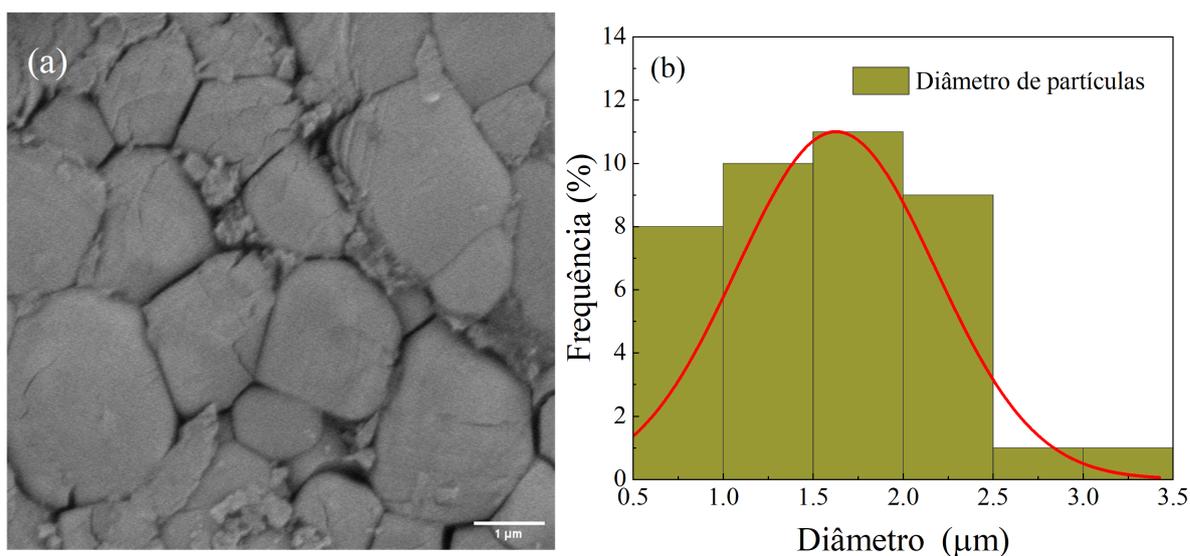


Figura 7.2: a) Microscopia eletrônica de varredura (MEV). b) Distribuição de tamanho de partículas da amostra $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{NbO}_4$.

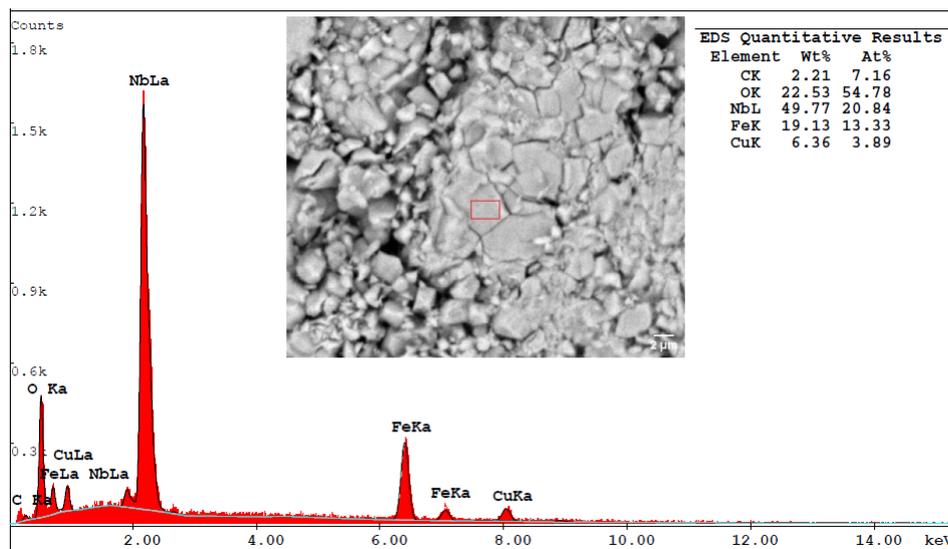


Figura 7.3: Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX) da amostra $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{NbO}_4$.

7.2 Análise Estrutural e Magnética em Baixas Temperaturas

7.2.1 Espectroscopia Raman Dependente da Temperatura

Novamente, dos 18 modos de vibrações Raman ativos possíveis (equação 6.1), pelo menos 16 bandas vibrações distintas são identificadas nos espectros mostrados na Fig. 7.4(a). As frequências de vibrações proeminentes estão em 138, 149, 173, 212, 223, 275, 301, 321, 363, 388, 413, 467, 496, 597, 742 e 827 cm^{-1} . As atribuições de cada modo vibração podem ser observadas na Tabela 7.2 [105, 109]. A deconvolução dos picos com a função de Lorentz mostra a sobreposição de modos de vibração próxima a 621 cm^{-1} que pode está associada à contribuição de vacâncias de oxigênio presentes na estrutura [112].

Como já discutido na análise de DRX, a adição de íons de Cu^{2+} não promove mudanças significativas na estrutura, no entanto, provoca pequenas alterações locais em cada sitio da rede, como, o aumento no comprimento de ligação Fe-O e uma redução nas ligações Nb-O. Essa redução no comprimento ligação Nb-O provoca o aumento do deslocamento Raman (modo de alongamento simétrico A_g) de 9 cm^{-1} , sendo 818 cm^{-1} para FeNbO_4 [113] e 827 cm^{-1} para $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{NbO}_4$. O aumento no deslocamento Raman, bem como, o aumento da largura a meia altura (FWHM) mostra que o Cu^{2+} promove a degradação da ordem catiônica na estrutura monoclinica $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_4$ [111, 113]. Desse modo, o aumento da substituição dos íons Fe^{3+} por Cu^{2+} na estrutura ordenada aumentará a desordem catiônica, o que reflete diretamente no ordenamento magnético dessa estrutura [113]. Vale ressaltar que a or-

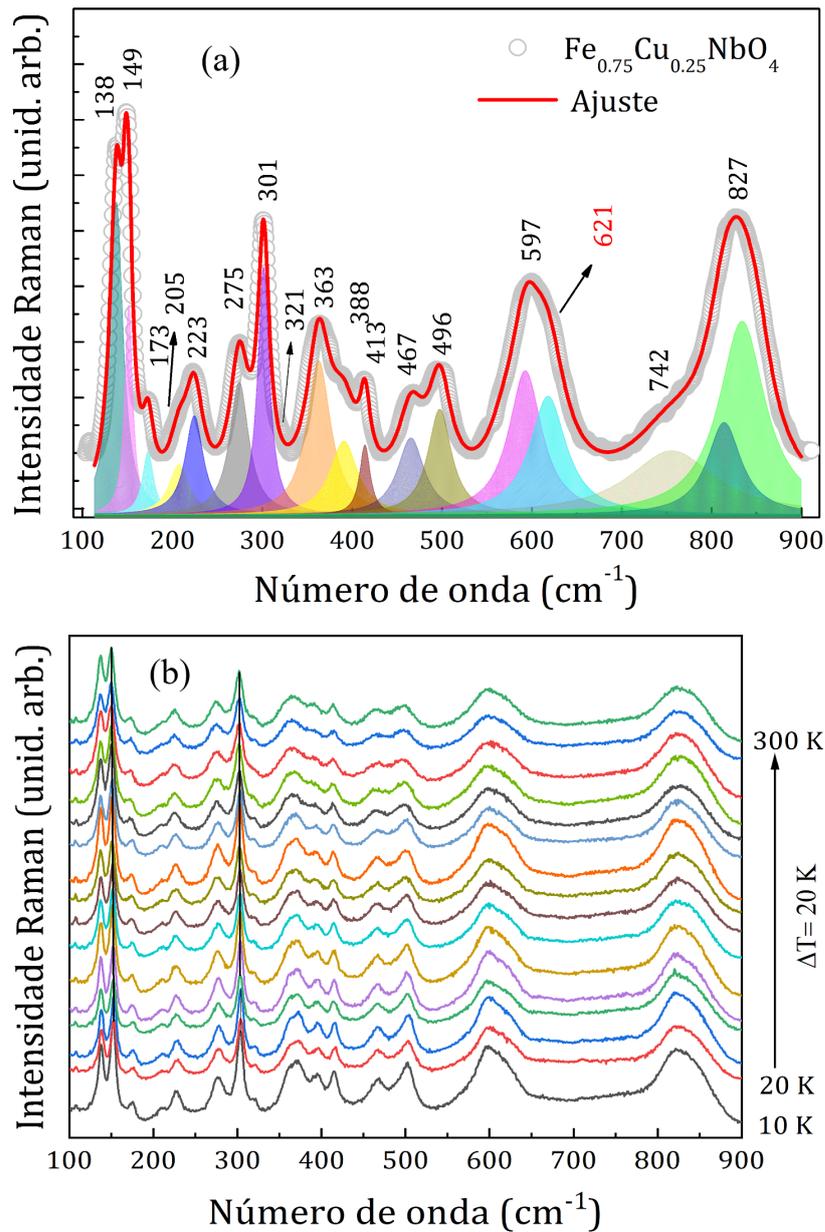


Figura 7.4: (a) Perfil de ajuste a função de Lorentz do espectro Raman a temperatura ambiente; (b) Espectros Raman dependente da temperatura obtidos no processo de resfriamento até 10 K.

dem/desordem dos cátions e as interações de supertroca via oxigênio são extremamente importantes para as propriedades magnéticas desses compostos [98].

Além disso, uma análise de espectroscopia Raman em baixas temperaturas foi proposta para avaliar a estabilidade estrutural e resultados são mostrados na Fig. 7.4 (b). Os resultados mostram que a estrutura permanece estável em toda faixa de temperatura (300 - 10 K). A Fig. 7.5(a-b) mostram o comportamento de deslocamento Raman para os 152 e 303 cm^{-1} à medida que a temperatura diminui. Esses modos apresentam um aumento linear até aproximadamente 50 K, seguindo o modelo ajustado para

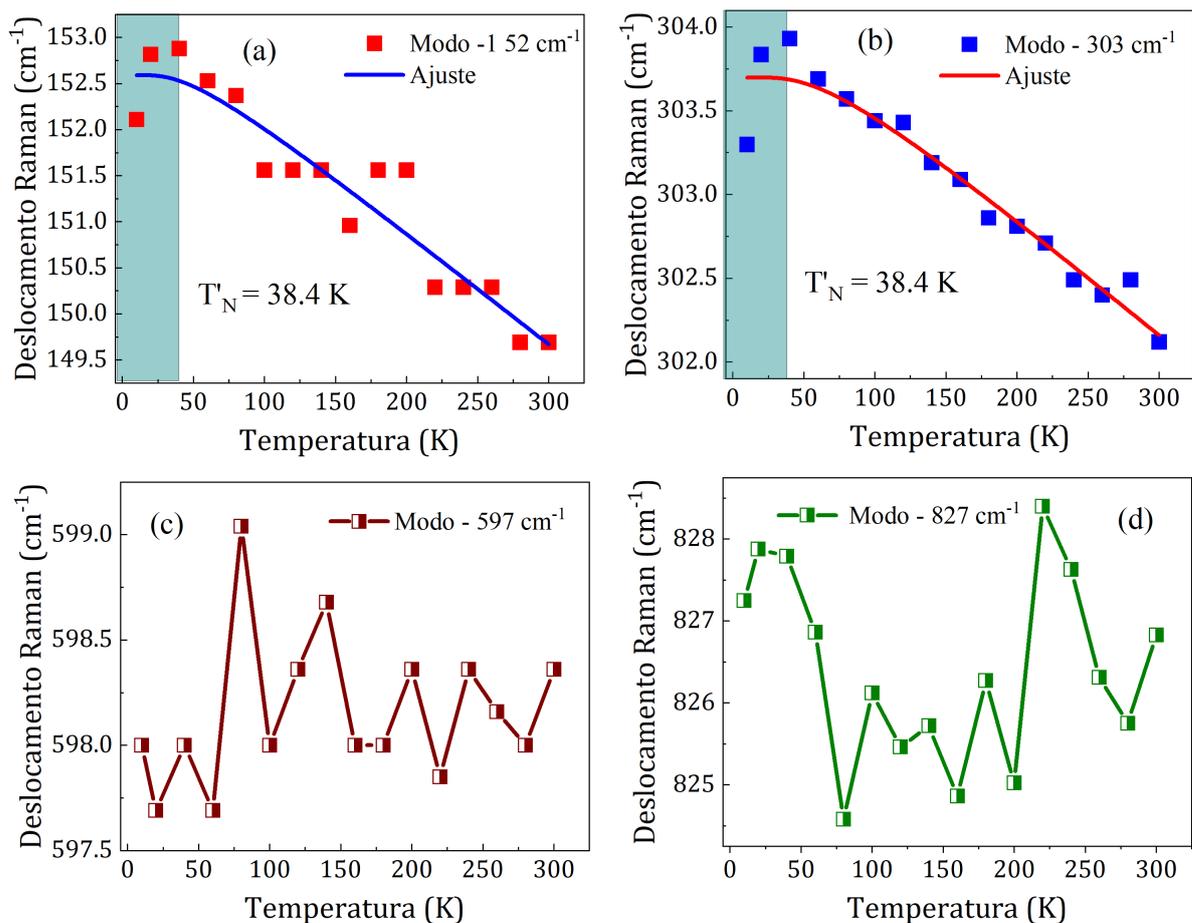


Figura 7.5: Deslocamento Raman em função da temperatura para os modos localizados em; (a) 152 cm^{-1} , (b) 303 cm^{-1} , (c) 598 cm^{-1} e (d) 827 cm^{-1} .

equação 2.65. Abaixo dessa temperatura ($T < 50\text{K}$), é observado uma anomalia. Curiosamente, abaixo dessa temperatura é observado o ordenamento AFM relatados para o composto FeNbO_4 [113]. Essa mudança é um indicativo de transição magnética (ordenamento AFM) seguida de um acoplamento spin-fonon observada por espectroscopia Raman dependente da temperatura [63].

Tabela 7.2: Modos Raman ativos observados em 10 e 300 K, e suas assimetrias.

Modo	ω_{obs} (cm ⁻¹)		Assimetria
	10 K	300 K	
A_g	137	138	rotação NbO ao longo do eixo b
B_g	151	149	modo de rotação de NbO ₆ em torno de um eixo \perp ao eixo b
B_g	174	173	modo de translação paralela ao plano ac
A_g	210	205	modo de translação ao longo do eixo b
B_g	227	223	modo de translação paralela ao plano ac
A_g	277	275	modo de translação ao longo do eixo b
B_g	303	301	modo de translação paralela ao plano ac
A_g	319	321	modo tesoura de NbO ₆
B_g	370	366	modo de translação paralela ao plano ac
B_g	394	388	modo de balanço de NbO ₆
B_g	415	413	modo de balanço de NbO ₆
A_g	467	467	modo de torção do NbO ₆ em torno do eixo b
B_g	502	496	modo de alongamento de NbO ₆
A_g	598	597	modo de alongamento de NbO ₆
B_g	747	742	modo de alongamento de NbO ₆
A_g	827	827	modo de alongamento de NbO ₆

7.2.2 Medidas Magnéticas em baixas Temperaturas

Na Fig.7.6 é mostrado às curvas de M vs. H medidas em 1.8, 60, 80 e 300 K, onde é possível observar o aumento significativo da magnetização em função do processo de resfriamento. Na inserção da Fig. 7.6 (b), é mostrada a ampliação para regiões de baixos campos evidenciando os valores de campo coercitivo e magnetização remanente, $H_c = 180$ Oe e $M_r = 0.72$ emu/g, respectivamente.

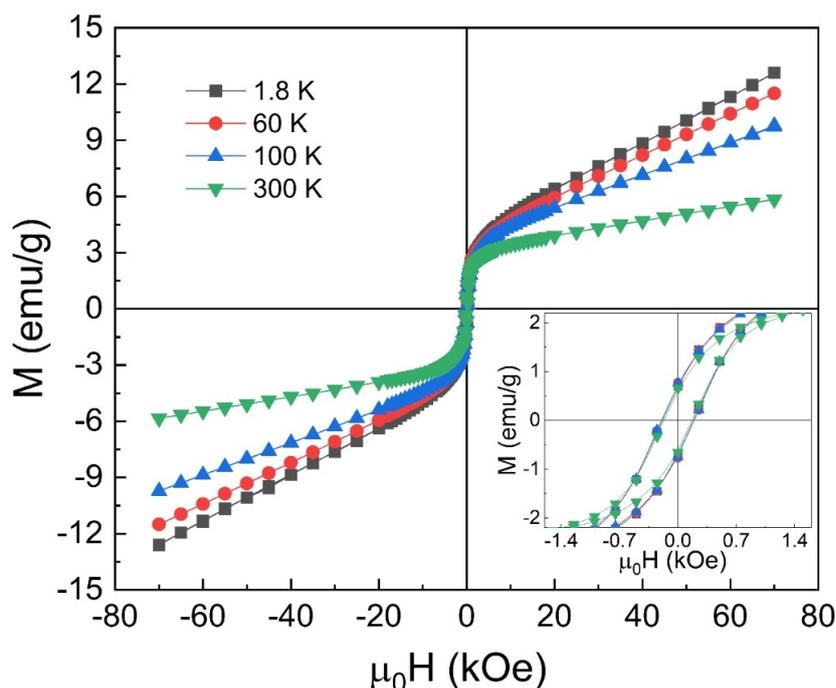


Figura 7.6: Magnetização em função do campo obtidos em 1.8, 60, 100 e 300 K. Na inserção uma ampliação na região de baixos campos.

