



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

JOSÉ FLÁVIO ALVES SANTOS

**Estudo das Propriedades Estruturais e Magnéticas do Sistema**  
 **$\text{Nd}_{1-x}\text{Tb}_x\text{CrO}_3$**

São Cristóvão - SE

Agosto/2024

JOSE FLÁVIO ALVES SANTOS

**Estudo das Propriedades Estruturais e Magnéticas do Sistema**  
 **$\text{Nd}_{1-x}\text{Tb}_x\text{CrO}_3$**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Orientador: Prof. Dr. Cristiano Teles de Menezes

São Cristóvão - SE

Agosto/2024

FOLHA DE APROVAÇÃO DA BANCA

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

Dedico este trabalho aos meus pais,  
minha irmã e a minha esposa.

## AGRADECIMENTOS

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

Ao meu orientador, Prof. Dr. Cristiano Teles de Meneses, pelas ideias, discussões e orientação nesses 7 anos de trabalho, que começou na iniciação científica. Sou muito grato pela oportunidade que me foi dada em 2017. Sem dúvida, seus conselhos servirão de aprendizado e farão parte da minha caminhada profissional. Muito Obrigado!

Ao professor Dr. Gerivaldo pelas inúmeras discussões, direcionamentos e contribuição na realização deste trabalho e em toda minha trajetória acadêmica, desde a graduação até o mestrado. Muito Obrigado!

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

As minhas amigas e colegas de laboratório Cristiane e Ana Carla por toda ajuda, conversas, paciência e risadas durante minha iniciação científica. Vocês me ajudaram muito e fica aqui meu muito obrigado.

Ao amigo e Prof. Dr. Samuel pelas discussões, experiências compartilhadas e risadas dadas no GPMAT e nesse trabalho em específico, agradeço pelas simulações dos níveis de energia da amostra  $TbCrO_3$  e discussões envolvidas. Muito obrigado!

Aos demais amigos que ganhei ao longo de toda a trajetória no GPMAT, em especial ao Leandro, João Marcos, Ramoni e Renata (grato por tudo), Jorge, Erilaine, Edielma, Daykson, Alex, Cleidson, Cleverton, Wislan, Barbeni, Anthony, David Gois, David Felton, Grazy, Grasielly, Letícia e ao Prof. Dr. Camilo Bruno.

Aos amigos que conheci no mestrado, Junio, Klivan, Lauro, Matheus, Sandro e Erison por toda ajuda nas disciplinas e risadas durante essa jornada. Muito Obrigado!

Ao pesquisador Eduardo M. Bittar e ao Prof. Dr. Pascoal J. G. Pagliuso por disponibilizar a estrutura dos laboratórios no CBPF e do GPOMS no IFGW-UNICAMP, respectivamente, para realização das medidas magnetização.

De forma especial, agradeço a minha família. Minha mãe Rosidete, meu pai Luiz Carlos, minha irmã Maria Leticia e minha esposa Vanessa, sem vocês nada disso seria possível. Muito obrigado por todo apoio e segurança que me deram em todos esses anos. Amo vocês!

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

*" É preciso estar em constante movimento para  
manter o equilíbrio "*

*Albert Einstein*

## RESUMO

Neste trabalho, foram estudadas as propriedades estruturais e magnéticas dos compostos ortocromitas  $\text{Nd}_{1-x}\text{Tb}_x\text{CrO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) obtidos pelo método de co-precipitação. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), e analisadas utilizando o método de refinamento Rietveld, e por medidas de magnetização em função da temperatura (MxT) e do campo magnético (MxH). Todas as amostras cristalizaram na estrutura perovskita com simetria ortorrômbica distorcida, grupo espacial  $Pnma$ . Os parâmetros de rede, distâncias Cr-Cr e ângulos Cr-O-Cr tiveram leves alterações, porém sistemáticas, em função da concentração de  $\text{Tb}^{3+}$ . As curvas de MxT mostram uma diminuição da temperatura de transição antiferromagnética ( $T_N$ ) da sub-rede do  $\text{Cr}^{3+}$  com o aumento da concentração de  $\text{Tb}^{3+}$ . Além disso, a temperatura de reorientação de *spin* ( $T_{RS}$ ) é suprimida nas concentrações mais altas de  $\text{Tb}^{3+}$ . Medidas de MxH realizadas em temperaturas acima da  $T_{RS}$  mostram a presença de um estado antiferromagnético acompanhado de uma contribuição ferromagnética fraca e a ausência de antiferromagnetismo *canted* nas medidas de MxH abaixo da  $T_{RS}$ , indicando uma transição magnética da fase  $\Gamma_2 (F_x, C_y, G_z)$  para  $\Gamma_1 (A_x, G_y, C_z)$ . As amostras com  $x = 1$  e  $x = 0,9$  não apresentaram  $T_{RS}$ , permanecendo na fase  $\Gamma_2 (F_x, C_y, G_z)$ . Também foi observado o efeito de *Exchange Bias* (EB) nas amostras com menores concentrações de  $\text{Tb}^{3+}$ . Esses resultados sugerem que a dopagem com o íon não-Kramer  $\text{Tb}^{3+}$  desempenha um papel importante na determinação da magnetização total das sub-redes das terras raras, indicando que é necessária a presença de uma componente ferromagnética fraca aliada à polarização do sítio do terra rara (TR) para que o EB ocorra.

**Palavras Chaves:** Ortocromitas, antiferromagnetismo *canted* e *Exchange bias*.

## ABSTRACT

In this work the structural and magnetic properties of the rare earth orthochromites  $\text{Nd}_{1-x}\text{Tb}_x\text{CrO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) obtained by the co-precipitation method are studied. The samples are characterized through X-ray diffraction (XRD) measurements and analysed using the Rietveld refinement method. Magnetization measurements as a function of temperature (MxT) and magnetic field (MxH) are carried out. All samples crystallize in the perovskite structure with orthorhombic symmetry, space group  $Pnma$ . The lattice parameters, Cr-Cr distances, and Cr-O-Cr angles show slight but systematic modifications depending on the concentration of  $\text{Tb}^{3+}$ . The MxT curves show a decrease in the antiferromagnetic transition temperature ( $T_N$ ) of the  $\text{Cr}^{3+}$  sub-lattice with increasing  $\text{Tb}^{3+}$  concentration. Additionally, the *spin* reorientation temperature ( $T_{RS}$ ) is suppressed at higher  $\text{Tb}^{3+}$  concentrations. MxH measurements conducted at temperatures above  $T_{RS}$  reveal the presence of an antiferromagnetic state accompanied by a weak ferromagnetic contribution. In contrast, MxH measurements below the  $T_{RS}$  show the absence of *canted* antiferromagnetism, indicating a magnetic transition from the  $\Gamma_2 (F_x, C_y, G_z)$  phase to the  $\Gamma_1 (A_x, G_y, C_z)$  phase. The samples with  $x = 1$  and  $x = 0.9$  did not exhibit  $T_{RS}$ , remaining in the  $\Gamma_2 (F_x, C_y, G_z)$  phase. *Exchange Bias* (EB) was also observed in samples with lower  $\text{Tb}^{3+}$  concentrations. These results suggest that doping with the non-Kramers ion  $\text{Tb}^{3+}$  plays an important role in determining the total magnetization of the rare earth sub-lattices, indicating that the presence of a weak ferromagnetic component combined with the polarization of the rare earth site (TR) is necessary for the emergence of EB.

**Keywords:** Orthochromites, *canted* antiferromagnetism and *Exchange Bias*;

## LISTA DE FIGURAS

**Figura 1.1:** (a) Representação da estrutura cristalina das perovskitas ortorrômbicas  $TRCrO_3$  com grupo espacial  $Pbnm$ . Figura adaptada da referência [32]. (b) Parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  em função do raio iônico  $TR^{3+}$  e do fator de tolerância de Goldschmidt's  $t$  para a série de compostos  $TRCrO_3$ . Adaptado da referência [13].

**Figura 1.2:** Configuração de *spin* da estrutura magnética dos íons  $Cr^{3+}$  nos compostos da família  $TRCrO_3$  para as fases  $\Gamma_1 (A_x, G_y, C_z)$ ,  $\Gamma_2 (F_x, C_y, G_z)$  e  $\Gamma_4 (G_x, A_y, F_z)$ . Figura extraída da referência [24].

**Figura 1.3:** Níveis de energia calculados (C) e experimentais (E) dos íons  $TR^{3+}$  nas ortocromitas. O número descrito à direita indica a multiplicidade real ou acidental do nível degenerado. O nível marcado com um asterisco (\*) é o único nível de energia que não foi medido diretamente [30].

**Figura 1.4:** Medidas de magnetização em função da temperatura para o composto  $NdCrO_3$  no modo ZFC-FCH e a dependência do campo de *exchange bias* ( $H_E$ ) e do campo coercivo ( $H_C$ ) com a temperatura. Figura extraída da referência [34].

**Figura 2.1:** Representação do volume de um material paramagnético submetido a um campo magnético  $H$ . Figura extraída da referência [43].

**Figura 2.2:** (a) Representação da variação da magnetização e do inverso da susceptibilidade ( $1/\chi$ ) em função da temperatura. (b) Representação de uma curva de histerese característica de um material FM. Figura adaptada da referência [45] e [42] respectivamente.

**Figura 2.3:** Representação dos momentos magnéticos de um material antiferromagnético com sub-redes interpenetrantes A e B de íons magnéticos idênticos. Figura extraída da referência [42].

**Figura 2.4:** Tipos de antiferromagnetismo A, C, G e canting. Figura extraída da referência [1].

**Figura 2.5:** Representação da susceptibilidade magnética ( $\chi$ ) em função da temperatura de um material paramagnético ideal, ferromagnético e antiferromagnético e suas respectivas inversas ( $1/\chi$ ). Figura adaptada da referência [42].

**Figura 2.6:** Esquema da dependência do ângulo de ligação e da ocupação para a interação de supertroca. Figura extraída da ref. [1].

**Figura 2.7:** Representação da ausência ( $\vec{D} = 0$ ) e da presença ( $\vec{D} \neq 0$ ) da interação  $DM$  em um material antiferromagnético. Figura adaptada da referência [53].

**Figura 2.8:** Densidade radial de carga para os elétrons  $4f$ ,  $5s$ ,  $5p$  e  $6s$  para o  $Gd^{3+}$ . Figura extraída da ref. [56].

**Figura 2.9:** Medidas de magnetização em função do campo em  $T = 77$  K realizadas na amostra de Co revestida com CoO na qual foi observado o efeito de EB. A linha sólida representa a medida com campo de resfriamento enquanto a linha contínua a medida sem campo de resfriamento de 10 kOe. Figura adaptada da ref. [59].

**Figura 2.10:** Representação da identificação dos pontos  $H_{C1}$  e  $H_{C2}$ , para calcular os campos  $H_{EB}$  e  $H_C$  numa curva de histerese. Figura extraída da ref. [2].

**Figura 2.11:** Representação do efeito de Exchange bias nas interfaces das camadas FM e AFM. Figura extraída da ref. [63].

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

**Figura 3.2:** Representação da (a) célula unitária, (b) rede cristalina e (c) de planos cristalográficos. Adaptado da referência. [78].

**Figura 3.3:** Representação de Bragg para a difração de raios X. Figura extraída da ref. [79].

**Figura 4.1:** (a) Medidas de difração de raios X realizadas à temperatura ambiente para os compostos  $Nd_{1-x}Tb_xCrO_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) calcinados em  $1000$  °C/6h. Os círculos pretos representam as medidas experimentais e as linhas sólidas em vermelho representam o ajuste obtido do refinamento Rietveld e as linhas sólidas em verde representam a diferença entre os padrões experimentais e calculados. As barras verticais magentas indicam as posições dos picos de Bragg (ICSD - 156320). O asterisco (\*) representa o pico da fase secundária de  $Cr_2O_3$  (ICSD 201102). (b) Ampliação dos padrões de DRX exibindo o pico mais intenso referente às famílias de planos cristalinos  $\{112\}$ ,  $\{200\}$  e  $\{002\}$ . As barras verticais azuis indicam as posições dos picos de Bragg (ICSD - 251102).

**Figura 4.2:** (a) Parâmetros de rede em função da concentração extraídos do refinamento Rietveld para as amostras  $Nd_{1-x}Tb_xCrO_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) calcinadas em  $1000$  °C/6h. (b) Volume da cela unitária em função da concentração do dopante.

**Figura 4.3:** Representação da cela unitária dos compostos  $Nd_{1-x}Tb_xCrO_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) construída a partir dos dados extraídos do refinamento Rietveld usando o programa VESTA [90].

**Figura 4.4:** Distância de ligação (Cr-Cr) e ângulo de ligação (Cr-O-Cr) em função da concentração para as amostras de  $Nd_{1-x}Tb_xCrO_3$  calcinadas em  $1000$  °C/6h.

**Figura 4.4:** (a) Curvas de magnetização em função da temperatura medidas no modo FCC com um campo magnético de  $H = 1$  kOe para as amostras  $Nd_{1-x}Tb_xCrO_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) calcinadas em  $1000$  °C/6h. O detalhe I da figura exhibe ampliações das curvas apresentadas no painel principal no intervalo de  $150 \leq T \leq 225$  K. (b) Dependência do inverso da susceptibilidade com a

temperatura as linhas sólidas em laranja representam os ajustes usando a lei de Curie-Weiss. O detalhe II exhibe ampliações das curvas no intervalo de  $2 \leq T \leq 50$  K.

**Figura 4.6:** (a) Temperatura de ordenamento ( $T_{NI}$ ) dos íons  $Cr^{3+}$  em função da concentração do dopante para amostras  $Nd_{1-x}Tb_xCrO_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) calcinadas em  $1000$  °C/6h., retiradas de medidas MxT no modo FCC com campo de  $H = 1$  kOe. (b)  $T_{RS}$  em função da concentração de Tb.

**Figura 4.7:** (a) Medidas de magnetização em função do campo magnético realizadas em  $100$  K com um campo magnético de resfriamento de  $70$  kOe para as amostras  $Nd_{1-x}Tb_xCrO_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) calcinadas em  $1000$  °C por  $6$  horas. O detalhe da figura apresenta a visualização do comportamento da magnetização na região de baixo campo magnético no intervalo de  $-4,3 \leq H \leq 4,3$  kOe.

**Figura 4.8:** Campo de *Exchange Bais* ( $H_{EB}$ ) em função da concentração do dopante para as amostras  $Nd_{1-x}Tb_xCrO_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) calcinadas em  $1000$  °C por  $6$  horas e detalhe exhibe campo Coercivo ( $H_C$ ) em função da concentração do dopante.

**Figura 4.9:** (a) Medidas de magnetização em função do campo magnético realizadas em diferentes temperaturas com um campo magnético de resfriamento de  $70$  kOe para as amostras  $TbCrO_3$ . (b) Medidas de magnetização em função do campo magnético realizadas em diferentes temperaturas com um campo magnético de resfriamento de  $70$  kOe para as amostras  $Nd_{0,5}Tb_{0,5}CrO_3$  calcinadas.

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 2.1:** Estado fundamental dos íons de terras raras trivalentes, os seus respectivos raios iônicos, termos espectroscópicos, o fator de Landé e o momento magnético efetivo teórico e experimental em unidades do magnéton de Bohr ( $\mu_B$ ) [39,57].

**Tabela 2.2:** Estado fundamental dos íons de metais de transição, os seus respectivos termos espectroscópicos e o momento magnético efetivo experimental e calculados por  $\mu_{eff} = g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)}$  e  $\mu_{eff}^* = 2\mu_B \sqrt{S(S+1)}$  em unidades do magnéton de Bohr ( $\mu_B$ ) [39].

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

**Tabela 4.1:** Tamanho médio dos cristalitos, parâmetros de confiança, parâmetros de rede e volume extraídos do refinamento Rietveld para as amostras  $\text{Nd}_{1-x}\text{Tb}_x\text{CrO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) calcinadas em 1000 °C/6h.

**Tabela 4.2:** Distância de ligação (Cr-Cr), ângulo de ligação (Cr-O-Cr), para as amostras de  $\text{Nd}_{1-x}\text{Tb}_x\text{CrO}_3$  calcinadas em 1000 °C/6h.