7.2.3 Estudo de transição de fase magnética

Magnetização em função da temperatura (M vs T)

As medidas de suscetibilidade magnética ($\chi_{dc} = M/H$) em função da temperatura (T), nos modos de resfriamento a campo zero (ZFC) e resfriamento com campo (FC), para a amostra $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{NbO}_4$ são mostradas na Fig. 7.7. As curvas ZFC e FC, medidas com campo de 1kOe, mostraram comportamento semelhante ao relatado anteriormente para $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_4$ ($x = 0$) [113] com diferentes caminhos. Observa-se o aumento contínuo da magnetização com a diminuição da temperatura até ~ 50 K. No entanto, abaixo de 50 K, ambas as curvas ZFC/FC mostraram uma cauda de magnetização para baixo, que é uma característica de comportamento de ordenação AFM em baixas temperaturas relatada para FeNbO_4 [22, 25, 113]. Curiosamente, a região destacada entre a faixa de 32-50 K está associada a uma transição magnética AFM/FIM, conforme mencionado nas análises de espectroscopia Raman dependente da temperatura, magnetização em função do campo (seção 6.1.4) e publicado recentemente [113].

Em primeira análise, a derivada da suscetibilidade em relação à temperatura ($d\chi/dT$) mostra dois pontos de interceptação em $T_t = 13.5$ K e $T'_N = 38.4$ K (*definida aqui como; T_t - temperatura de transição FIM/AFM e T'_N - temperatura de transição AFM/FIM*), ver inserção da Fig. 7.7. Além disso, observa-se um pico em aproximadamente 32 K, que pode estar associado à região onde as interações de longo alcance são máximas (AFM).

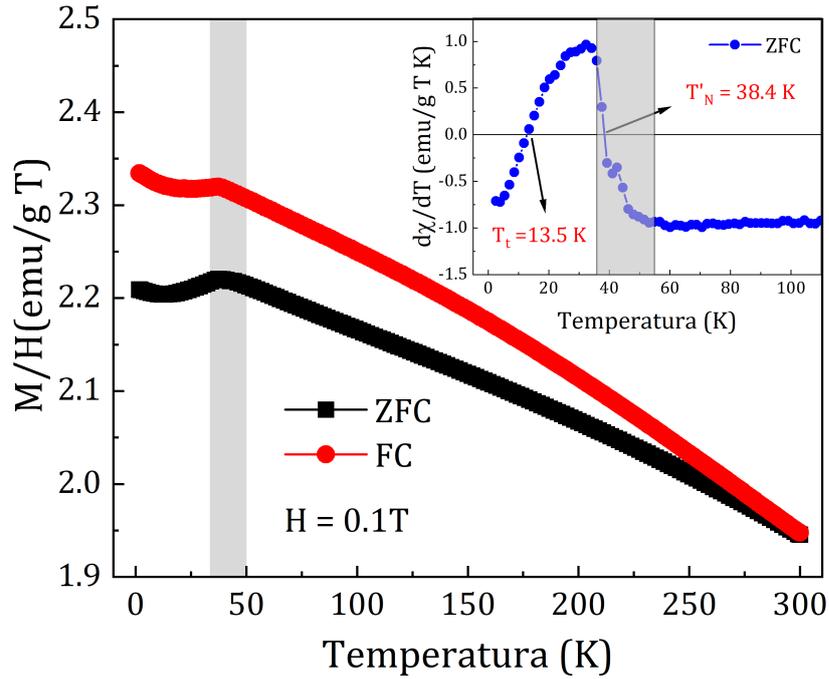


Figura 7.7: Magnetização em função da temperatura no modo FC e ZFC para amostra $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{NbO}_4$, medidas com campo de 1kOe. Na inserção é mostrado a derivada da suscetibilidade ($d\chi/dT$) evidenciando a região de transição magnética.

No entanto, o estudo do efeito magnetocalórico (EMC) através da análise da variação da entropia magnética (ΔS_M) sob influência do campo magnético aplicado ($\mu_0 H$) é uma ferramenta sensível e poderosa para investigar transições magnéticas dependentes da temperatura. A sensibilidade da entropia magnética a pequenas variações de magnetização torna possível o estudo de transições de fase e fenômenos de coexistência de fase em sistemas fortemente correlacionados através de uma cuidadosa análise ΔS_M [52]. Assim, uma investigação EMC foi realizada para elucidar a transição de ordem magnética AFM/FIM na amostra $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{NbO}_4$.

7.2.4 Análise de transição magnética por EMC

Primeiramente, as isotermas magnéticas M vs H foram coletadas na faixa de 2-302 K ($\Delta T = 3$ k) para $\mu_0 H$ até 7 T, conforme mostrado na Fig. 7.8(a). Notavelmente, as isotermas M - H aumentam menos rapidamente com o aumento da temperatura. Em seguida, as isotermas M - H foram transformadas em gráficos de Arrott (H/M vs. M^2)[116] e são mostradas na inserção da Fig. 7.8(a).

Como pode ser visto, todas as curvas são inclinações positivas, o que caracteriza uma típica transição de fase magnética de segunda ordem (TFSO) para a amostra de $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_4$. A partir das curvas M vs $H(T)$, ΔS_M foi aproximadamente calculado em função da equação (2.85)[117]. A Fig. 7.8(b) mostra o ΔS_M dependente da tempe-

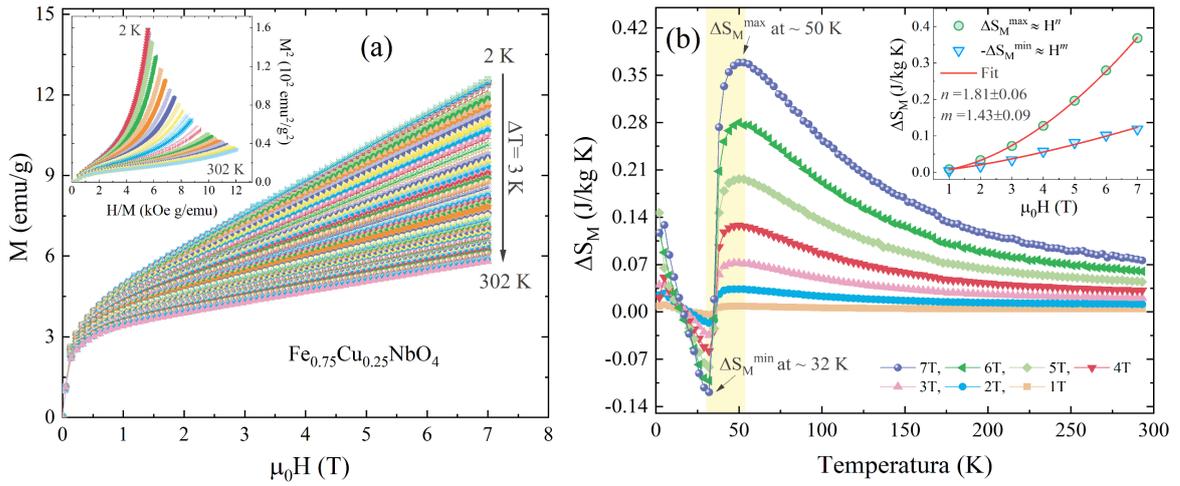


Figura 7.8: (a) Isotérmicas magnéticas dependentes do campo (M-H) até 7 T medidos de $T = 2$ a 302 K para a amostra $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{NbO}_4$. A inserção mostra os gráficos de Arrott (H/M vs. M^2). (b) ΔS_M dependente da temperatura em várias mudanças de campo magnético de 1 até 7 T. A inserção demonstra a dependência da lei de potência das curvas ΔS_M^{\max} e ΔS_M^{\min} .

ratura em vários campos magnéticos de 1 a 7 T para a amostra $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{NbO}_4$. As curvas mostram valores positivos de ΔS_M em $\Delta S_M^{\max} = 50$ K que aumentam progressivamente com $\mu_0 H$ e indicam a ocorrência de interações ferromagnéticas resultantes do EMC convencional. Curiosamente, um cruzamento positivo para negativo nas curvas $\Delta S_M(T)$ com $\Delta S_M^{\min} = 32$ K (EMC inverso) é observado. De fato, esta é uma transição bem conhecida do efeito magnetocalórico convencional (em $T > T_N$) para inverso (em $T < T_N$), conforme observado para os materiais AFM [53, 118]. Além disso, este resultado coincide muito bem com a transição de ordem magnética AFM-FIM observada na Fig. 7.7 e recentemente relatada em $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_4$ ($x > 0.05$) [113]. Consequentemente, a ocorrência de $\Delta S_M^{\min} = -0.13$ J/kg K abaixo de T'_N pode ser associada a uma ordenação AFM de longo alcance (interações AFM prevalecem), enquanto a transição para $\Delta S_M^{\max} = 0.40$ J/kg K (acima de T'_N) resulta em uma ordenação de curto alcance FIM aumentada (interações FIM) na amostra $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{NbO}_4$.

Como observado, os valores de ΔS_M^{\max} e ΔS_M^{\min} seguem uma dependência da lei de potência com $\mu_0 H$ como $\Delta S_M^{\max} \approx H^n$ e $\Delta S_M^{\min} \approx H^m$; respectivamente, demonstrado na inserção da Fig. 7.8(b). Notavelmente, $n = 1.81 \pm 0.06$ e $m = 1.43 \pm 0.09$ se desvia do valor ferromagnético de campo médio ideal $n = 2/3$ [119, 120], o que pode ser uma consequência de domínios magnéticos na vizinhança da temperatura de transição. No entanto, o aumento significativo em ΔS_M demonstra uma possibilidade de aprimoramento do EMC, que pode ser melhor modulado com base no aumento do campo magnético aplicado.

Abaixo de T'_N , características induzidas por temperatura mais complexas para vários campos são aparentes na curva ΔS_M [Fig. 7.8(b)], indicando que vários tipos

de ordenação magnética estão presentes. À medida que a temperatura diminui abaixo do início da ordem de longo alcance, a variação de ΔS_M com o campo aplicado torna-se não trivial [52]. Abaixo de ~ 32 K, podemos observar uma nova inversão de ΔS_M , invertendo novamente para valores positivos conforme a temperatura diminui, indicando uma nova transição magnética em $T_t = 13.5$ K, confirmando a discussão acima (inserção da Fig. 7.7). À medida que a temperatura é reduzida abaixo de T'_N , o ordenamento de curto alcance se desenvolve progressivamente ao longo das cadeias incoerentes, levando ao início de um estado ferrimagnético. Isso explica o aumento da magnetização graduada observado na curva M-T (Fig. 7.7), abaixo de ~ 32 K.

7.2.5 Espectroscopia Mössbauer

Os pequenos valores de H_c e M_r , mostrado na Fig. 7.6, bem como, as análises das curvas M-T confirmam a ordem FIM para a amostra $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{NbO}_4$. Conforme discutido anteriormente, a substituição de Fe^{3+} por Cu^{2+} induz a transição magnética (AFM/FIM). Porém, uma análise específica que possibilite identificar os estados de oxidação dos elementos presentes é de extrema importância para elucidar os tipos de interações responsáveis pela transição magnética observada. Assim, a espectroscopia de Mössbauer foi proposta para analisar a influência da inserção de íons de menor estado de valência (Cu^{2+}) sobre o estado de oxidação do Fe^{3+} presente na estrutura do FeNbO_4 .

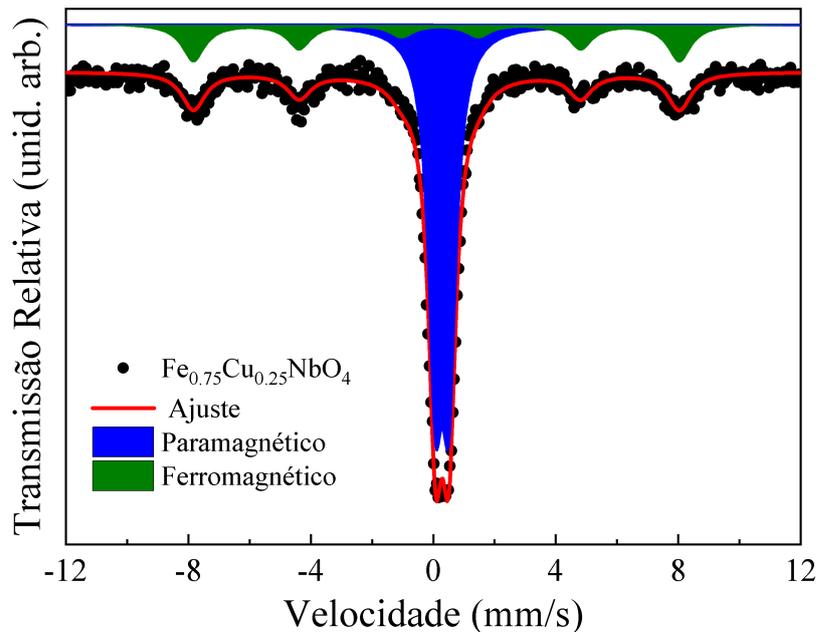


Figura 7.9: Espectro Mössbauer $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{NbO}_4$ à temperatura ambiente.

A Fig. 7.9 mostra o espectro de Mössbauer da amostra $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{NbO}_4$ medida à temperatura ambiente e respectivos melhores ajustes. É possível observar a presença

de um duplete (fase PM) e um sexteto associado a uma segunda fase FM, indicando que os átomos de Fe da amostra estão em dois ambientes químicos diferentes. Analisando os resultados dos parâmetros hiperfinos (ver Tabela 7.3), é possível associar que o sexteto presente na amostra $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{NbO}_4$ com valores de campo magnético hiperfino (B_{hf}) de 49.2 T, divisão quadrupolar (Δ) de 0.11 mm/s e deslocamento isomérico (δ) de 0.26 mm/s, podem estar associados à presença de Fe^{3+} em um ambiente octaédrico, semelhante à fase CuFe_2O_4 [121]. Por fim, a fase PM representada pelo duplete pode ser atribuída a um Fe^{3+} com coordenação octaédrica ($\Delta = 0.43$ e $\delta = 0.39$ mm/s), característica de materiais à base de Fe e Nb, conforme relatado por Andrade et al. [122].

Tabela 7.3: Parâmetros Mössbauer medidos a temperatura ambiente

Parâmetros Mössbauer					
Amostra	Ajuste	B_{hf} (T)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	A (%)
$\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{NbO}_4$	sexteto (verde)	49.2	0.26	0.11	28
	dupleto (azul)		0.39	0.43	72

A análise dos dados de Mössbauer indica que a inserção de Cu^{2+} promove a mistura de valências de Fe na amostra. Geralmente, a inserção de íons de menor valência pode provocar mudanças no estado de oxidação dos elementos presentes, por efeito de balanceamento de carga, ou até mesmo gerar defeitos como vacâncias de oxigênio. Os locais onde ocorrem as interações magnéticas entre $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{4+}$, seja no mesmo sítio ou mesmo em sítios diferentes (levando em conta que uma fração de Fe pode ocupar o sítio B), podem ser considerados diferentes ambientes químicos ferromagnéticos da amostra FeNbO_4 , onde apenas Fe^{3+} está presente e corresponde a um ambiente PM. Assim, podemos atribuir que as interações entre os estados de valência mista do Fe são as principais responsáveis pela presença do sexteto no espectro de Mössbauer, bem como pela possível presença de pequenas frações de CuFe_2O_4 impurezas, não detectadas por SXR e Raman. Desse modo, a análise de Mössbauer confirma o ordenamento magnético observada na estrutura $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{NbO}_4$. Assim, podemos associar que as interações $\text{Cu}^{2+}\text{-O-Fe}^{3+}$, $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{4+}$, bem como a contribuição de defeitos, como vacâncias de oxigênio, dão origem à ordem FIM observada.

7.2.6 Medidas de Suscetibilidade AC

Para investigar a influência do Cu^{2+} nas propriedades magnéticas na amostra $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{NbO}_4$, discutidas anteriormente nas curvas FC e ZFC, foram realizadas medidas de suscetibilidade AC dependente da temperatura, frequência e campo aplicado. As curvas de suscetibilidade AC medidas em duas regiões de frequências, (10^{-1} - 10^2 Hz, baixas frequências - BF) e (10^2 - 10^4 Hz, altas frequências - AF).

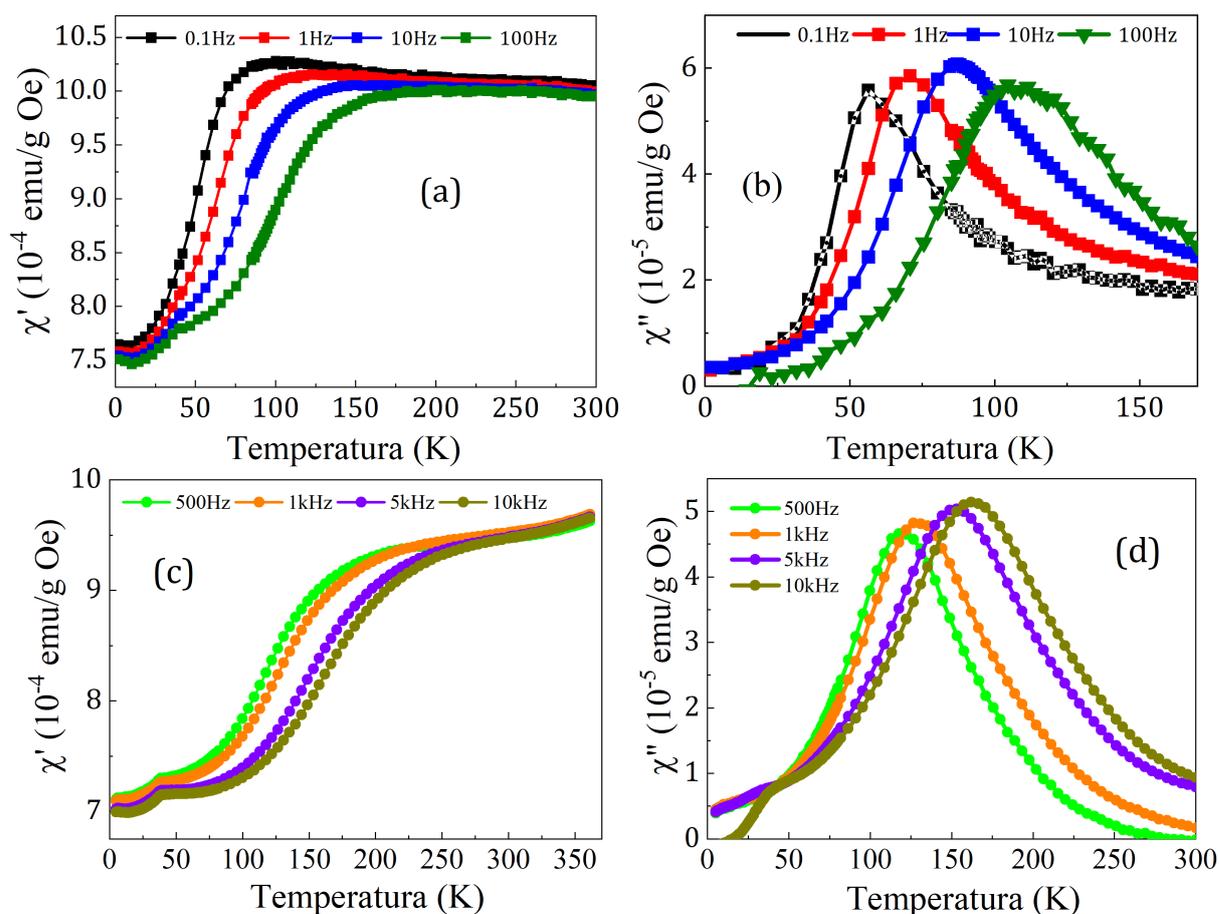


Figura 7.10: Curvas de suscetibilidade AC dependente da temperatura em baixas frequência ($10^{-1} - 10^2$ Hz). (a) suscetibilidade real ($\chi'(T, f)$) e (b) suscetibilidade imaginária ($\chi''(T, f)$). (c) e (d) em altas frequências $10^2 - 10^4$.