**Tabela 4.3:** Dados obtidos a partir do ajuste de Curie-Weiss, Temperaturas de ordenamento magnético ( $T_{N1}$  e  $T_{N2}$ ) e temperatura de reorientação de *spin* ( $T_{RS}$ ), momento magnético efetivo experimental e teórico, campo de *EB* e campo coercivo extraídos das curvas de magnetização em função do campo magnético a 100 K para as amostras  $\text{Nd}_{1-x}\text{Tb}_x\text{CrO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) calcinadas em 1000 °C/6h.

**Tabela 4.4:** Parâmetros de CEF e os níveis de energia calculados para o íon  $\text{Tb}^{3+}$  em  $\text{TbCrO}_3$ .

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1	ESTADO DA ARTE: ORTOCROMITAS DE TERRAS RARAS.....	2
<b>2</b>	<b>CONCEITOS PRELIMINARES</b> .....	7
2.1	MAGNETISMO DOS MATERIAIS.....	7
2.1.1	PARAMAGNETISMO.....	8
2.1.2	FERROMAGNETISMO.....	12
2.1.3	ANTIFERROMAGNETISMO.....	15
2.1.4	INTERAÇÃO DE TROCA.....	17
2.1.5	MAGNETISMO EM TERRAS RARAS E METAIS DE TRANSIÇÃO <i>3d</i> .....	20
2.2	EXCHANGE BIAS.....	24
<b>3</b>	<b>DETALHES EXPERIMENTAIS: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO</b> .....	28
3.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	28
3.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	29
3.2.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	29
3.2.1.1	REFINAMENTO RIETVELD.....	32
3.2.2	MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO.....	35
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	36
4.1	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MAGNÉTICA DO SISTEMA $Nd_{1-x}Tb_xCrO_3$ .....	36
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	54
<b>6</b>	<b>PERSPECTIVAS</b> .....	55
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	56
	<b>ANEXO A</b> .....	64

## 1 INTRODUÇÃO

Os óxidos perovskitas são uma classe de materiais com uma estrutura cristalina específica, que podem ser descritos pela fórmula geral  $ABO_3$ , onde 'A' e 'B' são cátions de diferentes tamanhos.

Gustav Rose foi o pioneiro na descoberta desse tipo de arranjo cristalino através do mineral  $CaTiO_{3+g}$ , encontrado nos montes Urais, na Rússia. Esse mineral apresenta uma estrutura cristalina ortorrômbica à temperatura ambiente, e foi nomeado perovskita em homenagem ao físico e mineralogista russo Lev Aleksevich von Perovski (1792-1856) [1].

Óxidos com essa estrutura e fórmula química  $ABO_3$  apresentam, no sítio A, átomos de elementos como terras raras, metais alcalinos e metais alcalinos terrosos, enquanto no sítio B predominam átomos de metais de transição [1]. Esta estrutura cristalina é altamente versátil, permitindo a substituição de diferentes elementos químicos nos sítios A e B, resultando em várias propriedades físicas e químicas. Essa versatilidade permitiu o estudo intenso desses óxidos perovskitas nas últimas décadas, tanto do ponto de vista teórico quanto experimental, devido ao seu potencial de aplicação em diversas áreas tecnológicas.

Esses estudos mostraram que esses materiais podem ser aplicados na produção de células solares, sensores, catalisadores, e dispositivos eletrônicos [2-4]. Dessas aplicações, a mais promissora é a das células solares, que tem mostrado uma eficiência de conversão de energia crescente nos últimos anos [2]. A vantagem do uso das perovskitas nessas aplicações é de que elas podem ser fabricadas por processos de baixo custo e em temperaturas mais baixas em comparação com os semicondutores tradicionais, como o silício [2].

As perovskitas também são de grande interesse devido às suas propriedades magnéticas, pois tem possibilidade de acomodar diferentes íons nos sítios A e B. Essa alternância resulta em uma rica fenomenologia magnética, incluindo ferromagnetismo, antiferromagnetismo e fenômenos mais exóticos como a magnetorresistência colossal (MRC), multiferroicidade, entre outros [5-7].

A magnetorresistência colossal, em particular, tem sido amplamente estudada em perovskitas do tipo manganitas, como  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ , por exemplo. Esses materiais exibem uma mudança drástica na resistência elétrica na presença de um campo magnético, o que pode ser útil para aplicações em sensores magnéticos e dispositivos de armazenamento de dados [8].

Outro tipo de estudo das perovskitas magnéticas é que elas têm sido investigadas em relação ao acoplamento magnetoelétrico, onde as propriedades magnéticas de um material podem ser controladas por um campo elétrico e vice-versa. Este efeito é particularmente

interessante para a criação de dispositivos de spintrônica, que utilizam tanto a carga quanto o *spin* dos elétrons para processamento de informações, prometendo maior eficiência e novas funcionalidades em dispositivos eletrônicos [9,10].

Desta forma, na próxima seção, serão apresentadas as principais características das perovskitas do tipo ortocromitas de terras raras, bem como os estudos mais relevantes reportados na literatura, que contribuíram de forma significativa para o desenvolvimento deste trabalho.

## 1.1 ESTADO DA ARTE: ORTOCROMITAS DE TERRAS RARAS

Os compostos ortocromitas de terras raras, possuem uma estrutura cristalina ortorrômbica distorcida conforme mostrado na Figura 1.1.a. Esta estrutura é composta de quatro fórmulas unitárias (f.u.) por célula unitária e grupo espacial  $Pbnm/Pnma$  ( $D_{2h}^{16}$ ). Nessa configuração, os íons  $Cr^{3+}$  ocupam os sítios  $4b$ , enquanto os íons  $O^{2-}$  são distribuídos nos sítios  $4c$  ( $O1$ ) e  $8d$  ( $O2$ ), isso resulta em octaedros  $CrO_6$ . Já os íons terra rara ( $TR^{3+}$ ) estão localizados entre os octaedros nos sítios  $4c$  [11, 12].

Com um aumento no raio iônico de  $TR^{3+}$ , o fator de tolerância de Goldschmidt ( $t$ ) expressado pela equação 1.1 que leva em consideração os raios iônicos dos elementos dos sítios A, B e o raio do íon  $O^{2-}$ , varia durante a série  $TRCrO_3$  de 0,85 a 0,93. Ele é usado para quantificar as distorções estruturais desses materiais em relação a perovskita ideal de simetria cúbica ( $t = 1$ ), que se dá por conta das rotações e inclinações dos octaedros  $CrO_6$ , para as terras raras que estamos estudando, o valor desse fator foram aproximadamente de  $t = 0,88$  para Tb e  $t = 0,90$  para o Nd. De uma forma geral, o parâmetro de rede  $a$  sofre pouca variação, enquanto os parâmetros  $b$  e  $c$  aumentam com o aumento do raio iônico das terras raras como ilustrado na Figura 1.1.b [13].

$$t = \frac{r_{TR} + r_O}{\sqrt{2}(r_{Cr} + r_O)} \quad (1.1)$$

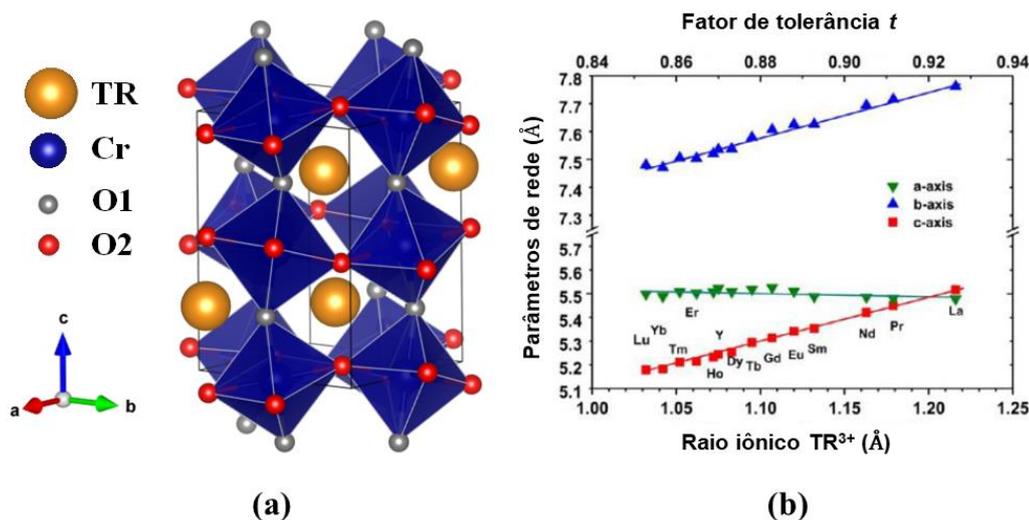


Figura 1.1: (a) Representação da estrutura cristalina das perovskitas ortorrômbicas  $TRCrO_3$  com grupo espacial  $Pbnm$ . (b) Parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  em função do raio iônico  $TR^{3+}$  e do fator de tolerância de Goldschmidt's  $t$  para a série de compostos  $TRCrO_3$ . Adaptado da ref. [13].

As propriedades magnéticas dos compostos  $TRCrO_3$  têm sido amplamente investigadas utilizando diversas técnicas experimentais, como difração de nêutrons, espalhamento inelástico de nêutrons, medidas de magnetização, calorimetria, espectroscopia Mössbauer e absorção óptica [14-19]. Estudos teóricos também têm sido conduzidos para entender os mecanismos de interação magnética entre os íons  $Cr^{3+}$  e os  $TR^{3+}$  [20-22]. Esses compostos apresentam três tipos principais de interações magnéticas:  $Cr^{3+}-Cr^{3+}$ ,  $Cr^{3+}-TR^{3+}$  e  $TR^{3+}-TR^{3+}$ , com magnitudes decrescentes, respectivamente. Essas interações incluem interações de supertroca isotrópica, antissimétrica e anisotrópica-simétrica, além da anisotropia de íon único (*single-ion*) dos íons  $Cr^{3+}$  e  $TR^{3+}$ , resultando em propriedades magnéticas complexas [21].

À temperatura ambiente, as ortocromitas de terras raras são paramagnéticas. Contudo, a sub-rede dos íons  $Cr^{3+}$  ordena-se antiferromagneticamente abaixo de 282 K no  $LaCrO_3$  e 112 K no  $LuCrO_3$ , com a temperatura de Néel ( $T_N$ ) decrescendo conforme diminui o raio do íon  $TR^{3+}$ . Abaixo de  $T_N$ , todos os compostos  $TRCrO_3$  exibem um momento ferromagnético fraco, exceto nas regiões de temperatura onde ocorrem transições de reorientação de *spins*, presentes em algumas ortocromitas. O ordenamento antiferromagnético tem origem nas interações de supertroca isotrópica Cr-O-Cr, enquanto o momento ferromagnético fraco é causado pela inclinação dos octaedros  $CrO_6$ , isso resulta da interação de troca antissimétrica Dzyaloshinsky-Moriya entre os *spins*  $Cr^{3+}$ , gerando em uma estrutura antiferromagnética *canted* [23]. Além disso, medidas de difração de nêutrons revelaram que esses compostos  $TRCrO_3$  podem exibir três tipos de estruturas antiferromagnéticas:  $\Gamma_1 (A_x, G_y, C_z)$ ,  $\Gamma_2 (F_x, C_y, G_z)$  e  $\Gamma_4 (G_x, A_y, F_z)$ ,

conforme a notação de Bertaut, ilustradas na Figura 1.2 [12,14]. As letras  $A$ ,  $G$  e  $C$  denotam configurações de *spins* antiferromagnéticas, enquanto  $F$  indica a ordem de *spins* ferromagnéticos fracos dos íons  $\text{Cr}^{3+}$ . Os índices  $x$ ,  $y$  e  $z$  referem-se às direções dos eixos cristalográficos ao longo dos quais os *spins* antiferromagnéticos e ferromagnéticos estão orientados.

Quando o íon TR é magnético, a fase magnética em altas temperaturas (abaixo de 280 K pode ser  $\Gamma_4$  ou  $\Gamma_2$ , dependendo do íon TR, mas em temperaturas mais baixas (geralmente  $T < 100$  K), pode ocorrer uma transição para outra configuração de *spin*,  $\Gamma_2$  ou  $\Gamma_1$ , onde o ferromagnetismo fraco não está presente nesse último. Yamaguchi [21] demonstrou que as interações antissimétricas e anisotrópicas-simétricas entre os íons  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{TR}^{3+}$  são responsáveis pelas transições de reorientação de *spins* em baixas temperaturas, comportamento observado em ortocromitas de Nd, Sm, Gd e Er. Por outro lado, compostos  $\text{TRCrO}_3$  com íons de terras raras não magnéticos apresentam a fase  $\Gamma_4$  e não exibem transições de reorientação de *spins* [16].

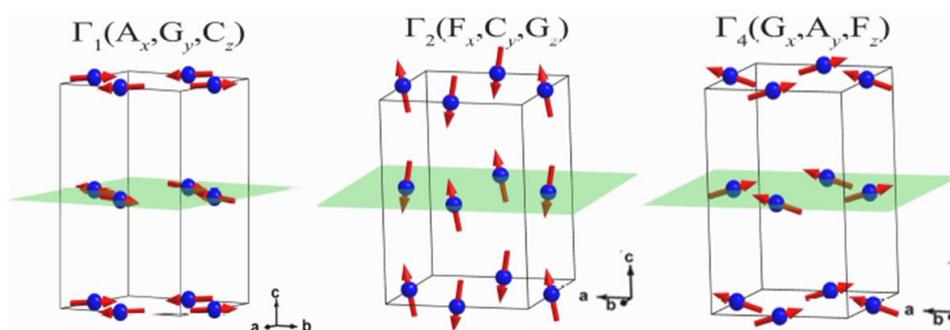


Figura 1.2: Configuração de *spin* da estrutura magnética dos íons  $\text{Cr}^{3+}$  nos compostos da família  $\text{TRCrO}_3$  para as fases  $\Gamma_1 (A_x, G_y, C_z)$ ,  $\Gamma_2 (F_x, C_y, G_z)$  e  $\Gamma_4 (G_x, A_y, F_z)$ . Figura extraída da ref. [24].

Foi identificado em alguns trabalhos que os momentos magnéticos dos íons de terra raras em compostos  $\text{TRCrO}_3$  podem se ordenar a baixas temperaturas ( $T < 5$  K), devido à influência das interações de troca entre os elétrons  $4f$  dos íons de terras raras e os elétrons  $3d$  dos íons de metais de transição. Essa interação gera um campo magnético efetivo que ordena os íons de terras raras. O campo molecular resultante mistura os estados de campo elétrico cristalino dos íons de terras raras, alterando as propriedades magnéticas dos ortocromitas [15]. Uma abordagem similar foi utilizada por Belov, Derkachenko e seus colaboradores [25,26] para explicar as propriedades magnéticas em compostos  $\text{TRFeO}_3$ .

Essa interação faz o multipletto de energia do estado fundamental dos íons  $\text{TR}^{3+}$  em compostos  $\text{TRCrO}_3$  ser subdividido pelo campo elétrico cristalino de baixa simetria em estados singletos (com  $J$  inteiro) ou dupletos (com  $J$  semi-inteiro) Kramers, que depende se os íons de

terras raras possuem um número par ou ímpar de elétrons, respectivamente. A Figura 1.3 mostra esses níveis de energia para os íons  $TR^{3+}$  analisados em diversos compostos da família  $TRCrO_3$  ( $TR = Pr, Nd, Tb, Ho, Er, Tm$  e  $Yb$ ) utilizando técnicas experimentais e cálculos teóricos [15,27–29].

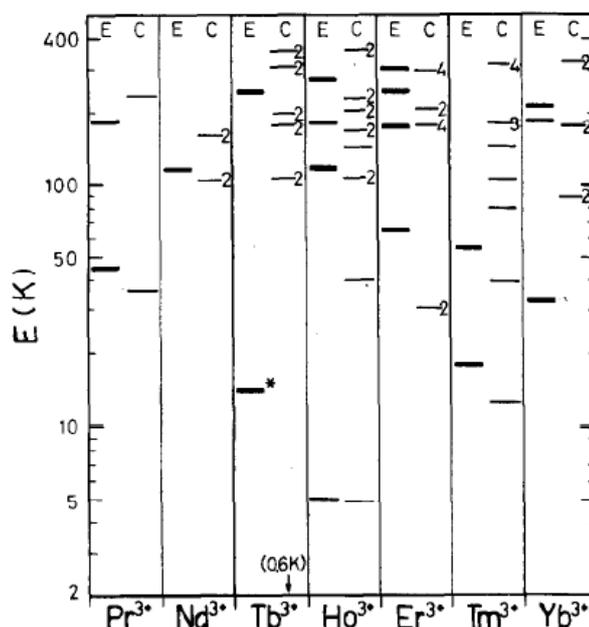


Figura 1.3: Níveis de energia calculados (C) e experimentais (E) dos íons  $TR^{3+}$  nas ortocromitas. O número descrito à direita indica a multiplicidade real ou acidental do nível degenerado. O nível marcado com um asterisco (\*) é o único nível de energia que não foi medido diretamente. Figura extraída da ref. [30].