Os resultados exibem uma forte dependência da suscetibilidade AC em função da frequência (f) [χ' vs T], Fig. 5.10 (a) e (c), apresentando um forte deslocamento dos picos nas curvas χ'' vs T em direção à alta temperatura à medida que a frequência aumenta, com ΔT_f 106 K (T_f é temperatura de pico em uma determinada frequência), em toda fixa de frequência ($\Delta f = 10^{-1} - 10^4$ Hz), Fig. 5.10 (b) e (d).

A quantificação do deslocamento induzido pela temperatura de $\chi_{AC}(T, f)$ pode ser avaliada pelo parâmetro k (equação 3.2), de modo que o valor obtido foi 0.12, estando acima dos limites relatados para materiais SG ou CG ($0,004 \leq k \leq 0,08$), mas combinando com os relatados para SPM e SCM ($0,1 \leq k \leq 0,3$). Vale ressaltar que esse tipo de comportamento não é observado para a amostra pura [25]. No entanto, são comportamentos semelhantes aos reportados para os spins glass (SG) [123], cluster-glass (CG) [124], magnetos moleculares (SMM) [8, 10, 13], magneto de cadeia simples (SCM) [4, 5, 6, 11] e super paramagnéticos (SPM) [13, 125].

Os ajustes das curvas χ'' vs χ' (equação 3.3), mostram semicírculos sobrepostos nas duas bandas de frequência (BF e AF) para diferentes temperaturas, o que indica

processos distintos de relaxação magnética. os valores ajustados variam de 0,05 (a 56 K), 0,20 (a 70 K), 0,30 (a 86 K) a 0,16 (a 108 K) para BF e 0,21 (a 117 K), 0,20 (a 130 K), 0,11 (a 152 K) a 0,12 (a 162 K) para AF (tabela 7.4), sugerindo múltiplos processos de relaxamento [6, 8], assim como mostrado nas curvas de χ'' vs f , Fig. 12 (a).

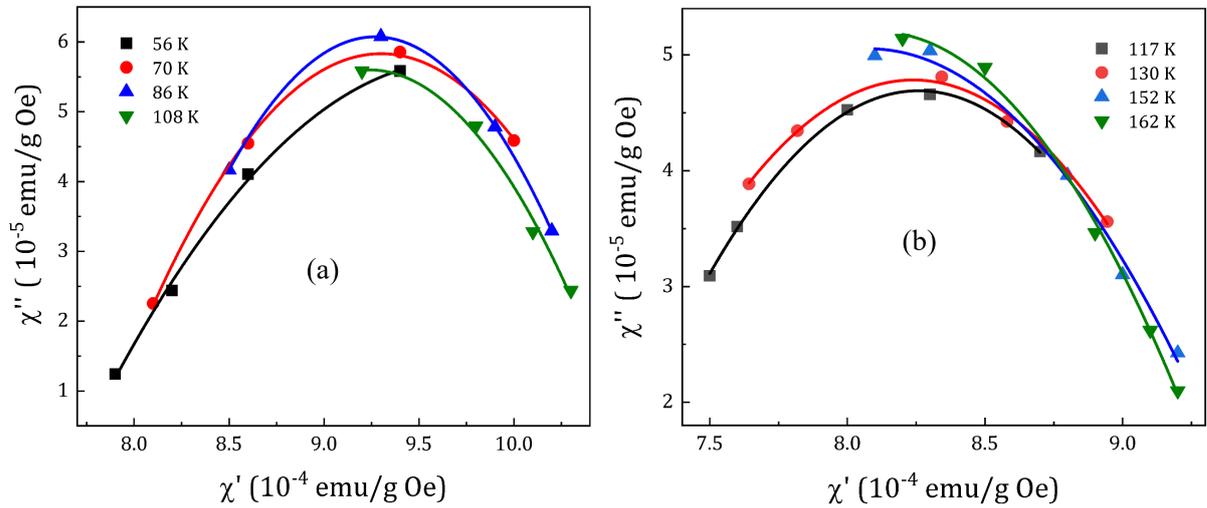


Figura 7.11: Gráfico de Argand (modelo Cole-Cole) ajustado a equação 3.3; (a) baixas frequências; (b) altas frequências.

O ajuste dos dados experimentais a equação 3.6 são mostrados na Fig.7.12. Os valores obtidos são $\tau_0 \pm 10^{-6}$ s e $\Delta E/k_B \pm 806$ K para BF e $\tau_0 \pm 10^{-9}$ s e $\Delta E/k_B \pm 1300$ K para AF, respectivamente.

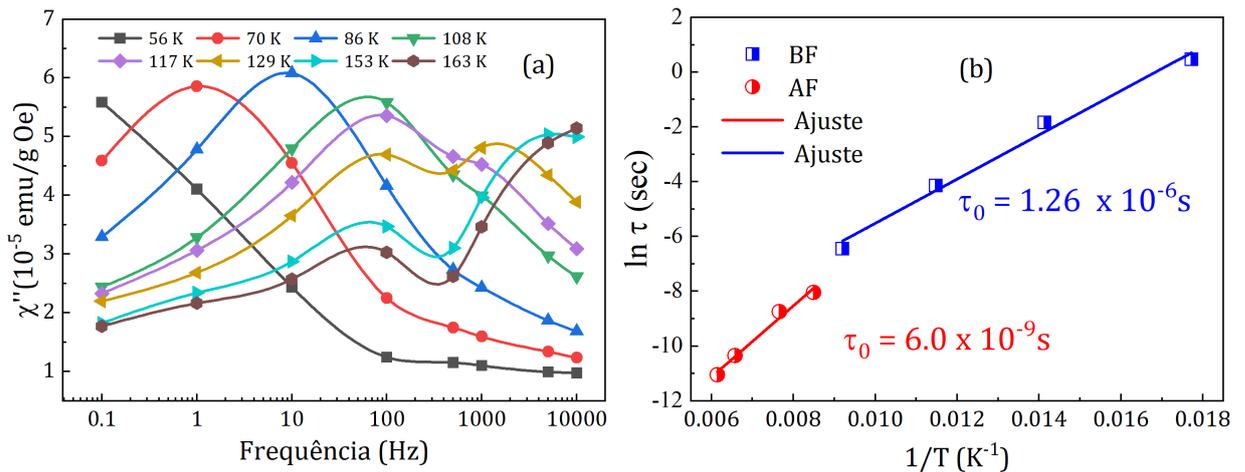


Figura 7.12: (a) Curvas de suscetibilidade imaginária dependente da frequência para diferentes temperaturas. (b) Gráfico de Arrhenius ajustado a equação 2.70 para baixas e altas frequências.

O comportamento do SCM pode ser atribuído à forte anisotropia ao longo da cadeia provocada pela distorção dos octaedros Cu^{2+} pelo efeito Jahn-Teller, que pode se

Tabela 7.4: Parâmetros de ajuste do gráfico Cole-Cole

Baixas frequências (BF)		Altas frequências (AF)	
Temperatura (K)	α	Temperatura (K)	α
56	0.05	117	0.21
70	0.20	130	0.20
86	0.30	152	0.11
108	0.16	162	0.12

estender até Fe^{3+} . Considerando um sistema Ising, no qual podemos atribuir arranjos spin up (\uparrow) ou down (\downarrow) em cada cadeia magnética, como ilustrado na Fig. 7.13 (a). Para $T > T_{b1}$ (T_{b1} é referido aqui como a temperatura de bloqueio do comportamento do SCM), o acoplamento entre as cadeias acaba por ser muito pequeno para acionar o LRO, permitindo considerar um sistema com cadeias ferrimagnéticas livres, Fig. 7.13 (b).

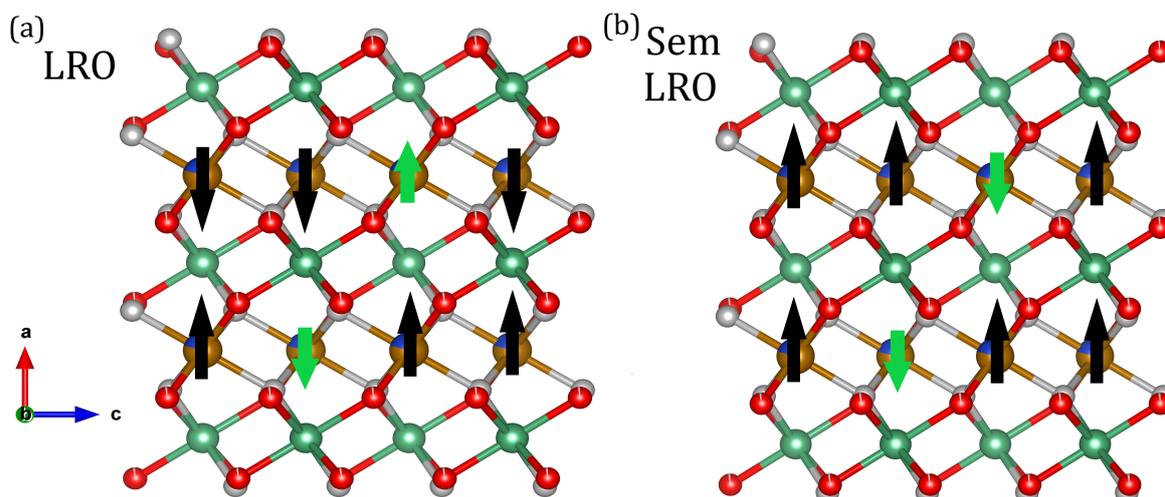


Figura 7.13: Representação ilustrativa da dinâmica de spin. (a) configuração AFM, na presença de ordenamento de longo alcance (LRO). (b) Configuração FIM, mostrando a reversão de spin nas cadeias FIM livres na ausência de LRO (Software VESTA [95]).

As curvas M-T (Fig. 7.7) e a análise EMC (Fig. 7.8) mostram claramente a presença do LRO em $T < T_{b1}$. Assim, acima de T_{b1} , o processo de relaxamento começa com uma inversão de spin, que se estende ao longo da cadeia, conforme descrito pela dinâmica de Glauber [12]. Fatores como defeitos e impurezas que interrompem as cadeias influenciam fortemente a dinâmica de spin.

7.2.7 Suscetibilidade AC em função do Campo DC

A $\chi_{AC}(T, f)$ foi avaliado em diferentes campos magnéticos DC ($H_{DC} = 0.1, 1.0$ e 3.0 T) na região de altas frequências (AF de 0.5 a 10 kHz) para entender melhor o com-

portamento de relaxamento de spin na amostra $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{NbO}_4$, conforme exibido na Fig. 7.14.

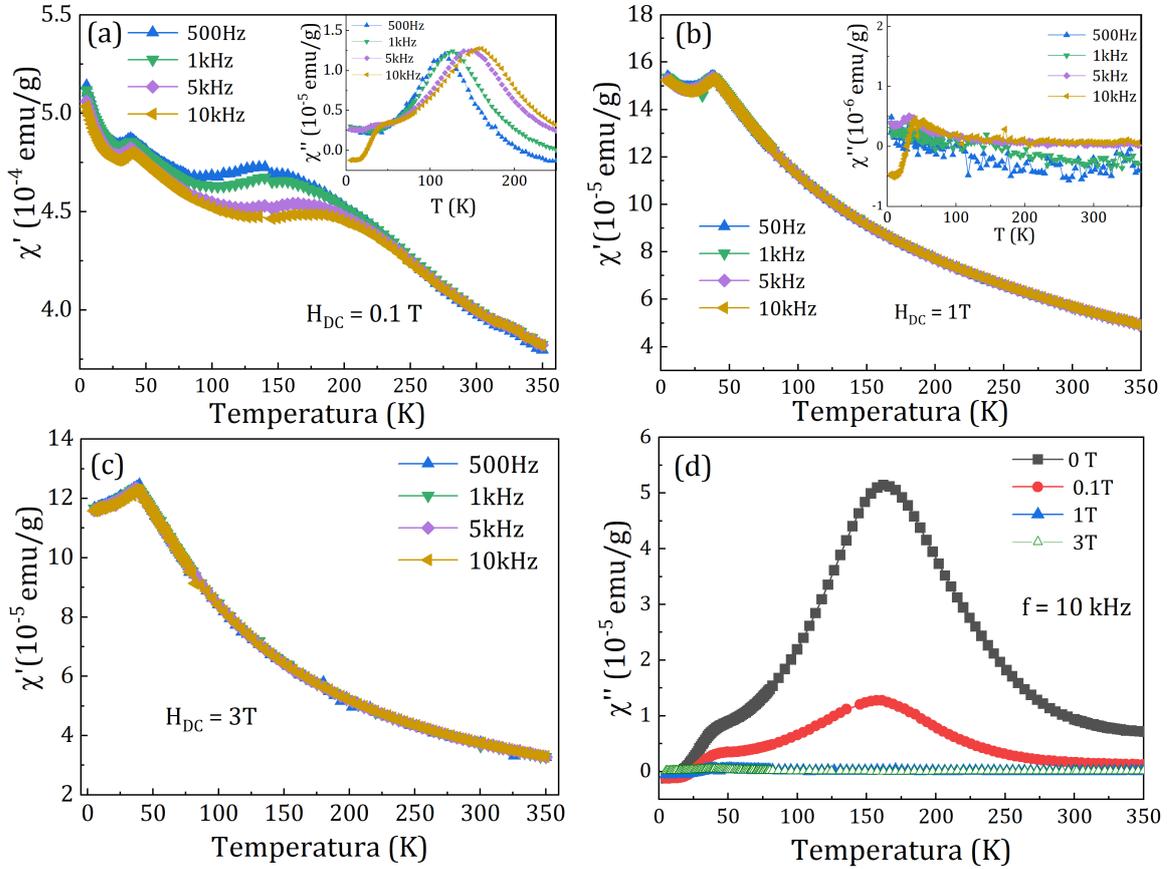


Figura 7.14: Curvas de suscetibilidade AC dependente da temperatura e frequência para diferentes campos DC aplicados; (a) para campo de 0.1 T, na inserção $\chi'' vs T$; b) para campo de 1 T, na inserção $\chi'' vs T$; (c) para com de 3 T; (d) suscetibilidade imaginária dependente da temperatura em função do campo DC aplicado para $f = 10$ kHz.

No campo baixo de 0.1 T, uma forte dependência de $\chi_{AC}(T, f)$ com a frequência ainda é observada, conforme mostrado pelas curvas $\chi''_{AC}(T, f)$ na inserção da Fig. 7.14 (a). No entanto, H_{DC} aumentando para 1.0 e 3.0 T, a suscetibilidade dependente da frequência é significativamente suprimida [ver Fig. 7.14 (b,c)]. Isso é evidenciado na Fig. 7.14 (d) nas curvas $\chi''_{AC}(T, f)$ dependentes de H_{DC} na frequência fixa de $f = 10$ kHz, onde a magnitude do pico de T_f claramente diminui drasticamente, como geralmente é observado em cadeia magnética sistemas [5, 6, 8, 9, 10, 11].

Além disso, também pode ser observado que o aumento da aplicação de H_{DC} suprime interações de curto alcance que levam a um estado de desordem magnética no sistema (comportamento quase paramagnético) ver Fig. 7.15. Em baixas temperaturas ($T < T'_N$), o aumento de H_{DC} reduz as frustrações magnéticas, maximiza as interações de longo alcance abaixo de T'_N , favorecendo a ordenação AFM (ver Fig. 7.15 e 7.16).

A Fig. 7.15 (a,b) mostram os dados experimentais de inverso da suscetibilidade ($\chi^{-1} - T$) para campos aplicado de 1T e 3T ajustados a equação (2.74), Fig. 7.15 (b) e eq. (2.60), Fig. 7.15 (b). Os valores obtidos são $C = 4,49$ emu K/mol, $\theta_{cw} = -85,61$ K para 1 T, $\chi_0 = -0,00025$ emu/mol e $C = 2,87$ emu K/mol, $\theta_{cw} = -59,52$ K para 3T, respectivamente. Os valores negativos de θ_{cw} confirmam a natureza AFM. O momento magnético efetivo foi calculado usando a equação (2.35), foi de $4,79 \mu_B$ para 3T, respectivamente.

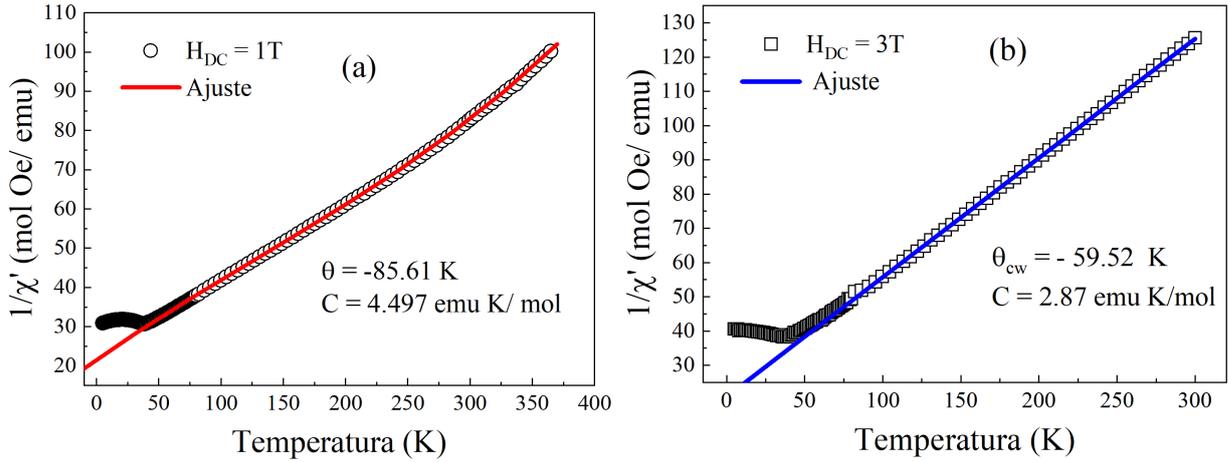


Figura 7.15: Ajuste de suscetibilidade AC: (a) Lei de Curie-Weiss modificada; (b) Lei de Curie-Weiss.

O resultado experimental obtido esta em concordância com o valor teórico calculado, $4,89 \mu_B$. A mudança no momento magnético (em magneton de Bohr) foi calculada usando a Eq. (7.1), considerando os estados de spin alto (HS) do Fe^{3+} e Fe^{4+} .

$$\mu_{ef}^{cal} = \sqrt{(1-x)\mu_{Fe}^2 + x\mu_{Cu}^2} \quad (7.1)$$

Os ajustes podem nos fornecer os valores de θ_{cw} , onde pode-se avaliar se um material é magneticamente frustrado determinando seu índice de frustração através da seguinte relação:

$$f = \frac{\theta_{cw}}{T_N} \text{ ou } f = \frac{\theta_{cw}}{T_f} \quad (7.2)$$

onde T_N e T_f são as temperaturas nas quais o sistema ordena ou congela magneticamente, respectivamente [32]. Os valores calculados foram 2.41 para 1.0 T e 1.63 para 3.0 T, respectivamente. Essa redução mostra que o aumento de H_{DC} reduz a frustração magnética no sistema, favorecendo o aparecimento de LRO abaixo de T_N (ver Fig. 7.16 b-d) e o aumento de desordem magnética acima de T_N .

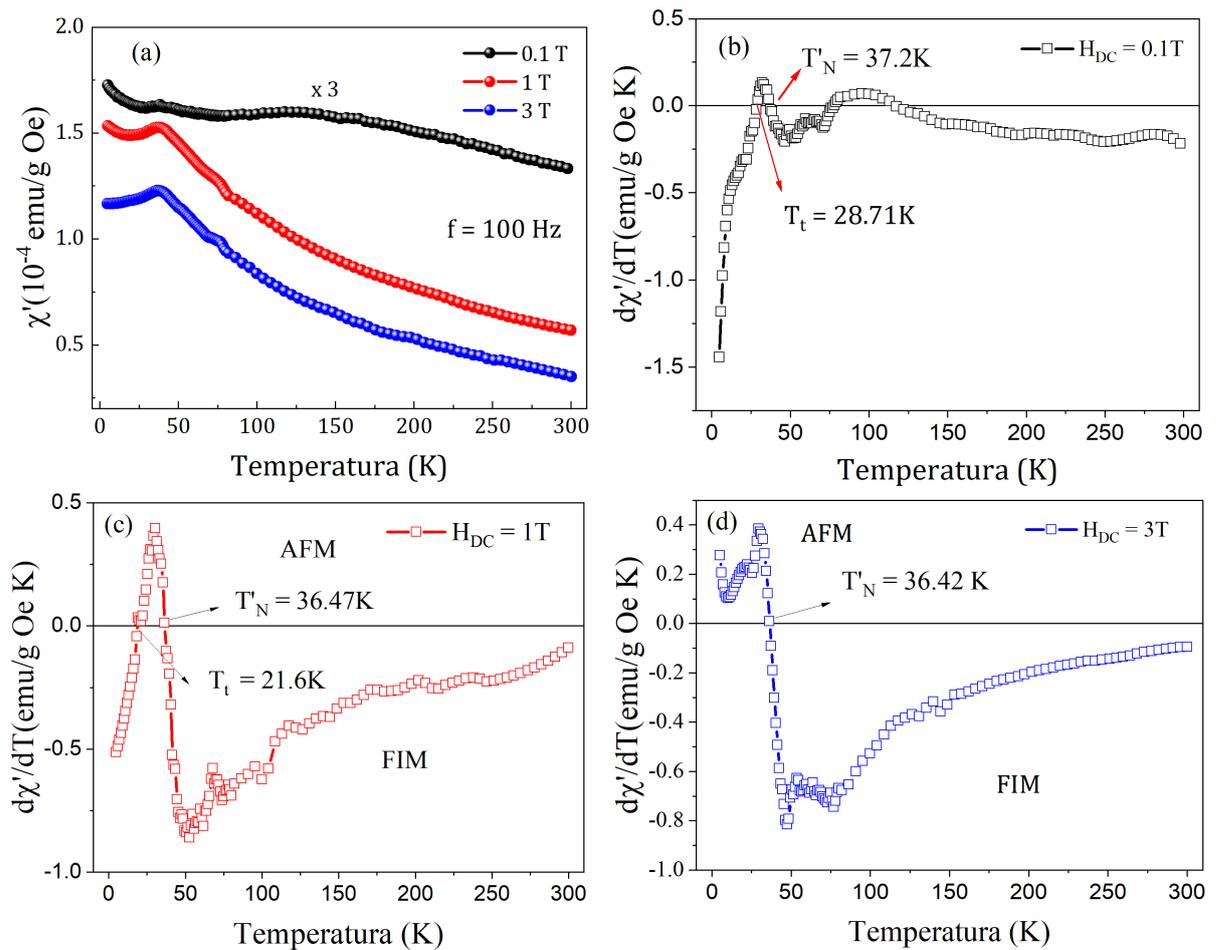


Figura 7.16: (a) Suscetibilidade AC dependente da temperatura e campo aplicado para frequência de 100 Hz. (b-d) Derivadas da suscetibilidade AC mostrando as temperaturas de transição T'_N e T_t .

Capítulo 8

Resultados e discussões - Parte II

Os resultados magnéticos discutidos até aqui (Capítulo 7) mostraram a mudança de comportamento magnético na estrutura $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_4$ em função da inserção de íons de Cu^{2+} ($s = 1/2$), bem como, sua influência nas propriedades estruturais e magnéticas em baixas temperaturas (2 - 300 K). Entretanto, um estudo mais amplo se faz necessário para avaliarmos a influência da inserção de Cu^{2+} nas propriedades estruturais e magnéticas do $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{NbO}_4$ em altas temperaturas. Desse modo, nesta seção serão analisadas as propriedades estruturais e magnéticas por espectroscopia Raman dependente da temperatura e campo (300 - 1000 K) e medidas de magnetização dependente da temperatura e campo (300 - 1000 K).

8.1 Análise Estrutural e Magnética em Altas Temperaturas

8.1.1 Curvas M vs T: 300 - 1000K

A Fig. 8.1 (a), apresenta os resultados das medidas magnéticas realizadas em altas temperaturas (300 - 1000 K), durante os processos de aquecimento, resfriamento e aquecimento com campo de 1 kOe. As curvas M-T mostram comportamentos diferentes. A curva medida no primeiro processo de aquecimento (*curva vermelha*) mostra uma redução lenta da magnetização à medida que a temperatura aumenta até aproximadamente 750 K (T_b , *temperatura de bloqueio*), acima disso, é possível observar um aumento gradativo da magnetização atingindo um máximo em 835 K (T_p , *temperatura de pico*), em seguida, uma queda acentuada da magnetização próxima a 908 K (T_C , *temperatura de Curie*). O aumento da magnetização entre 735 - 908 K é associado a relação entre as energias anisotrópica e térmica, ou seja, os efeitos térmicos provocam desordem na estrutura e por sua vez reduz a magnetização e anisotropia magnetocristalina que, sob campo aplicado, reorienta os momentos magnéticos e provoca um aumento con-

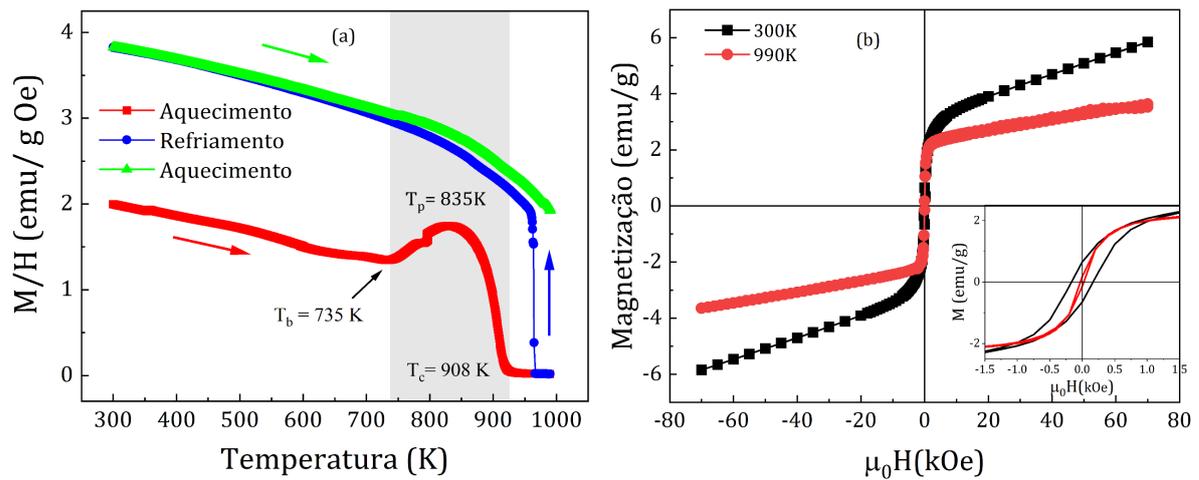


Figura 8.1: (a) Curvas de magnetização dependente da temperatura ($M-T$) para campo de 1 kOe obtidas no processo de aquecimento (*curva vermelha*), no processo de resfriamento (*curva azul*) e em um novo processo de aquecimento. (b) curvas de magnetização em função do campo aplicado medidas em 300 e 990 K. A curva em 990 K foi obtida após as medidas de $M - T$.

siderável da magnetização o comportamento semelhante ao efeito Hopkinson (seção 2.10).

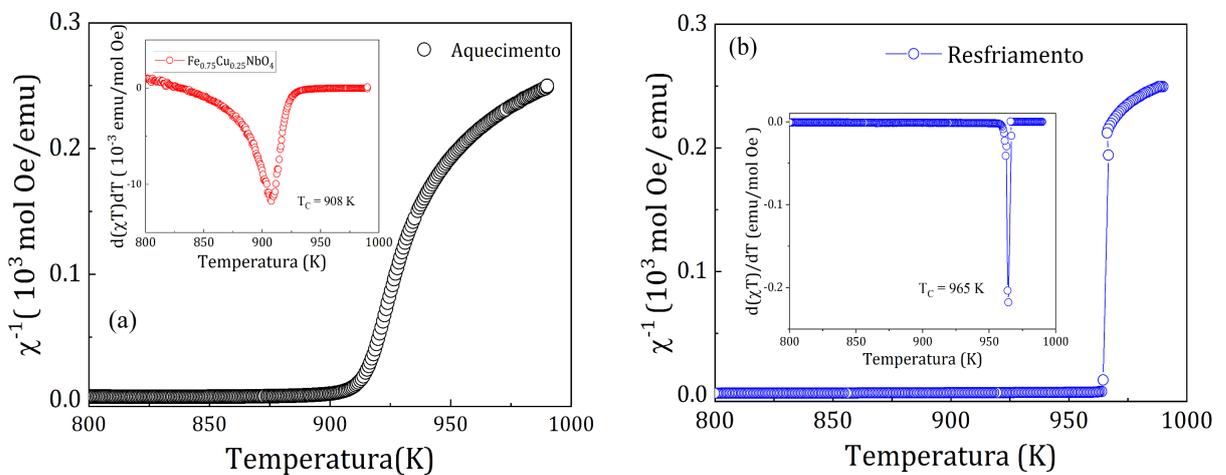


Figura 8.2: Inverso da suscetibilidade em função da temperatura ($\chi^{-1} - T$), na inserção derivada da suscetibilidade ($d\chi^{-1}/dT$) durante o processo de aquecimento (a) e resfriamento (b).

A queda acentuada da magnetização na curva de aquecimento indica uma região de transição de fase magnética, FIM/PM, com $T_c = 908$ K, Fig. 8.2 (a). No processo de resfriamento, a curva retorna pelo mesmo caminho ate aproximadamente 965 K (Fig. 8.2 (b)), logo após é possível observa um aumento abrupto da magnetização que aumenta em função do resfriamento apresentando cerca de duas vezes a magnetização inicial da amostra. A medida realizada no novo processo de aquecimento (*curva verde*), mostra

que a amostra permanece em um estado de magnetização diferente do estado inicial, ou seja, sugerindo um estado de ordenamento magnético irreversível. A magnetização é reduzida lentamente à medida que a temperatura aumenta, entretanto, não é observada a transição de fase magnética até 1000 K.

Para entender esse comportamento, medidas de magnetização dependente do campo magnético (M vs H) foram realizadas antes e após a última medida de M vs T . A Fig. 8.1 (b) mostra as curvas de magnetização em função do campo obtidas a 300 e 990 K, respectivamente. A curva medida a 300 K confirmam a característica de ordenamento FIM, com respectivos valores de $H_c = 180$ Oe e $M_r = 0.72$ emu/g. A curva obtida a 990 K foi medida após o último processo de aquecimento (M vs T) mostrado na Fig. 8.1 (a). Esse resultado mostra que a amostra permanece em um estado de ordenamento magnético, mesmo em alta temperatura. No entanto, com menor magnetização e valores de $M_r = 0.17$ emu/g e $H_c = 26.72$ Oe.

O aumento da magnetização delimitado entre 735-908 K, com máximo em 835 K, pode ser atribuído ao comportamento semelhante ao efeito Hopkison. Esse comportamento geralmente são observados em compostos nanoparticulados, por ex, CoFe_2O_4 [14], NiFe_2O_4 [126] $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ [56], $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$ [57].

Como discutido na seção 2.10, existem duas possíveis explicações para esse efeito, no caso em questão, o tamanho de grão é muito maior do que o definido para ser um tamanho crítico de formação de domínio único, como mostrado anteriormente por MEV (Fig. 7.2). Além disso, o estudo de Mössbauer dessas partículas indicou claramente a ausência de fração superparamagnética, Fig. 7.9. Desse modo, descartamos a hipótese de formação de nano partículas e atribuímos a esse comportamento o fenômeno de reorientação de spin ao longo das cadeias magnéticas. Defeitos induzidos, em sistemas magnéticos em cadeias, por inserção de íons com menor estado de oxidação, como por exemplo, vacâncias de oxigênio e mudança de estado de oxidação, nesse caso do Fe^{3+} para Fe^{4+} , podem contribuir para a formação de monodomínios magnéticos (clusters magnéticos), que possivelmente pode se comportar como nanopartículas magnéticas, comportamento semelhante aos SPM, Fig. 8.1 (b).

O aumento da magnetização observado nas curvas de resfriamento (*curvas azul*) e no novo processo de aquecimento (*curva verde*), Fig. 8.1(a) sugerem um novo estado de ordenamento magnético. Isso pode ser explicado da seguinte maneira: no estado inicial o sistema pode apresentar uma configuração típica FIM (Fig. 8.3 (a)), após a transição, por efeito de campo, existe um processo de reorientação de spin, que se alinham ao campo aplicado resultando em uma nova configuração magnética (FIM), como ilustrado na Fig. 8.3 (b).

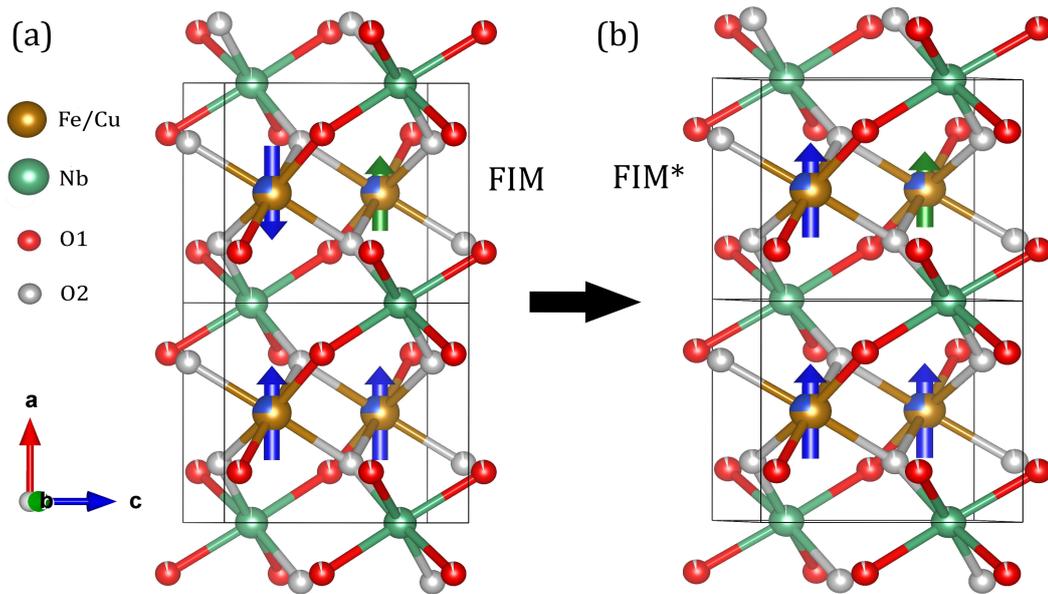


Figura 8.3: Representação ilustrativa de ordenamento magnéticos. (a) Configuração FIM inicial. (b) Nova configuração de ordenamento magnético após as medidas de aquecimento representando o aumento de magnetização (Software VESTA [95]).