O íon terra rara possui grande influência no comportamento magnético dos materiais perovskitas, pois esses níveis de energia influenciam diretamente seu comportamento magnético. Sendo assim, é importante fazer uma abordagem específica nos compostos de interesse em nosso trabalho.

Neste estudo analisamos a influência da dopagem do íon  $Tb^{3+}$  na matriz do  $NdCrO_3$ , que se cristaliza em uma estrutura ortorrômbica com grupo espacial  $Pnma$  à temperatura ambiente e do ponto de vista magnético a sub-rede de Cr ordena-se antiferromagneticamente na configuração  $\Gamma_2$  ( $F_x, C_y, G_z$ ) a uma  $T_N$  de aproximadamente 220 K. Em temperaturas mais baixas ( $\sim 35$  K), há uma reorientação de *spin* dos íons  $Cr^{3+}$  para a configuração  $\Gamma_1$  ( $A_x, G_y, C_z$ ), que não apresenta ferromagnetismo fraco.

Medidas de difração de nêutrons e calor específico indicam que a magnetização da sub-rede do  $Cr^{3+}$  induz um campo magnético efetivo na sub-rede de  $Nd^{3+}$  devido à interação Nd-Cr, polarizando a sub-rede de  $Nd^{3+}$  de acordo com a ordem magnética do  $Cr^{3+}$ . [12,14,29-33].

Conforme detalhado por Indra e colaboradores [34], a magnetização de  $NdCrO_3$  exibe um comportamento complexo com a temperatura, apresentando picos e vales devido às

interações  $\text{Cr}^{3+}\text{-Nd}^{3+}$ . Outro fenômeno observado no composto  $\text{NdCrO}_3$  é a ferroeletricidade que foi observada em torno de 88 K, sendo atribuída a uma transformação estrutural de  $Pnma$  para  $Pna21$ . Esse estudo também identificou um forte acoplamento magnetoelétrico e os efeitos de *exchange bias* em uma ampla faixa de temperatura, como podem ser observados na Figura 1.4.

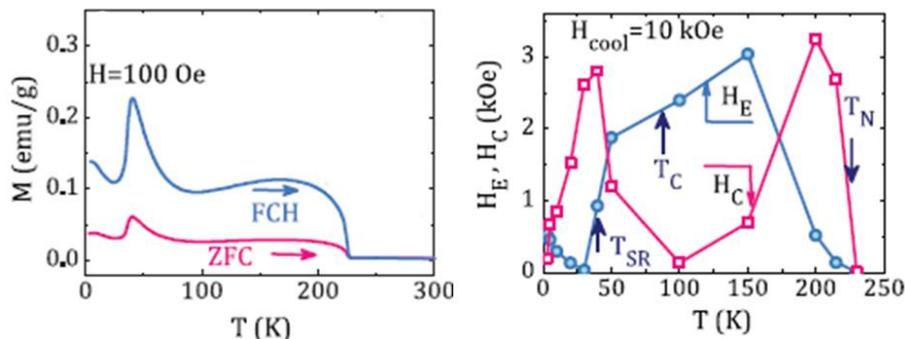


Figura 1.4: Medidas de magnetização em função da temperatura para o composto  $\text{NdCrO}_3$  no modo ZFC-FCH e a dependência do campo de *exchange bias* ( $H_E$ ) e do campo coercivo ( $H_C$ ) com a temperatura. Figura extraída da ref. [34].

O outro composto é o  $\text{TbCrO}_3$  que também se cristaliza em uma estrutura ortorrômbica à temperatura ambiente com grupo espacial  $Pbnm$ . Resultados de magnetização, susceptibilidade magnética e difração de nêutrons apresentados nos trabalhos de Yin *et al* e Vagadia *et al* têm demonstrado que a sub-rede de  $\text{Cr}^{3+}$  ordena-se até uma  $T_N$  de 156 K em uma estrutura antiferromagnética do tipo  $\Gamma_2$  ( $F_x$ ,  $C_y$ ,  $G_z$ ), com um ordenamento do íon  $\text{Tb}^{3+}$  em aproximadamente 5 K, porém sem transições de reorientação de *spin* do  $\text{Cr}^{3+}$  [24,35]. Outro comportamento observado nesse composto foi o de uma transição metamagnética em 5 K e 2 K [35], a qual tem sido atribuída à orientação de *spin* do  $\text{Tb}^{3+}$  [36-38].

Uma interação metamagnética é um fenômeno magnético no qual um material passa de um estado antiferromagnético ou de baixa magnetização para um estado de alta magnetização quando submetido a um campo magnético externo. Essa transição é tipicamente caracterizada por uma mudança abrupta na magnetização do material em resposta ao campo magnético [35].

Considerando as informações apresentadas, é evidente que a dopagem do composto  $\text{NdCrO}_3$  com outros íons terras raras magnéticos pode resultar em fenômenos magnéticos complexos e intrigantes. Neste sentido, o presente estudo tem como objetivo investigar as propriedades estruturais e magnéticas do composto ortocromita  $\text{Nd}_{1-x}\text{Tb}_x\text{CrO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), para contribuir com informações e análises sobre sistemas de ortocromitas, além de realizar um estudo sobre o efeito da dopagem do  $\text{Tb}^{3+}$  no sítio do  $\text{Nd}^{3+}$  no campo de *Exchange Bias*.

## 2 CONCEITOS PRELIMINARES

Neste capítulo serão descritos alguns conceitos fundamentais para o entendimento do sistema estudado neste trabalho. São abordados conceitos essenciais de magnetismo em sólidos, incluindo ordens magnéticas, interações magnéticas, efeitos do campo elétrico cristalino sobre íons de terras raras e metais de transição 3d e fenômeno de *exchange bias*.

### 2.1 MAGNETISMO DOS MATERIAIS

Um sólido magnético é constituído por uma grande quantidade de átomos que possuem momentos magnéticos permanentes, podendo, assim, exibir diversas respostas magnéticas dependendo da orientação e interação entre esses momentos magnéticos [39].

Com o avanço da mecânica quântica, tornou-se possível obter uma compreensão mais detalhada e precisa das propriedades magnéticas dos materiais. Nela o magnetismo está intrinsecamente relacionado à quantização do momento angular. Os elétrons possuem um momento angular intrínseco, denominado *spin*, ao qual está associado um momento magnético [39,40].

O momento magnético atômico surge devido às contribuições do momento angular orbital ( $\vec{L}$ ) e do momento de *spin* eletrônico ( $\vec{S}$ ). O momento angular orbital está associado ao movimento do elétron em torno do núcleo, enquanto o *spin* representa o momento intrínseco do elétron. A interação *spin*-órbita acopla  $\vec{L}$  e  $\vec{S}$ , resultando em um momento angular total  $\vec{J}$ . Nos átomos com camadas eletrônicas completamente preenchidas, a soma total dos momentos dos elétrons é nula, o que implica na ausência de propriedades magnéticas. No entanto, em átomos com camadas semipreenchidas, como a camada 3d nos metais de transição e a camada 4f nas terras raras, a soma total dos momentos é não nula [41-43].

A resposta magnética diante da aplicação de um campo magnético externo é determinada pela interação entre os dipolos magnéticos do material e pela natureza dessa interação. A representação física do estado magnético de um material é o vetor magnetização,  $\vec{M}$ , o qual é definido como a razão entre a soma dos momentos de dipolo magnético ( $\vec{\mu}_i$ ) e o volume ( $V$ ) [44].

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

Uma abordagem comum para caracterizar as propriedades magnéticas de um material é analisar a relação entre a magnetização e a variação do campo magnético ( $\vec{H}$ ), expressa por uma relação adimensional denominada susceptibilidade magnética [42]:

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

A susceptibilidade é a resposta da magnetização à influência de um campo magnético externo. Esta grandeza física permite classificar os materiais magnéticos em categorias como diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos [41].