8.1.2 Análise de transição de fase magnética por Espectroscopia Raman: 300 - 1000 K

A Fig. 8.4 (a-b) mostra os espectros Raman adquiridos durante o processo de aquecimento entre 300-900 K, respectivamente. O ajuste do espectro Raman coletado a 300 K, função de Lorentz, exibem 14 modos de fônons ativos permitidos no Raman (equ. 6.1), para a estrutura *m*-FeNbO₄ [91, 94, 110], ver Fig. 8.4 (c) e Tabela 8.1. Em contraste, os espectros Raman coletados acima ($T > 860\text{K}$) exibem um modo ativo localizado em 966 cm^{-1} não previsto para essa fase estrutural, Fig. 8.4 (b, d). A presença desse pode estar associada a dois fenômenos: uma transição de fase estrutural ou excitações magnéticas. No entanto, nenhuma transição de fase estrutural é relatada nessa faixa de temperatura para a estrutura FeNbO₄ (seção 4.1). Curiosamente, esse modo aparece na região de temperatura de transição de fase magnética observado nas curvas de $M - T$, Fig. 8.1 (a). O modo em 968 cm^{-1} apresenta uma natureza diferente, possivelmente é decorrente da interação das oscilações de spin coletivo com os fônons da rede, e é conhecido como interação de dois mágnons [69, 114]. Além disso, é possível observar um grande deslocamento Raman e aumento da intensidade para os modos localizados em 144 e 597 cm^{-1} .

É notável que o modo de dois mágnons surge acima de T_C (ou seja, na ausência de uma ordem magnética), comportamento semelhante foram relatados para materiais AFM [77]. As excitações magnéticas (mágnons) é uma propriedade intrínseca de sistemas magneticamente ordenados, ou seja, as propriedades específicas dos mágnons

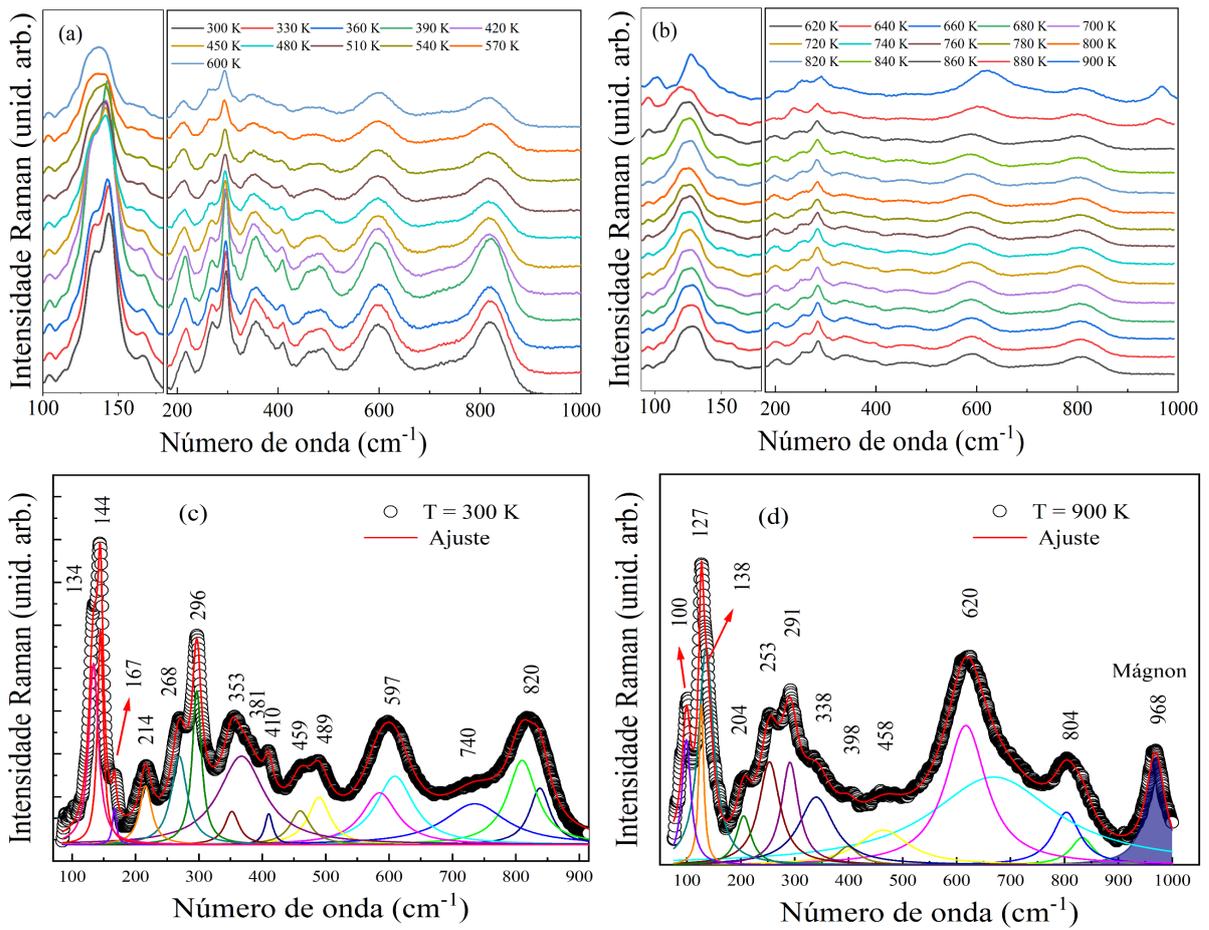


Figura 8.4: Espectros Raman medidos no processo de aquecimento entre 300-900 K. Ajustes dos espectros Raman a função de Lorentz; (a) 300 K e (b) 900 K.

dependem do tipo de ordenamento magnético, FM ou AFM. No entanto, também é possível verificar excitações magnéticas em uma fase desordenada, $T > T_N$. As excitações magnéticas em uma fase paramagnética são geralmente chamadas de paramagnons [72]. Esse tipo de comportamento foi observado para diversos tipos de compostos, como por exemplo, FeSe [73], AgB₂ [74], EuTiO₃ [75], YMnO₃ [76], Fe₂O₃ [77] e TlCuCl₃ [78]. O surgimento de paramagnons está relacionado com o alinhamento dos spins dos elétrons, que acima de T_C , a ordem de longo alcance é perdida, mas os spins ainda permanecem alinhados localmente, permitindo que as ondas de spin se propaguem por pequenas distâncias [74].

Como já discutido anteriormente, as medidas magnéticas dependente da temperatura evidenciam a transição de fase magnética FIM/PM em aproximadamente 908 K. Essa transição também é evidenciada nas medidas de espectroscopia Raman dependente da temperatura. A Fig. 8.5 mostra a evolução do inverso da suscetibilidade magnética (χ^{-1}) e dos modos de vibração localizados em 144, 597 e 968 cm⁻¹ à medida que a temperatura aumenta para Fe_{0.75}Cu_{0.25}NbO₄.

O modo localizado em 144 cm⁻¹ apresenta uma redução quase linear na frequência

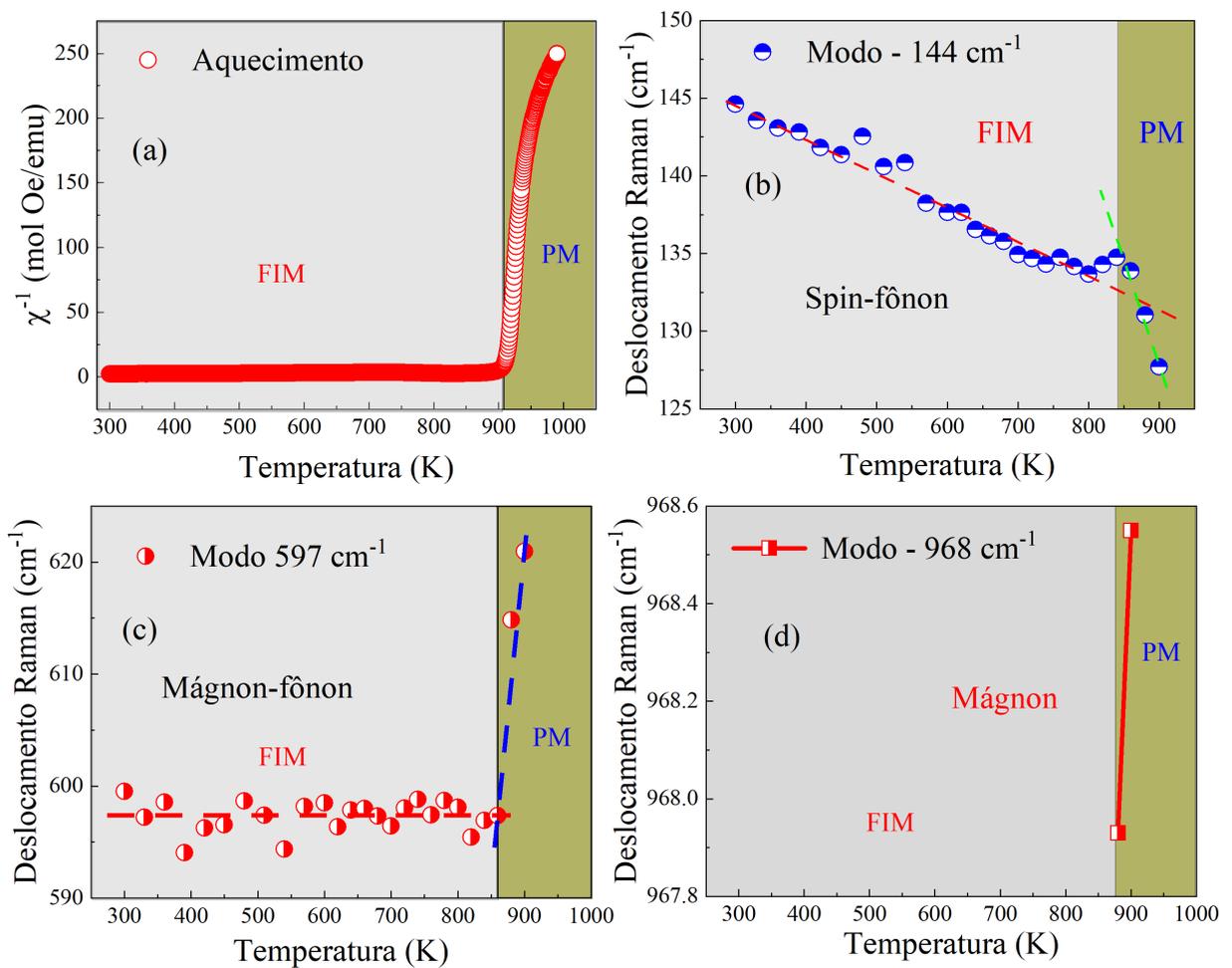


Figura 8.5: (a) Inverso da suscetibilidade magnética dependente da temperatura. Deslocamento Raman em função da temperatura obtidos no processo de aquecimento para os modos localizados em 144 cm^{-1} (b) e 597 cm^{-1} (c); (d) evolução do modo de mágnon.

de vibração à medida que a temperatura aumenta até próximo à temperatura de transição ($T_C = 908 \text{ K}$), assim como descrito pela equação (2.91), Fig. 8.5 (b). Após T_C , a tendência do comportamento muda, passando a apresentar uma queda abrupta na frequência. Essa mudança evidencia reorientação de spin seguida de um forte acoplamento spin-fônon na região de transição de fase magnética [60, 61]. Já o modo observado em 597 cm^{-1} permanece praticamente estável até próximo de T_C , Fig. 8.5 (c). Após 880 K a frequência aumenta rapidamente ($\Delta\omega \approx 20 \text{ cm}^{-1}$), enquanto os demais modos diminuem. Essa mudança abrupta de comportamento evidencia o fenômeno de transição de fase magnética seguida de um forte acoplamento mágnon-fônon [17, 18, 68, 69]. O deslocamento do modo 597 cm^{-1} começa com surgimento do modo de mágnon, sugerindo um forte acoplamento de atração entre eles [69]. Como já mencionado anteriormente, após T_C é observado um modo de mágnon em 968 cm^{-1} , que também evolui à medida que a temperatura aumenta, Fig. 8.5 (d).

Em seguida, avaliamos a evolução dos espectros Raman com a temperatura, em

comparação com a medida magnética, durante o processo de resfriamento. A Fig. 8.6 (a) mostra que a curva de suscetibilidade aumenta abruptamente em aproximadamente 960 K durante o processo de resfriamento com campo, indicado uma transição de fase PM/FIM. Em contraste, a espectroscopia Raman, sem campo magnético, mostra que a transição magnética ocorre em temperatura menor, em aproximadamente 700 K, Fig. 8.6 (b). A fase desordenada, até aproximadamente 700 K, é confirmada pela presença do modo de mágnon.

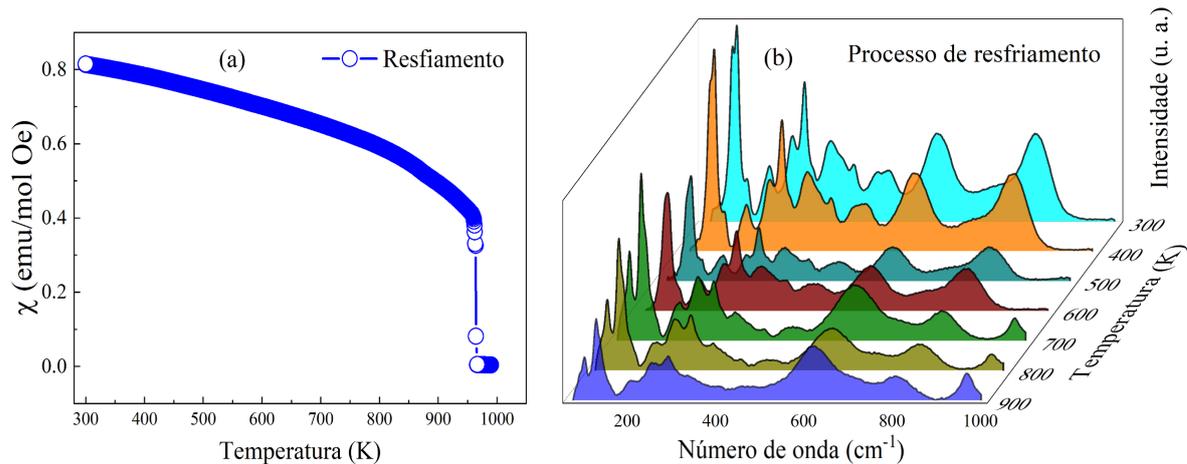


Figura 8.6: (a) Suscetibilidade magnética dependente da temperatura obtidas no processo de resfriamento. (b) Espectro Raman obtidos no processo de resfriamento.

De mesmo modo, uma análise de evolução dos modos vibração em função da temperatura no processo de resfriamento é mostrada na Fig. 8.7. A curva $\chi^{-1} vs T$ evidencia a região de transição (PM/FIM), que ocorre em ~ 960 K, Fig. 8.7 (a). Entretanto, a análise dos deslocamentos Raman dos modos localizados em $144, 597 \text{ cm}^{-1}$, bem como, o modo de mágnon mostram que a transição magnética (PM/FIM), observada por espectroscopia Raman, ocorre em uma região de menor temperatura, ~ 700 K, Fig. 8.7 (b-d).

A Fig. 8.7 mostra o comportamento deslocamento Raman do modo 144 cm^{-1} durante o processo de resfriamento. Entre 900 e 700 K é possível observar um comportamento quase linear, com pouca variação, no entanto, abaixo desse temperatura ($T < 700 \text{ K}$) há uma mudança de comportamento. Abaixo de 700 K podemos observar um crescimento linear que segue o modelo descrito pela equação (2.91). Novamente, essa anomalia no deslocamento Raman evidencia a região de transição magnética acompanhada de um forte acoplamento spin-fônon [60, 61].

A transição também é observada no modo 597 cm^{-1} confirmando o acoplamento mágnon-fônon observado no processo de aquecimento, Fig. 8.5 (c). A transição em temperatura mais baixa, em relação a medida de M-T, é confirmada pela presença do modo de mágnon até 700 K, Fig. 8.7 (d). Além disso, também é possível observar que,

diferentemente da análise no processo de aquecimento, o modo de mágnon desloca para maiores frequências a medida que a temperatura diminui.

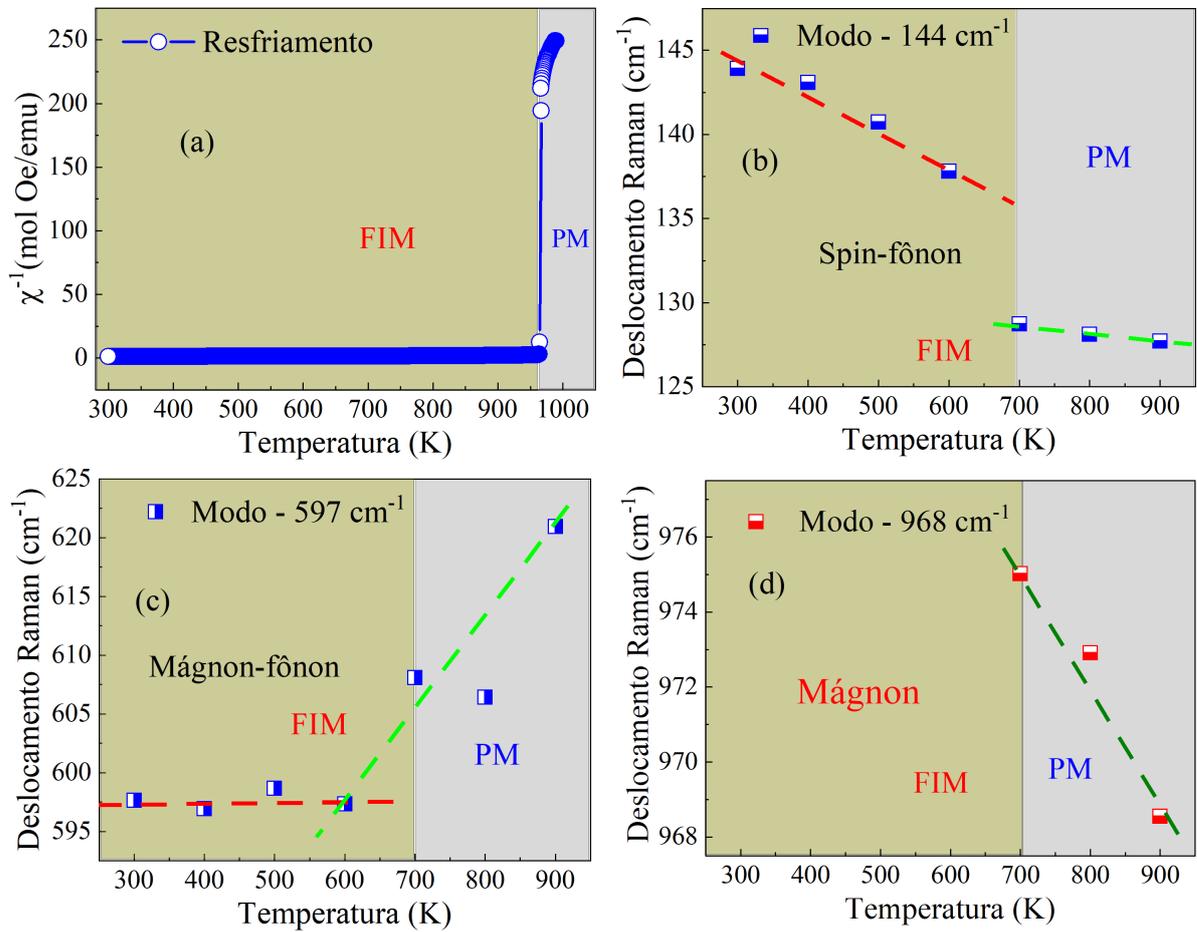


Figura 8.7: (a) Inverso da suscetibilidade magnética em função da temperatura ($\chi^{-1} - T$) medida durante o resfriamento. Deslocamento dos modos Raman: (b) 144 cm^{-1} , (c) 597 cm^{-1} e (d) modo de mágnon, no processo de resfriamento.

8.1.3 Análise de Transição de fase por Espectroscopia Raman Magnética: 300 - 1000 K

Na Fig. 8.8 são mostrados os espectros Raman em função da temperatura e com campo de 250 Oe aplicado, coletados durante o processo de aquecimento no regime de transição magnética (300 – 1000 K), como discutido anteriormente. Os espectros em toda faixa de temperatura pode ser observado na Fig. 8.8 (a-b), bem como, os ajustes a função de Lorentz (Fig. 8.8(c-d)) e identificação de cada modo (Tabela 8.1). Em contraste com os resultados discutidos acima (Fig. 8.4 e Fig. 8.6), o modo localizado em 966 cm^{-1} não aparece em toda faixa de temperatura medida (300 - 1000 K), confirmando origem puramente magnética, modo de mágnon. No entanto, a região de transição de fase magnética foi identificada.

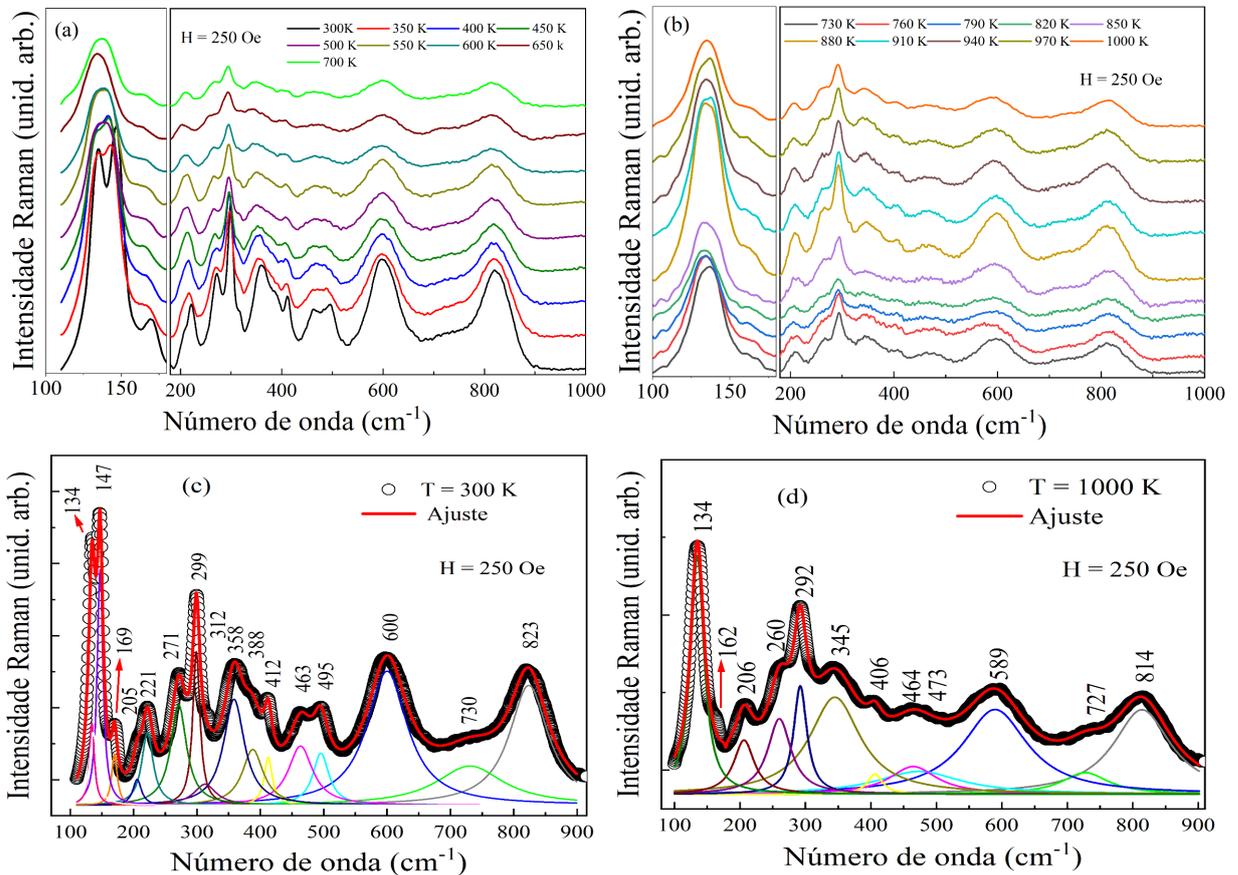


Figura 8.8: (a-b) Espectros Raman com campo aplicado obtidos no processo de aquecimento em toda faixa temperatura 300-1000 K. Deconvolução dos modos Raman: (c) 300 K e (d) 1000 K.

A Fig. 8.9 mostra os dados de deslocamento Raman em função da temperatura para os principais modos de vibração da amostra $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{NbO}_4$. Em concordância com a primeira análise mostrada na Fig. 8.5(b), o modo de baixa frequência localizado em 144 cm^{-1} muda de comportamento em aproximadamente 850 K, Fig. 8.9(a).

Essa mudança indica uma possível região de transição magnética acompanhada de um acoplamento spin-fônon, no entanto, os são distintos. O modo 144 cm^{-1} do espectro obtido com campo de 250 Oe aumenta após a transição (Fig. 8.9 a), enquanto que a campo zero diminui (Fig. 8.5 b).

Já o modo 597 cm^{-1} permanece linear em função do aumento da temperatura até aproximadamente 730 K . Em contraste com os resultados discutidos acima (Fig. 8.4 c), entre 730 e 880 K o comportamento mudar. Nessa região é possível observar um vale com mínimo em aproximadamente 800 K . Curiosamente, esse comportamento também é observado na curva de magnetização dependente da temperatura (Fig. 8.1 a) e definido como efeito Hopkinson. Desse modo, podemos associar a essa mudança de comportamento ao efeito de reorientação de spin nessa faixa de temperatura, denominada de T_{SR} (temperatura de reorientação de spin) [62].

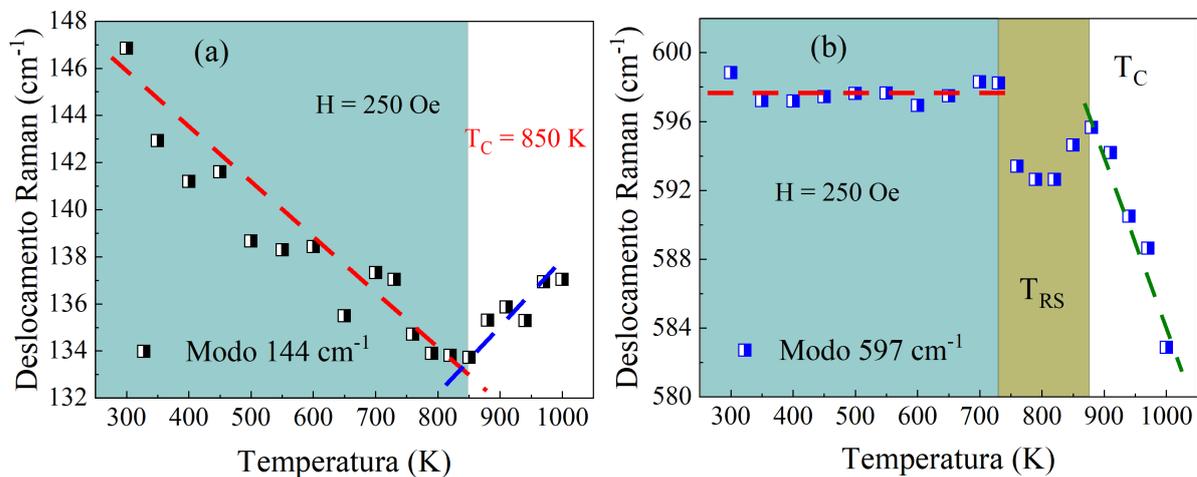


Figura 8.9: Deslocamento Raman com campo aplicado no processo de aquecimento

Tabela 8.1: Modos Raman ativos em função do campo aplicado medidos em diferentes temperaturas e assimetria.

Modo	ω_{obs} (cm-1)				Assimetria
	H = 0 Oe		H = 250 Oe		
	300 K	900 K	300 K	1000 K	
A_g		100			rotação NbO6 de um eixo \perp a b
A_g	134	127	134	134	rotação NbO6 ao longo do eixo b
B_g	144	138	147		rotação NbO6 de um eixo \perp a b
B_g	167		169	162	modo de translação // ao plano ac
A_g	214	204	205	206	modo de translação ao longo do eixo b
B_g			221		modo de translação paralelo ao plano ac
A_g	268	253	271	260	modo de translação ao longo do eixo b
B_g	296	291	299	292	modo de translação // ao plano ac
A_g			312		modo tesoura de NbO6
B_g	353	338	358	345	modo de translação // ao plano ac
B_g	381	398	388		modo de balanço de NbO6
B_g	410		412	406	modo de balanço de NbO6
A_g	459	458	463	464	torção do NbO6 em torno do eixo b
B_g	489		495	473	modo de alongamento NbO6
A_g	597	620	600	589	modo de alongamento NbO6
B_g	740		730	727	modo de alongamento NbO6
A_g	820	804	823	814	modo de alongamento NbO6
Mágnon		968			

Capítulo 9

Considerações Finais

Em resumo, sintetizamos com sucesso as amostras de óxido de $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_4$ ($x = 0.0-0.15$ e 0.25) pelo método de reação de estado sólido modificado e investigamos seu comportamento estrutural (DRX, DRXS e Raman), morfológico (MEV/EDX), estado de carga (Mössbauer) e magnético (M-H, M-T, $\chi_{ac}(T, f)$, $\chi_{ac}(T, f, H_{DC})$ e EMC).

9.1 $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_4$ ($x = 0 - 0.15$)

A análise estrutura por DRX e espectroscopia Raman à temperatura ambiente confirmam a fase monoclínica do $m\text{-FeNbO}_4$ (P2/c), bem como, a presença de impurezas (Fe_2O_3 e Nb_2O_5). Os cálculos de refinamento Rietveld confirmam a substituição dos íons de Cu^{2+} no sitio do Fe^{3+} , bem como quantificaram as frações de fases obtidas. Verificou-se que aumento da inserção de Cu^{2+} não provoca alterações significativas nos parâmetros de rede, no entanto promove alteração local em cada sitio da rede. Os resultados de espectroscopia Raman complementam e confirmam os resultados de DRX. Os resultados confirmam a fase monoclínica, bem como confirmam as mudanças locais promovidas pela inserção de Cu^{2+} . Os estudos das propriedades magnéticas confirmam a natureza AFM para a amostra pura, bem como evidências de uma transição magnética provocada pela inserção de Cu^{2+} na estrutura. A inserção de íons de menor estado de oxidação induziu a geração de vacâncias de oxigênio que contribuíram para a mudança de ordenamento magnético. A transição AFM para FIM pode ser associada às interações de trocas entre os íons de $\text{Cu}^{2+}\text{-O-Fe}^{3+}$, $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{4+}$, bem como, contribuição de defeitos como vacâncias de oxigênio.

9.2 $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{NbO}_4$

9.2.1 Análise Estrutural e magnética em baixas temperaturas

A partir de dados DRXS de alta resolução, a fase cristalina monoclinica (P2/c) foi confirmada, bem como a substituição parcial do íon Fe^{3+} ($S = 5/2$) por Cu^{2+} ($S = 1/2$). Isso provocou um aumento no comprimento da ligação $\text{O2}-(\text{Fe}/\text{Cu})-\text{O2}$ associado a uma quebra da degenerescência do íon Cu^{2+} ($3d^9$), levando a um aumento nas distorções octaédricas e na anisotropia magnética ao longo das cadeias. A microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDX) mostraram uma distribuição não uniforme de tamanho de partículas, como diâmetro médio de $1,62 \mu\text{m}$. As mudanças estruturais locais induzidas por Cu^{2+} também foram corroboradas por espectroscopia Raman dependente da temperatura, bem como a estabilidade estrutural em toda faixa de temperaturas analisada (300 - 10 K). Além foi verificado a transição magnética seguida um acoplamento spin-fônon em baixa temperatura ($T_N = 38,6\text{K}$). A transição magnética AFM-FIM foi confirmada através das curvas de magnetização (M-T) e análise da variação da entropia magnética ($\Delta S_M(T, H)$) baseada no estudo de efeito magnetocalórico. Além disso, a análise de espectroscopia Mössbauer contribuiu para confirmar o estado de carga do ferro (Fe^{3+}) presente no composto. As análises de suscetibilidade AC dependente da temperatura, frequência ($\chi(T, f)$) revelaram um tipo de comportamento magnético geralmente observados para magnetos moleculares, apresentando uma fortemente dependente com frequência, com uma extensa faixa de variação ($\Delta T_f = 106\text{K}$) e um parâmetro k de 0.12, que caracteriza o magnetismo de cadeia simples na amostra $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{NbO}_4$. Essa resposta magnética confirma o aumento da anisotropia magnética, ao longo das cadeias em zig-zag, provocada pela inserção de íons de Cu^{2+} .

9.2.2 Análise Estrutural e magnética em altas temperaturas

Os resultados das curvas de magnetização dependente da temperatura mostraram uma transição magnética FIM/PM em alta temperatura ($T_C = 908\text{K}$), bem como, o efeito Hopkinson provocado pelo aumento da anisotropia magnética gerada pela inserção do íons de Cu^{2+} . O processo de resfriamento com campo mostra um aumento na magnetização que pode está associado a uma nova configuração magnética, que permanece na amostra. As medidas de espectroscopia Raman dependente da temperatura confirmam a estabilidade estrutural (300 - 900 K), bem como, evidencia a região de transição magnética. Surpreendentemente, foi observado um surgimento de um modo de mágnon (968 cm^{-1}) na região de transição magnética (880 K) proveniente da interação de dois mágnons. Além disso, verificamos o acoplamento spin-fônon (modo 144 cm^{-1}) e o forte acoplamento mágnon-fônon (597 cm^{-1}) na região de transição FIM/PM em altas temperaturas. As medidas de espectroscopia Raman de-

pendente da temperatura e campo contribuiu para confirmar a estabilidade estrutural e evidenciar a região de transição magnéticas em altas temperaturas, bem como, elucidar a origem do modo observado em 968 cm^{-1} . Além disso, mostra que as excitações magnéticas observadas anteriormente dependem fortemente do campo aplicado.

Capítulo 10

Trabalhos

10.1 Artigos publicados

1. Diego S. Evaristo, Raí F. Jucá, João M. Soares, Rodolfo B. Silva, Gilberto D. Saraiva, Robert S. Matos, Nilson S. Ferreira, Marco Salerno, and Marcelo A. Macêdo. Antiferromagnet-ferromagnet transition in $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_4$. *Materials*, 15, 7424, 2022.

2. R. F. Jucá, J. M. Soares, V. A. Soares, D. S. Evaristo, F. G. S. Oliveira, I. F. Vasconcelos, G. D. Saraiva, N. S. Ferreira, and M. A. Macêdo. Direct evidence for weak ferromagnetism sustained by Fe^{2+} -O- Fe^{3+} superexchange coupling in short-range structures of aluminosilicate glasses. *Appl. Phys. Lett.* 122, 034102, 2023.