As características de alguns desses materiais que serão relevantes na discussão de nosso material serão mostradas a seguir.

### 2.1.1 PARAMAGNETISMO

No estado paramagnético (PM), os momentos magnéticos atômicos permanentes são fracamente acoplados ou não interagentes, pois a energia térmica causa uma desordem nesses momentos. No entanto, ao aplicar um campo magnético externo, esses momentos tendem a se alinhar na direção do campo, o que significa que a magnetização depende da intensidade do campo aplicado. A susceptibilidade magnética ( $\chi$ ) e sua dependência com a temperatura são descritas pela Lei de Curie, que pode ser derivada da função de Langevin (tratamento semiclássico) ou a função de Brillouin (tratamento quântico) [42,43].

Em um sistema paramagnético sem campo magnético aplicado, os momentos magnéticos, estão aleatoriamente orientados no espaço e por serem não interagentes, a magnetização líquida é nula. Quando um campo magnético é aplicado, esses momentos magnéticos se alinham com o campo, gerando uma magnetização positiva. À medida que o campo magnético aumenta, o número de momentos magnéticos alinhados também aumenta, elevando a magnetização até o ponto de saturação, onde todos os momentos estão orientados na direção do campo.

Por outro lado, se a temperatura aumenta enquanto o campo magnético é mantido constante, o alinhamento dos momentos magnéticos diminui. Isso ocorre porque a energia térmica começa a superar a energia magnética (energia de troca, acoplamento), resultando em uma diminuição da magnetização. Esse comportamento é descrito pela Lei de Curie (equação 2.3), na qual  $C$  é constante de Curie [43, 44].

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.3)$$

Paul Langevin desenvolveu um modelo semiclássico para descrever a relação entre a magnetização de materiais paramagnéticos, o campo magnético externo e a temperatura. Ele propôs que os momentos magnéticos são independentes entre si e estão aleatoriamente orientados devido à agitação térmica. Para ilustrar isso, inicialmente é considerado um volume de material paramagnético representado por uma esfera, conforme mostrado na Figura 2.1. Supomos também que este volume contenha  $n$  átomos, sendo que cada átomo possui um momento magnético  $\vec{\mu}$  representado por um vetor que parte do centro da esfera com raio unitário. Na ausência de um campo magnético externo, esses momentos magnéticos estão distribuídos aleatoriamente, resultando em uma magnetização total nula, mas quando um campo magnético é aplicado, os momentos magnéticos se alinham na direção do campo e adquirem uma energia potencial dada por:

$$E = -\mu H \cos\theta \quad (2.4)$$

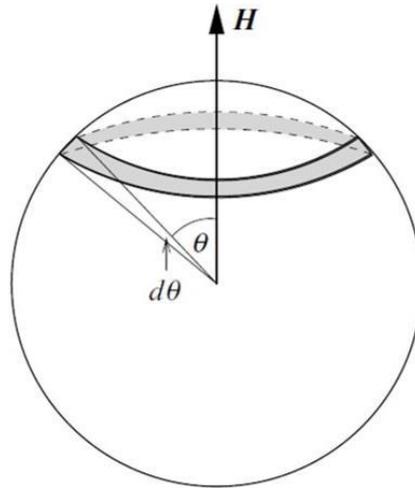


Figura 2.1: Representação do volume de um material paramagnético submetido a um campo magnético  $H$ . Figura extraída da ref. [43].

No equilíbrio térmico, a probabilidade de um átomo possuir uma energia  $E$  é proporcional ao fator de Boltzmann, considerando a mecânica estatística de Maxwell-Boltzmann para a distribuição espacial dos momentos magnéticos em relação ao campo magnético aplicado, o modelo de Langevin propõe que a magnetização do sistema pode ser descrita pela equação 2.5:

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

onde  $n\mu$  corresponde à magnetização de saturação  $M_s$  e o termo entre colchetes corresponde à função de Langevin  $\mathcal{L}(a)$ , com  $a = \mu H/k_B T$ . Quando  $a$  assume valores muito pequenos ( $a \ll 1$ ), a função de Langevin pode ser expandida em série de Taylor conforme a equação 2.6:

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

São considerados dois casos particulares com esses resultados: i) a saturação ocorre para grandes valores de  $a = \mu H/k_B T$  quando temos um alto valor de campo  $H$  ou um baixo valor de temperatura  $T$  ou ambos, para que o alinhamento dos momentos magnéticos supere a desordem provocada pela agitação térmica; ii) para pequenos valores de  $a = \mu H/k_B T$  a magnetização  $M$  varia linearmente em relação ao campo magnético  $H$ , assim é considerado apenas o primeiro termo da função de Langevin ( $\mathcal{L}(a) \approx a/3$ ), de modo que a magnetização torna-se [42]:

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

Este resultado mostra a variação linear da magnetização de um sistema no estado paramagnético com campo magnético aplicado. Assim podemos associar a equação de susceptibilidade dada pela equação 2.2 com a expressão acima e obtemos o resultado da equação 2.8, que corresponde a lei de Curie  $\chi = C/T$  (equação 2.3), sendo  $C = n\mu^2/3k_B$  [39-41].

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

Leon Brillouin propôs um tratamento quântico em 1927 para descrever o paramagnetismo. A abordagem quântica se baseia na quantização do momento angular total e considera que os momentos magnéticos, expressos por  $-g_J \mu_B \vec{J}/\hbar$  e podem assumir apenas  $2J+1$  orientações com relação ao campo aplicado, em contraste com a abordagem semclássica, que postula que os momentos magnéticos atômicos podem adotar qualquer orientação possível em relação ao campo magnético aplicado. Assim, a energia potencial de cada momento magnético

na direção do campo é dada por  $-g_J\mu_B M_J H$ , onde  $M_J = J, J-1, J-2, \dots -J$ , e a magnetização do sistema pode ser reescrita pela equação 2.9:

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

Na qual,  $M_s = n g_J J \mu_B$  é a magnetização de saturação e o termo entre colchetes corresponde à função de Brillouin  $\mathcal{B}(J, a')$ , com  $a' = g_J J \mu_B H / k_B T$ . Para grandes valores de  $J$ , isto é,  $J \rightarrow \infty$ , a função de Brillouin equivale à função de Langevin  $B_\infty(y) = L(y)$  e para quando  $a'$  assume valores muito pequenos ( $a' \ll 1$ ), a função de Brillouin também pode ser expandida em série de Taylor:

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

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

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

A susceptibilidade magnética é dada pela equação 2.12, que é o análogo quântico da lei de Curie descrita anteriormente, com a constante de Curie igual a  $C = n \mu_{eff}^2 / 3k_B$ . O momento magnético efetivo do átomo ou íon,  $\mu_{eff}$ , pode ser calculado a partir da equação 2.13, onde  $g$  é o fator de Landé (dado pela equação 2.14, com  $J, L$  e  $S$  correspondentes aos números quânticos do momento angular total, orbital e de *spin*, respectivamente) e  $\mu_B$  é o magneton de Bohr. Experimentalmente, pode-se determinar o momento magnético efetivo de uma amostra por meio de uma medida de susceptibilidade magnética em função da temperatura [41- 44].

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

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

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

A suscetibilidade magnética abordada na equação 2.12 é limitada a baixos valores de campo magnético, sendo que, nessa condição, o momento magnético efetivo do íon é determinado por  $g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)}$ . No entanto para altos valores de campo magnético a magnetização do sistema satura e o momento magnético por íon, nesse caso, é dado por  $g_J J \mu_B$  [39].

### 2.1.2 FERROMAGNETISMO

Materiais ferromagnéticos (FM) manifestam magnetização espontânea, mesmo na ausência de um campo magnético externo. Nesse caso as interações entre os momentos dipolares magnéticos nesses materiais superam a energia térmica do sistema, resultando no alinhamento paralelo a uma dada temperatura dos momentos magnéticos e em uma alta suscetibilidade magnética positiva, esse comportamento ocorre abaixo de uma temperatura crítica conhecida como temperatura de Curie ( $T_C$ ) [42].