Referências Bibliográficas

- [1] K. H. J. Buschow, F. R. Boer, *et al.*, *Physics of magnetism and magnetic materials*, vol. 7. Springer, 2003.
- [2] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford Master Series in Condensed Matter Physics 4, OUP Oxford, 2001.
- [3] D. Lujan, J. Choe, M. Rodriguez-Vega, Z. Ye, A. Leonardo, T. N. Nunley, L.-J. Chang, S.-F. Lee, J. Yan, G. A. Fiete, *et al.*, “Magnons and magnetic fluctuations in atomically thin MnBi_2Te_4 ,” *Nature Communications*, vol. 13, no. 1, p. 2527, 2022.
- [4] M. M. Seikh, V. Caignaert, O. Perez, B. Raveau, and V. Hardy, “Interplay between single-ion magnetism, single-chain magnetism and long-range ordering in the spin chain oxides $\text{Sr}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_2\text{CoO}_9$,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 6, no. 13, pp. 3362–3372, 2018.
- [5] M. M. Seikh, V. Caignaert, O. Perez, F. Veillon, N. Sakly, V. Hardy, and B. Raveau, “Competition between single ion and single chain magnetism in stoichiometric spin chain oxides $[\text{Sr}_4\text{Mn}_2\text{CoO}_9]_n$ $[\text{Sr}_5\text{Mn}_3\text{CoO}_{12}]$,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 313, p. 123278, 2022.
- [6] M. M. Seikh, V. Caignaert, O. Perez, B. Raveau, and V. Hardy, “Single-ion and single-chain magnetism in triangular spin-chain oxides,” *Physical Review B*, vol. 95, no. 17, p. 174417, 2017.
- [7] W. Jin, H. H. Kim, Z. Ye, S. Li, P. Rezaie, F. Diaz, S. Siddiq, E. Wauer, B. Yang, C. Li, *et al.*, “Raman fingerprint of two terahertz spin wave branches in a two-dimensional honeycomb ising ferromagnet,” *Nature communications*, vol. 9, no. 1, p. 5122, 2018.
- [8] M. G. Vaz, R. A. A. Cassaro, H. Akpınar, J. A. Schlueter, P. M. Lahti, and M. A. Novak, “A cobalt pyrenylnitronitroxide single-chain magnet with high coercivity and record blocking temperature,” *Chemistry—A European Journal*, vol. 20, no. 18, pp. 5460–5467, 2014.

- [9] M. M. Seikh, V. Caignaert, N. Sakly, O. Perez, B. Raveau, and V. Hardy, "Effect of thermal treatment upon the structure incommensurability and magnetism of the spin chain oxide $\text{Sr}_3\text{CaMn}_2\text{CoO}_{9+\delta}$," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 790, pp. 572–576, 2019.
- [10] M. Bałanda, M. Rams, S. Nayak, Z. Tomkowicz, W. Haase, K. Tomala, and J. Yakhmi, "Slow magnetic relaxations in the anisotropic heisenberg chain compound Mn(III) tetra (ortho-fluorophenyl) porphyrin-tetracyanoethylene," *Physical Review B*, vol. 74, no. 22, p. 224421, 2006.
- [11] V. Hardy, D. Flahaut, M. Lees, and O. Petrenko, "Magnetic quantum tunneling in $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ studied by ac susceptibility: Temperature and magnetic-field dependence of the spin-relaxation time," *Physical Review B*, vol. 70, no. 21, p. 214439, 2004.
- [12] L. Bogani, A. Vindigni, R. Sessoli, and D. Gatteschi, "Single chain magnets: where to from here?," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, no. 40, pp. 4750–4758, 2008.
- [13] M. Bałanda, "Ac susceptibility studies of phase transitions and magnetic relaxation: Conventional, molecular and low-dimensional magnets," *Acta Physica Polonica A*, vol. 124, no. 6, pp. 964–976, 2013.
- [14] N. Gajbhiye, S. Prasad, and G. Blaji, "Experimental study of hopkinson effect in single domain CoFe_2O_4 particles," *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 35, no. 4, pp. 2155–2161, 1999.
- [15] H. Pfeiffer and W. Schüppel, "Temperature dependence of the magnetization in fine particle systems and the hopkinson effect. application to barium ferrite powders," *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 130, no. 1-3, pp. 92–98, 1994.
- [16] J. Sláma, M. Ušáková, M. Šoka, R. Dosoudil, and V. Jančárik, "Hopkinson effect in soft and hard magnetic ferrites," *Acta Physica Polonica A*, vol. 131, no. 4, pp. 762–764, 2017.
- [17] S. Liu, A. G. Del Águila, D. Bhowmick, C. K. Gan, T. T. H. Do, M. Prosnikov, D. Sedmidubský, Z. Sofer, P. C. Christianen, P. Sengupta, *et al.*, "Direct observation of magnon-phonon strong coupling in two-dimensional antiferromagnet at high magnetic fields," *Physical Review Letters*, vol. 127, no. 9, p. 097401, 2021.
- [18] Y.-J. Sun, J.-M. Lai, S.-M. Pang, X.-L. Liu, P.-H. Tan, and J. Zhang, "Magnetoraman study of magnon-phonon coupling in two-dimensional ising antifer-

- romagnetic FePS_3 ,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 13, no. 6, pp. 1533–1539, 2022.
- [19] A. Maignan, M. Schmidt, Y. Prots, O. I. Lebedev, R. Daou, C.-F. Chang, C.-Y. Kuo, Z. Hu, C.-T. Chen, S.-C. Weng, *et al.*, “ FeWO_4 single crystals: Structure, oxidation states, and magnetic and transport properties,” *Chemistry of Materials*, vol. 34, no. 2, pp. 789–797, 2022.
- [20] C. Liu, Z. He, Y. Liu, R. Chen, M. Shi, H. Zhu, C. Dong, and J. Wang, “Magnetic anisotropy and spin-flop transition of NiWO_4 single crystals,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 444, pp. 190–192, 2017.
- [21] X. Liu, D. Xie, J. T. Irvine, J. Ni, and C. Ni, “An FeNbO_4 -based oxide anode for a solid oxide fuel cell (SOFC),” *Electrochimica Acta*, vol. 335, p. 135692, 2020.
- [22] X. Wang, D. Santos-Carballeda, and N. H. de Leeuw, “Density functional theory study of monoclinic FeNbO_4 : Bulk properties and water dissociation at the (010),(011),(110), and (111) surfaces,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 125, no. 50, pp. 27566–27577, 2021.
- [23] C. Liu, R. Chen, X. Yue, Y. Liu, M. Shi, H. Zhu, C. Dong, Y. Liu, Y. Han, J. Wang, *et al.*, “Crystal growth, magnetic property and phase transition of the zigzag-chain antiferromagnet FeNbO_4 ,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 464, pp. 108–111, 2018.
- [24] W. Harrison and A. Cheetham, “Structural and magnetic properties of FeNbO_4 -II,” *Materials Research Bulletin*, vol. 24, no. 5, pp. 523–527, 1989.
- [25] N. Lakshminarasimhan, A. N. Kumar, S. S. Chandrasekaran, and P. Murugan, “Structure-magnetic property relations in FeNbO_4 polymorphs: A spin glass perspective,” *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 54, pp. 20–30, 2019.
- [26] B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to magnetic materials*. John Wiley & Sons, 2011.
- [27] L. A. da Silva Mól, *Transições de fase em modelos magnéticos bi-dimensionais com interações dipolares*. Tese de doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.
- [28] A. P. Guimarães and I. Oliveira, “Magnetismo e ressonância magnética em sólidos,” *São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo*, p. 22, 2009.
- [29] D. R. G. Silva *et al.*, *Espalhamento Raman por dois mágnons em LiMPO_4 ($M = \text{Ni}, \text{Co}$)*. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2016.

- [30] F. Zapata, “Paramagnetismo.” <https://www.lifeder.com/paramagnetismo/>, 2020.
- [31] J. Smart, *Effective Field Theories of Magnetism*. Studies in physics and chemistry, Saunders, 1966.
- [32] S. Mugiraneza and A. M. Hallas, “Tutorial: a beginner’s guide to interpreting magnetic susceptibility data with the curie-weiss law,” *Communications Physics*, vol. 5, no. 1, p. 95, 2022.
- [33] A. H. Morrish, *The Physical Principles of Magnetism*. 2001.
- [34] M. L. Hneda *et al.*, *Effets de Basse Dimensionnalité et de la Frustration Magnétique dans les Composés de Type AB_2O_6* . Tese de doutorado, Université Grenoble Alpes; Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.
- [35] L. G. Dias, “edisciplinas.” Mecânica Estatística: Modelo de Ising 1D, 2020.
- [36] M. L. Santos, *Simulação de Monte Carlo no modelo de Ising na rede quadrada*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.
- [37] R. d. L. Barbosa, *Modelo de Ising bidimensional segundo a técnica de matriz de transferência*. Monografia de graduação, Universidade Estadual do Ceará, 2014.
- [38] E. Ising, *Beitrag zur theorie des ferro-und paramagnetismus*. Tese de doutorado, Grefe & Tiedemann Hamburg, 1924.
- [39] L. Onsager, “Crystal statistics. i. a two-dimensional model with an order-disorder transition,” *Physical Review*, vol. 65, no. 3-4, p. 117, 1944.
- [40] R. Skomski, *Simple models of magnetism*. Oxford University Press on Demand, 2008.
- [41] R. M. White, R. M. White, and B. Bayne, *Quantum theory of magnetism*, vol. 1. Springer, 1983.
- [42] G. Li, R. Medapalli, J. Mentink, R. Mikhaylovskiy, T. Blank, S. Patel, A. Zvezdin, T. Rasing, E. Fullerton, and A. Kimel, “Ultrafast kinetics of the antiferromagnetic-ferromagnetic phase transition in FeRh,” *Nature Communications*, vol. 13, no. 1, pp. 1–9, 2022.
- [43] K. Sokhey, M. Chattopadhyay, A. Nigam, S. Roy, and P. Chaddah, “Signatures of phase separation across the disorder broadened first order ferromagnetic to antiferromagnetic transition in doped-CeFe₂ alloys,” *Solid State Communications*, vol. 129, no. 1, pp. 19–23, 2004.

- [44] Q. Yao, C. Tian, Z. Lu, J. Wang, H. Zhou, and G. Rao, “Antiferromagnetic-ferromagnetic transition in Bi-doped LaFeO₃ nanocrystalline ceramics,” *Ceramics International*, vol. 46, no. 12, pp. 20472–20476, 2020.
- [45] V. Pavlov, G. Bychkov, and A. Bogush, “Concentration magnetic phase transitions in the (La_{1-x}Ca_xMnO₃ system,” *Crystal Research and Technology*, vol. 21, no. 4, pp. 487–494, 1986.
- [46] S. Trukhanov, L. Lobanovski, M. Bushinsky, I. Troyanchuk, and H. Szymczak, “Magnetic phase transitions in the anion-deficient La_{1-x}Ba_xMnO_{3-x/2} (0 < x < 0.50) manganites,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 15, no. 10, p. 1783, 2003.
- [47] I. Troyanchuk, D. Karpinsky, M. Bushinsky, V. Sirenko, V. Sikolenko, and A. Franz, “Antiferromagnet-ferromagnet transition in La_{1-x}Sr_xMn_{0.5}Ni_{0.5}O₃ (0 < x < 0.2) ceramics,” *Low Temperature Physics*, vol. 43, no. 8, pp. 982–985, 2017.
- [48] S. Hameed, S. El-Khatib, K. Olson, B. Yu, T. Williams, T. Hong, Q. Sheng, K. Yamakawa, J. Zang, Y. Uemura, *et al.*, “Nature of the ferromagnetic-antiferromagnetic transition in Y_{1-x}La_xTiO₃,” *Physical Review B*, vol. 104, no. 2, p. 024410, 2021.
- [49] I. Troyanchuk, M. Bushinsky, D. Karpinsky, and V. Sirenko, “Antiferromagnet-ferromagnet transitions in cobaltites,” *Low Temperature Physics*, vol. 38, no. 7, pp. 662–668, 2012.
- [50] Y. Chang, L. Gao, Y. Xie, B. You, Y. Liu, R. Xiong, J. Wang, C. Lu, and J.-M. Liu, “Antiferromagnetic to ferrimagnetic phase transition and possible phase coexistence in polar magnets (Fe_{1-x}Mn_x)₂Mo₃O₈ (0 < x < 1),” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 15, no. 18, pp. 22204–22211, 2023.
- [51] V. Pecharsky and K. Gschneidner Jr, “Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetization and heat capacity,” *Journal of Applied Physics*, vol. 86, no. 1, pp. 565–575, 1999.
- [52] P. Lampen, N. Bingham, M. Phan, H. Srikanth, H. Yi, and S. Cheong, “Macroscopic phase diagram and magnetocaloric study of metamagnetic transitions in the spin chain system Ca₃Co₂O₆,” *Physical Review B*, vol. 89, no. 14, p. 144414, 2014.
- [53] A. Biswas, S. Chandra, T. Samanta, M. Phan, I. Das, and H. Srikanth, “The universal behavior of inverse magnetocaloric effect in antiferromagnetic materials,” *Journal of Applied Physics*, vol. 113, no. 17, p. 17A902, 2013.

- [54] S. A. Barbosa, *Estudo das propriedades magnéticas e estruturais dos sistemas nano-estruturados de Ni-Cu e haleto CuCl*. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2017.
- [55] G. Bertotti, *Hysteresis in magnetism: for physicists, materials scientists, and engineers*. Gulf Professional Publishing, 1998.
- [56] M. Buzinaro, N. Ferreira, F. Cunha, and M. Macêdo, “Hopkinson effect, structural and magnetic properties of m-type Sm^{3+} -doped $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ nanoparticles produced by a proteic sol–gel process,” *Ceramics International*, vol. 42, no. 5, pp. 5865–5872, 2016.
- [57] I. Bsoul and S. Mahmood, “Magnetic and structural properties of $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$ nanoparticles,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 489, no. 1, pp. 110–114, 2010.
- [58] C. Kittel, “Introdução a física do estado sólido, tradução,” *Ronaldo Sérgio e de Biasi. 8a edição, Rio de Janeiro, Editora LTC*, 2006.
- [59] Y. P. d. Santos *et al.*, “Acoplamento spin-fônon no $\text{Ba}_{1.6}\text{Sr}_{1.4}\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$,” dissertação de mestrado, Universidade Federal de Sergipe, 2015.
- [60] Y. Santos, B. Andrade, R. Machado, and M. Macêdo, “Spin–phonon coupling in multiferroic $\text{Ba}_{1.6}\text{Sr}_{1.4}\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$,” *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 364, pp. 95–97, 2014.
- [61] F. M. Silva Júnior and C. W. Paschoal, “Spin-phonon coupling in $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ m-type hexaferrite,” *Journal of Applied Physics*, vol. 116, no. 24, p. 244110, 2014.
- [62] S. Chaturvedi, P. Shyam, A. Apte, J. Kumar, A. Bhattacharyya, A. Awasthi, and S. Kulkarni, “Dynamics of electron density, spin-phonon coupling, and dielectric properties of SmFeO_3 nanoparticles at the spin-reorientation temperature: Role of exchange striction,” *Physical Review B*, vol. 93, no. 17, p. 174117, 2016.
- [63] S. Mahana, B. Rakshit, R. Basu, S. Dhara, B. Joseph, U. Manju, S. D. Mahanti, and D. Topwal, “Local inversion symmetry breaking and spin-phonon coupling in the perovskite GdCrO_3 ,” *Physical Review B*, vol. 96, no. 10, p. 104106, 2017.
- [64] C. H. O. Costa, *Ondas de spin em quasi-cristais magnônicos*. Doutorado em física, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2013.
- [65] W. M. d. SILVA, *Teoria de ondas de spin para ferrimagnetos (s, S) com campo magnético aplicado*. Tese de doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, 2019.

- [66] F. Bloch, “Zur theorie des ferromagnetismus,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 61, no. 3-4, pp. 206–219, 1930.
- [67] S. M. Rezende, “Ressonância ferromagnética e ondas de spin,” *Depto. de Física–UFPE*, 1999.
- [68] H. Man, Z. Shi, G. Xu, Y. Xu, X. Chen, S. Sullivan, J. Zhou, K. Xia, J. Shi, and P. Dai, “Direct observation of magnon-phonon coupling in yttrium iron garnet,” *Physical Review B*, vol. 96, no. 10, p. 100406, 2017.
- [69] T. T. Mai, K. F. Garrity, A. McCreary, J. Argo, J. R. Simpson, V. Doan-Nguyen, R. V. Aguilar, and A. R. H. Walker, “Magnon-phonon hybridization in 2D anti-ferromagnet MnPSe₃,” *Science Advances*, vol. 7, no. 44, p. eabj3106, 2021.
- [70] A. Kumar, J. Scott, and R. Katiyar, “Magnon raman spectroscopy and in-plane dielectric response in BiFeO₃: relation to the polomska transition,” *Physical Review B*, vol. 85, no. 22, p. 224410, 2012.
- [71] A. Sunny and K. Balasubramanian, “Laser-induced phonon and magnon properties of NiO nanoparticles: A raman study,” *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 52, no. 4, pp. 833–842, 2021.
- [72] O. P. Sushkov, “The long and the short of it,” *Nature Physics*, vol. 10, no. 5, pp. 339–340, 2014.
- [73] F. Essenberger, P. Buczek, A. Ernst, L. Sandratskii, and E. Gross, “Paramagnons in FeSe close to a magnetic quantum phase transition: Ab initio study,” *Physical Review B*, vol. 86, no. 6, p. 060412, 2012.
- [74] A. Islam, F. Parvin, F. Islam, M. Islam, A. Islam, and I. Tanaka, “AgB₂: Superconductivity and the role of paramagnons,” *Physica C: Superconductivity*, vol. 466, no. 1-2, pp. 76–81, 2007.
- [75] A. Bussmann-Holder, Z. Guguchia, J. Köhler, H. Keller, A. Shengelaya, and A. Bishop, “Hybrid paramagnon phonon modes at elevated temperatures in EuTiO₃,” *New Journal of Physics*, vol. 14, no. 9, p. 093013, 2012.
- [76] C. Kadlec, V. Goian, K. Rushchanskii, P. Kužel, M. Ležaić, K. Kohn, R. Pisarev, and S. Kamba, “Terahertz and infrared spectroscopic evidence of phonon-paramagnon coupling in hexagonal piezomagnetic YMnO₃,” *Physical Review B*, vol. 84, no. 17, p. 174120, 2011.
- [77] J. López-Sánchez, A. Serrano, A. Del Campo, M. Abuín, O. Rodríguez de La Fuente, and N. Carmona, “Sol-gel synthesis and micro-raman characterization

- of ϵ -Fe₂O₃ micro-and nanoparticles,” *Chemistry of Materials*, vol. 28, no. 2, pp. 511–518, 2016.
- [78] P. Merchant, B. Normand, K. Krämer, M. Boehm, D. McMorrow, and C. Rüegg, “Quantum and classical criticality in a dimerized quantum antiferromagnet,” *Nature physics*, vol. 10, no. 5, pp. 373–379, 2014.
- [79] N. Berk and J. Schrieffer, “Effect of ferromagnetic spin correlations on superconductivity,” *Physical Review Letters*, vol. 17, no. 8, p. 433, 1966.
- [80] J. Daams, B. Mitrović, and J. Carbotte, “Simulation of the effects of paramagnons on a superconductor by a simple rescaling,” *Physical Review Letters*, vol. 46, no. 1, p. 65, 1981.
- [81] P. Bhatt, M. Mukadam, S. Meena, S. Mishra, R. Mittal, P. Sastry, B. Mandal, and S. Yusuf, “Room temperature ferroelectricity in one-dimensional single chain molecular magnets $[M(\Delta)M(\Lambda)](ox)_2(phen)_2$ ($M = Fe$ and Mn),” *Applied Physics Letters*, vol. 110, no. 10, p. 102901, 2017.
- [82] H. Wu, M. Haverkort, Z. Hu, D. Khomskii, and L. Tjeng, “Nature of magnetism in Ca₃Co₂O₆,” *Physical Review Letters*, vol. 95, no. 18, p. 186401, 2005.
- [83] M. Ruan, Z. Ouyang, S. Sheng, X. Shi, Y. Guo, J. Cheng, and Z. Xia, “High-field magnetization and esr studies of spin-chain compound Ca₃CoMnO₆,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 344, pp. 55–59, 2013.
- [84] G. Gong, J. Guo, Y. Ma, Y. Zhang, Y. Wang, and Y. Su, “Spin glass and exchange bias effect in one-dimensional frustrated compound Ca₃CoMnO₆,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 482, pp. 323–328, 2019.
- [85] V. V. Novikov, A. A. Pavlov, Y. V. Nelyubina, M.-E. Boulon, O. A. Varzatskii, Y. Z. Voloshin, and R. E. Winpenny, “A trigonal prismatic mononuclear cobalt (II) complex showing single-molecule magnet behavior,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, no. 31, pp. 9792–9795, 2015.
- [86] R. David, H. Kabbour, S. Colis, and O. Mentre, “Slow spin dynamics between ferromagnetic chains in a pure-inorganic framework,” *Inorganic Chemistry*, vol. 52, no. 23, pp. 13742–13750, 2013.
- [87] B. Khazai, R. Kershaw, K. Dwight, and A. Wold, “Preparation and properties of the system Fe_{1-x}Cr_xNbO₄,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 39, no. 3, pp. 395–400, 1981.

- [88] S. Devesa, M. Graça, F. Henry, and L. Costa, “Dielectric properties of FeNbO₄ ceramics prepared by the sol-gel method,” *Solid State Sciences*, vol. 61, pp. 44–50, 2016.
- [89] S. H. Ahmed, M. Bakiro, and A. Alzamly, “Effect of pH and surfactant on band gap properties of monoclinic FeNbO₄ prepared via different routes,” *Nano-Structures & Nano-Objects*, vol. 20, p. 100400, 2019.
- [90] C. Balamurugan, A. Maheswari, D. Lee, and A. Subramania, “Selective ethanol gas sensing behavior of mesoporous n-type semiconducting FeNbO₄ nanopowder obtained by niobium–citrate process,” *Current Applied Physics*, vol. 14, no. 3, pp. 439–446, 2014.
- [91] I.-S. Cho, S. Lee, J. H. Noh, G. K. Choi, H. S. Jung, D. W. Kim, and K. S. Hong, “Visible-light-induced photocatalytic activity in FeNbO₄ nanoparticles,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 47, pp. 18393–18398, 2008.
- [92] B. M. F. Jones, D. Maruthamani, and V. Muthuraj, “Construction of novel n-type semiconductor anchor on 2D honey comb like FeNbO₄/RGO for visible light drive photocatalytic degradation of norfloxacin,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 400, p. 112712, 2020.
- [93] T. Wang, S. Shi, F. Kong, G. Yang, B. Qian, and F. Yin, “The role of stable interface in nano-sized FeNbO₄ as anode electrode for lithium-ion batteries,” *Electrochimica Acta*, vol. 203, pp. 206–212, 2016.
- [94] T. S. D. Kumari, R. V. Gandhi, G. Rahul, G. Kamalanathan, T. P. Kumar, D. Jeyakumar, and N. Lakshminarasimhan, “Electrochemical lithium insertion behavior of FeNbO₄: Structural relations and in situ conversion into FeNb₂O₆ during carbon coating,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 145, no. 3, pp. 425–433, 2014.
- [95] K. Momma and F. Izumi, “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data,” *Journal of applied crystallography*, vol. 44, no. 6, pp. 1272–1276, 2011.
- [96] R. Roth and J. Waring, “Ixiolite and other polymorphic types of FeNbO₄,” *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, vol. 49, no. 3-4, pp. 242–246, 1964.
- [97] R. Theissmann, H. Ehrenberg, H. Weitzel, and H. Fuess, “Domain structure and lattice strains in FeNbO₄,” *Solid state sciences*, vol. 7, no. 6, pp. 791–795, 2005.

- [98] H. Ehrenberg, G. Wltschek, R. Theissmann, H. Weitzel, H. Fuess, and F. Trouw, "The magnetic structure of FeNbO_4 ," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 218, no. 2-3, pp. 261–265, 2000.
- [99] A. S. R. Murthy, K. Gnanasekar, R. Govindaraj, V. Jayaraman, and A. Umarji, "Studies on physicochemical properties of pure and iron substituted chromium niobates, $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{NbO}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6$)," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 217, pp. 63–73, 2017.
- [100] B. H. Toby, "ExpGui, a graphical user interface for gsm," *Journal of applied crystallography*, vol. 34, no. 2, pp. 210–213, 2001.
- [101] J. Rodríguez-Carvajal, "Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 192, no. 1-2, pp. 55–69, 1993.
- [102] T. J. Collins, "Imagej for microscopy," *Biotechniques*, vol. 43, no. S1, pp. S25–S30, 2007.
- [103] K. Verma, A. Kumar, and D. Varshney, "Effect of zn and mg doping on structural, dielectric and magnetic properties of tetragonal CuFe_2O_4 ," *Current Applied Physics*, vol. 13, no. 3, pp. 467–473, 2013.
- [104] Y. Liu, H. Wang, G. Chen, Y. Zhou, B. Gu, and B. Hu, "Analysis of raman spectra of ZnWO_4 single crystals," *Journal of applied physics*, vol. 64, no. 9, pp. 4651–4653, 1988.
- [105] K. Ishii, N. Morita, H. Nakayama, S. Tsunekawa, and T. Fukuda, "Raman spectra of LaNbO_4 in the ferroelastic phase and the relaxation after the state shift," *physica status solidi (a)*, vol. 112, no. 1, pp. 207–214, 1989.
- [106] T. T. Basiev, A. Y. Karasik, A. A. Sobol, D. S. Chunaev, and V. E. Shukshin, "Spontaneous and stimulated raman scattering in ZnWO_4 crystals," *Quantum Electronics*, vol. 41, no. 4, p. 370, 2011.
- [107] J. Ruiz-Fuertes, D. Errandonea, S. López-Moreno, J. González, O. Gomis, R. Vilaplana, F. Manjón, A. Muñoz, P. Rodríguez-Hernández, A. Friedrich, *et al.*, "High-pressure raman spectroscopy and lattice-dynamics calculations on scintillating MgWO_4 : Comparison with isomorphic compounds," *Physical Review B*, vol. 83, no. 21, p. 214112, 2011.
- [108] R. Carvalho, M. Mendonça, M. Tavares, E. Moreira, and D. Azevedo, "Optoelectronic and thermodynamic properties, infrared and raman spectra of NbO_2 and

- Nb₂O₅ from DFT formalism,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 163, p. 110549, 2022.
- [109] G. Blasse, “Vibrational spectra of yttrium niobate and tantalate,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 7, no. 2, pp. 169–171, 1973.
- [110] R. Babu, S. Kelkar, V. Kashid, S. N. Achary, H. G. Salunke, and N. M. Gupta, “Photophysical, bandstructural, and textural properties of o-FeNbO₄ in relation to its cocatalyst-assisted photoactivity for water oxidation,” *RSC advances*, vol. 4, no. 63, pp. 33435–33445, 2014.
- [111] Q. Zhang, L. Xu, X. Tang, F. Huang, X. Wu, Y. Li, Y. Jing, Z.-K. Han, and H. Su, “Electronic structure, raman spectra, and microwave dielectric properties of Co-substituted ZnWO₄ ceramics,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 874, p. 159928, 2021.
- [112] M. M. Góis, E. Valença, R. Machado, E. O. Lopez, A. Mello, C. L. Rodrigues, and M. A. Macêdo, “Study of filament resistive switching in new Pt/Co_{0.2}TiO_{3.2}/ITO devices for application in non-volatile memory,” *physica status solidi (a)*, vol. 215, no. 24, p. 1800369, 2018.
- [113] D. S. Evaristo, R. F. Jucá, J. M. Soares, R. B. Silva, G. D. Saraiva, R. S. Matos, N. S. Ferreira, M. Salerno, and M. A. Macêdo, “Antiferromagnet–ferromagnet transition in Fe_{1-x}Cu_xNbO₄,” *Materials*, vol. 15, no. 21, p. 7424, 2022.
- [114] J. López-Sánchez, A. del Campo, S. Román-Sánchez, Ó. Rodríguez de la Fuente, N. Carmona, and A. Serrano, “Large two-magnon raman hysteresis observed in a magnetically uncompensated hematite coating across the morin transition,” *Coatings*, vol. 12, no. 4, p. 540, 2022.
- [115] S. Thota, S. Ghosh, R. Maruthi, D. C. Joshi, R. Medwal, R. S. Rawat, and M. S. Seehra, “Magnetic ground state and exchange interactions in the ising chain ferromagnet CoNb₂O₆,” *Physical Review B*, vol. 103, no. 6, p. 064415, 2021.
- [116] A. Arrott and J. E. Noakes, “Approximate equation of state for nickel near its critical temperature,” *Physical Review Letters*, vol. 19, no. 14, p. 786, 1967.
- [117] R. Silva Jr, C. Santos, M. Escote, B. Costa, N. Moreno, S. Paz, R. Angélica, and N. Ferreira, “Griffiths-like phase, large magnetocaloric effect, and unconventional critical behavior in the NdSrCoFeO₆ disordered double perovskite,” *Physical Review B*, vol. 106, no. 13, p. 134439, 2022.
- [118] A. Kumar and R. Dhaka, “Unraveling magnetic interactions and the spin state in insulating Sr_{2-x}La_xCoNbO₆,” *Physical Review B*, vol. 101, no. 9, p. 094434, 2020.

- [119] H. Oesterreicher and F. Parker, "Magnetic cooling near curie temperatures above 300 k," *Journal of applied physics*, vol. 55, no. 12, pp. 4334–4338, 1984.
- [120] V. Franco, J. Blázquez, and A. Conde, "Field dependence of the magnetocaloric effect in materials with a second order phase transition: A master curve for the magnetic entropy change," *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 22, p. 222512, 2006.
- [121] J. E. Tasca, C. E. Quincoces, A. Lavat, A. M. Alvarez, and M. G. González, "Preparation and characterization of CuFe_2O_4 bulk catalysts," *Ceramics International*, vol. 37, no. 3, pp. 803–812, 2011.
- [122] F. de Andrade, C. Costa, M. de Freitas, A. Cabral, N. Barros, and G. de Lima, "Nanoparticles of FeNbO_4 produced by microwave assisted combustion reaction: A potential technology for the treatment of wastewater," *Materials Research*, vol. 23, 2020.
- [123] F. Wang, J. Kim, Y.-J. Kim, and G. Gu, "Spin-glass behavior in $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta}$," *Physical Review B*, vol. 80, no. 2, p. 024419, 2009.
- [124] R. Upadhyay, M. Shukla, and C. Upadhyay, "Antiferromagnetic ordering to cluster-glass like transition behavior in DyVO_4 ," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 173, p. 111108, 2023.
- [125] D. Visinescu, A. M. Madalan, M. Andruh, C. Duhayon, J.-P. Sutter, L. Ungur, W. Van den Heuvel, and L. F. Chibotaru, "First heterotrimetallic {3 d-4 d-4 f} single chain magnet, constructed from anisotropic high-spin heterometallic nodes and paramagnetic spacers," *Chemistry—A European Journal*, vol. 15, no. 44, pp. 11808–11814, 2009.
- [126] T. Prabhakaran and J. Hemalatha, "Chemical control on the size and properties of nano NiFe_2O_4 synthesized by sol-gel autocombustion method," *Ceramics International*, vol. 40, no. 2, pp. 3315–3324, 2014.

Capítulo 11

Apêndice

11.1 Apêndice I

Tabela 11.1: Coordenadas atômicas, ocupação e uiso obtidos por refinamento.

x	Átomos	x	y	z	Ocup.	Uiso
0.0	Fe	0.5	0.669(0)	0.250(0)	0.993(2)	0.036(5)
	Nb	0	0.181(1)	0.25	0.917(5)	0.031(3)
	O1	0.254(5)	0.106(8)	0.566(5)	0.983(8)	0.036(8)
	O2	0.260(0)	0.385(0)	0.087(4)	0.937(0)	0.039(4)
0.05	Fe/Cu	0.5	0.671(7)	0.25	0.94/0.04	0.01/0.04
	Nb	0.0	0.180(2)	0.25	0.964(8)	0.015(8)
	O1	0.223(5)	0.118(3)	0.573(8)	0.958(7)	0.008(6)
	O2	0.263(2)	0.384(0)	0.083(4)	0.846(6)	0.002(0)
0.10	Fe/Cu	0.50	0.675(3)	0.25	0.91/0.08	0.007/0.126
	Nb	0.00	0.179(2)	0.250	1.00	0.023(1)
	O1	0.210(5)	0.104(1)	0.581(4)	0.90(1)	0.018(7)
	O2	0.250(1)	0.382(9)	0.080(9)	0.931(7)	0.014(4)
0.15	Fe/Cu	0.5	0.671(7)	0.25	0.85/0.14	0.001/0.012
	Nb	0.0	0.179(5)	0.25	0.964(4)	0.002(8)
	O1	0.224(8)	0.126(2)	0.583(3)	0.981(7)	0.017(2)
	O2	0.246(2)	0.394(2)	0.090(9)	1.00	0.023(0)

11.2 Apêndice II

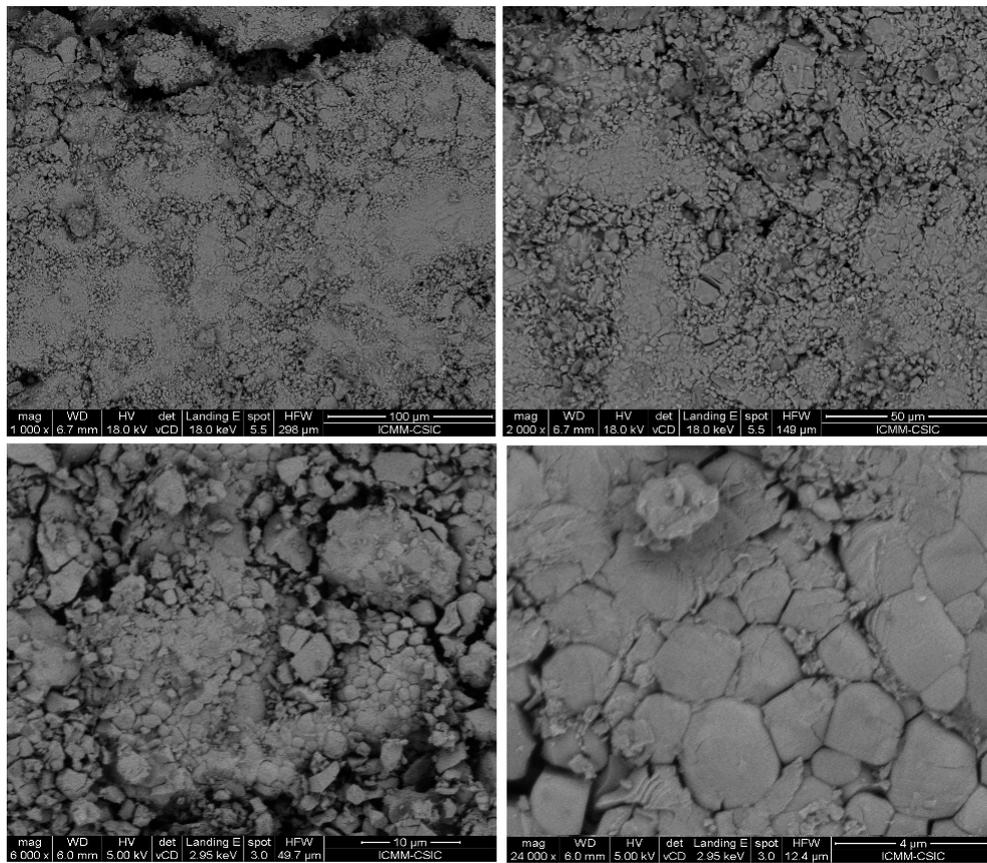


Figura 11.1: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para amostra $\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{NbO}_4$.