O ferromagnetismo foi inicialmente explicado por Pierre Weiss em 1906, ele postulou que cada momento magnético atômico está sujeito a um campo magnético efetivo, denominado campo molecular ( $H_m$ ), gerado pelos momentos magnéticos dos átomos vizinhos. Este campo molecular induz o alinhamento dos momentos magnéticos na mesma direção e sentido do campo efetivo. A magnitude do campo molecular é diretamente proporcional à magnetização ( $H_m = \gamma M$ ), na qual  $\gamma$  é uma constante que parametriza a intensidade do campo molecular em função da magnetização, também chamada de constante de campo molecular. Esse  $H_m$  é responsável pela magnetização espontânea observada nos sistemas ferromagnéticos, então o campo total ( $H_t$ ) no material é dado pelo campo externo aplicado combinado com o campo molecular, como expressado pela equação 2.15.

$$H_t = H + H_m = H + \gamma M \quad (2.15)$$

O modelo do campo molecular proposto por Weiss não era adequado para explicar as altas temperaturas de transição observadas em alguns materiais ferromagnéticos. Por volta de 1928, Heisenberg demonstrou, por meio da mecânica quântica, que o campo molecular está relacionado com a interação de troca entre os momentos magnéticos [42-45], um conceito que será abordado de maneira mais detalhada na Seção 2.1.4.

Devido a esse campo interno, os materiais ferromagnéticos possuem a capacidade de apresentar magnetização espontânea, mesmo sem a aplicação de um campo magnético externo, contudo, sua magnetização total pode resultar em zero. De acordo com Weiss, esses materiais são constituídos por pequenas regiões chamadas domínios magnéticos, onde a magnetização atinge saturação em uma direção específica. No estado desmagnetizado, a soma vetorial das magnetizações dos diversos domínios resulta em uma magnetização global nula. A área de transição entre domínios adjacentes com diferentes orientações de magnetização é conhecida como parede de domínio ou parede de Bloch, cuja largura é determinada por um equilíbrio entre várias contribuições energéticas [42-45].

A susceptibilidade magnética na região onde  $T > T_C$  (estado paramagnético) é descrita pela expressão conhecida como lei de Curie-Weiss (equação 2.16). Esta equação adiciona um termo  $\theta$  (temperatura de Curie-Weiss), em comparação com a equação de Curie, incluindo as interações entre os momentos magnéticos.

$$\chi = \frac{M}{\rho H_T} = \frac{\rho CH}{T - \rho\gamma C} = \frac{C}{T - \theta} \quad (2.16)$$

Na qual  $\rho$  é a densidade do material e o sinal de  $\theta = \rho\gamma C$  indica o estado magnético que esse material possui. Quando  $\theta > 0$  a interação é ferromagnética e quando  $\theta < 0$  a interação é antiferromagnética. Já em  $T = \theta$  existe um ponto assintótico na susceptibilidade, que corresponde a temperatura de transição, onde o sistema sai de um estado ordenado para um estado desordenado (PM) [42,44,46].

A Figura 2.2.a ilustra o comportamento da magnetização ( $M$ ) e do inverso da susceptibilidade ( $1/\chi$ ) em relação à temperatura. Quando a temperatura ( $T$ ) é igual a zero, os momentos magnéticos se alinham na mesma direção e a magnetização ( $M$ ) atinge seu valor máximo ( $M_s$ ). À medida que a temperatura aumenta, a energia térmica supera a energia responsável pelo alinhamento dos momentos, resultando em uma redução gradual da magnetização até atingir zero (em  $\theta = T_C$ ). Acima da temperatura de Curie ( $T_C$ ), o inverso da susceptibilidade exibe uma variação linear em relação à temperatura.

Já na Figura 2.2.b vemos a curva de magnetização em relação ao campo magnético aplicado ( $M$  vs  $H$ ), característica de materiais ferromagnéticos ( $T < T_C$ ), ela influenciada pelo comportamento dos domínios magnéticos. Estas curvas, conhecidas como ciclo de histerese ou histerese magnética. A linha  $a$  é designada como curva virgem, representando a resposta de um material inicialmente desmagnetizado quando sujeito a um campo magnético externo. Conforme o campo magnético é aumentado, a magnetização aumenta continuamente devido às rotações dos momentos magnéticos e aos deslocamentos das paredes de domínio, até que todos os momentos magnéticos estejam alinhados em uma direção única, alcançando a magnetização de saturação ( $M_S$ ).

À medida que o campo é reduzido, a magnetização também diminui, mas não segue a curva virgem. Quando  $H = 0$ , ainda persiste um valor finito de magnetização, denominado magnetização remanente ( $M_r$ ). Ao aumentar o campo na direção oposta, a magnetização diminui gradualmente e é completamente anulada quando um campo específico, conhecido como campo coercivo ( $H_C$ ), é aplicado. É relevante citar que quando o sistema está em um estado desordenado ( $T > T_C$ ), a curva  $M$  vs  $H$  exibe uma magnetização que varia linearmente com o campo magnético aplicado, sem a presença de  $M_r$  e  $H_C$  [47].

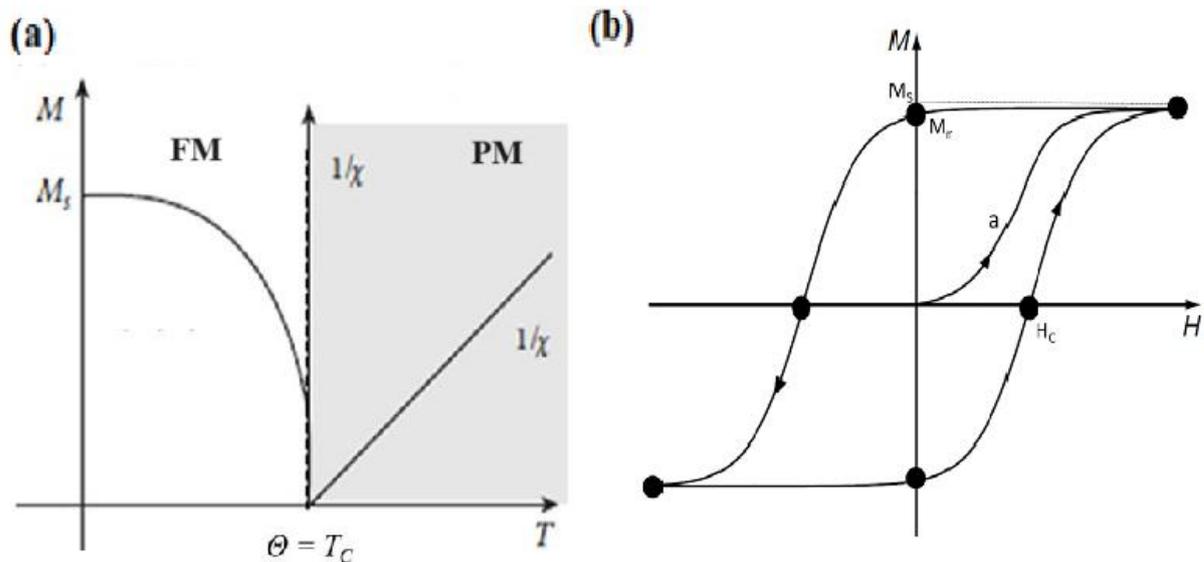


Figura 2.2: (a) Representação da variação da magnetização e do inverso da susceptibilidade ( $1/\chi$ ) em função da temperatura. (b) Representação de uma curva de histerese característica de um material FM. Figura adaptada das ref. [45] e [42] respectivamente.

### 2.1.3 ANTIFERROMAGNETISMO

O antiferromagnetismo (AFM) representa um estado magnético ordenado que surge devido as de interações entre momentos magnéticos. Nesse fenômeno, a interação magnética induz uma ordem, onde os momentos magnéticos são alinhados antiparalelamente abaixo de uma temperatura crítica denominada temperatura de Néel ( $T_N$ ). Louis Néel explicou que, em materiais antiferromagnéticos, o campo molecular favorece o alinhamento antiparalelo dos momentos magnéticos de íons semelhantes e adjacentes.

A Figura 2.3 ilustra duas sub-redes interpenetrantes, A e B, compostas por íons magnéticos idênticos. Os momentos magnéticos em cada sub-rede são magnetizados espontaneamente, devido ao campo molecular da sub-rede oposta, de forma antiparalela e na ausência de um campo externo, resultando em uma magnetização líquida nula [44]. Para materiais AFM, o valor de  $\theta$  é negativo, indicando a presença de um campo molecular negativo. No sistema de sub-redes ilustrado na Figura 2.3, onde a interação dominante é entre os vizinhos mais próximos AB, o campo molecular  $H_{mA}$  atuando na sub-rede A é proporcional e oposto à magnetização da sub-rede B. Similarmente, o campo molecular  $H_{mB}$  atuando na sub-rede B é proporcional e contrário à magnetização da sub-rede A.

Assim, o campo molecular da sub-rede A e da sub-rede B pode ser descrito pelas equações 2.17 e 2.18, respectivamente, onde  $M_A$  e  $M_B$  são as magnetizações da sub-rede A e da sub-rede B e  $\gamma$  é a constante de campo molecular:

$$H_{mA} = -\gamma M_B \quad (2.17)$$

$$H_{mB} = -\gamma M_A \quad (2.18)$$

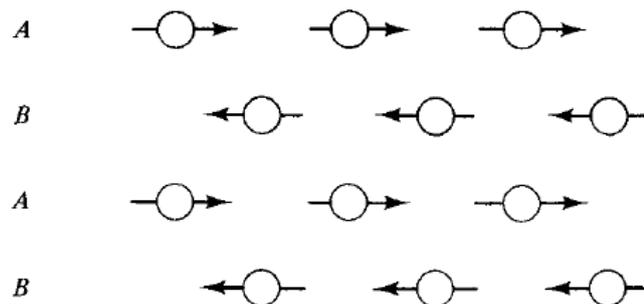


Figura 2.3: Representação dos momentos magnéticos de um material antiferromagnético com sub-redes interpenetrantes A e B de íons magnéticos idênticos. Figura extraída da referência [42].

Dessa forma, o material pode ser visto como duas ou mais sub-redes magnéticas interpenetrantes e pode ser organizado de algumas maneiras, originando diferentes formas de antiferromagnetismo. Esses arranjos possíveis dos momentos magnéticos são influenciados pela estrutura cristalina na qual os íons magnéticos estão inseridos. A Figura 2.4 ilustra alguns exemplos desses arranjos em um material antiferromagnético com estrutura cúbica simples. Outro caso é AFM *canting*, ocorre quando o acoplamento dos momentos magnéticos não está exatamente antiparalelo, ou seja, formam um ângulo diferente de zero originando uma magnetização não nula [48], ocasionando o surgimento de uma magnetização, que é denominada ferromagnética fraca e pode ser notada em medidas de magnetização em função do campo, pois apresenta um pequeno laço de histerese na região de baixo campo [48].

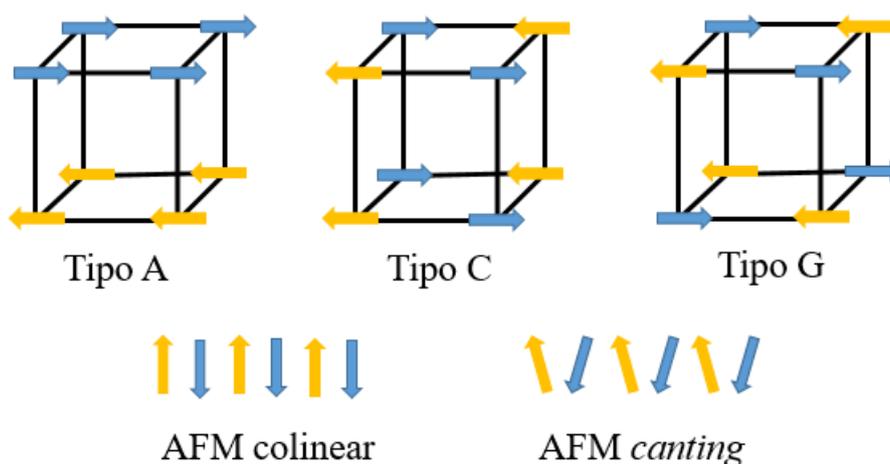


Figura 2.4: Tipos de antiferromagnetismo A, C, G e *canting*. Figura extraída da referência [48].

Materiais antiferromagnéticos apresentam uma susceptibilidade pequena e positiva e exibe um comportamento único como podemos ver na Figura 2.5. À medida que a temperatura aumenta, a susceptibilidade cresce, atingindo seu valor máximo em  $T_N$ . No entanto, acima dessa temperatura, a susceptibilidade segue a lei de Curie-Weiss, indicando que a energia térmica do sistema supera a energia de troca responsável pelo alinhamento dos momentos magnéticos. Nesse regime, o inverso da susceptibilidade mostra um comportamento semelhante ao de materiais ferromagnéticos, embora a extrapolação da curva mostre um valor negativo de  $\theta$  [39,42].

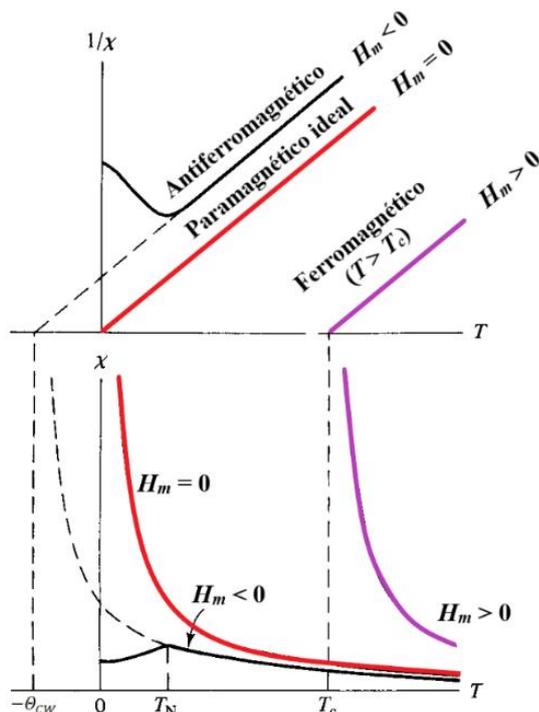


Figura 2.5: Representação da susceptibilidade magnética ( $\chi$ ) em função da temperatura de um material paramagnético ideal, ferromagnético e antiferromagnético e suas respectivas inversas ( $1/\chi$ ). Figura adaptada da referência [42].

#### 2.1.4 INTERAÇÃO DE TROCA

Para explicarmos as propriedades magnéticas da matéria, especialmente dos óxidos de metais de transição, não podemos considerar somente a interação dipolar como uma abordagem para compreender o magnetismo em sólidos, pois as energias associadas a essa interação não são suficientes para explicar os ordenamentos magnéticos de longo alcance. Dessa forma, a interação de troca surge como o principal mecanismo responsável pelo ordenamento magnético. A interação de troca é derivada de um termo quântico relacionado às interações eletrostáticas entre os elétrons dos íons adjacentes e é fundamentada no princípio de exclusão de Pauli. As interações de troca mais comuns incluem a troca direta e indireta [39].

Essa interação origina-se de forças eletrostáticas e é fundamentada no princípio de exclusão de Pauli, surge devido à indistinguibilidade dos elétrons. Para ilustrar este conceito, considere um modelo simplificado com dois elétrons indistinguíveis, cujas coordenadas espaciais são  $r_1$  e  $r_2$ , situados nos estados  $\psi_a(r_1)$  e  $\psi_b(r_1)$ , respectivamente. Quando as coordenadas quânticas desses elétrons são trocadas, ocorre uma variação de energia entre os estados singlete e tripleto. No estado singlete, a função de onda dos elétrons é espacialmente

simétrica com um componente de *spin* antissimétrico ( $S = 0$ ), enquanto no estado tripleto, a função de onda é espacialmente antissimétrica com um componente de *spin* simétrico ( $S = 1$ ). A energia associada a essa troca, conhecida como integral de troca, é matematicamente representada na equação 2.19 [41,42].

$$J = \frac{E_S - E_T}{2} = \int \psi_a^*(\vec{r}_1)\psi_b^*(\vec{r}_2)\hat{\mathcal{H}}\psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.19)$$

Onde  $E_S$  e  $E_T$  correspondem as energias dos estados singletos e tripletos, respectivamente. O termo  $\hat{\mathcal{H}}$  é conhecido como equação de Heisenberg e dado pela equação 2.20. onde  $J_{ij}$  é a integral de troca e  $S_i$  é o momento magnético do íon localizado no sítio  $i$  enquanto  $S_j$  é o momento magnético do íon localizado no sítio  $j$ .

Quando  $J > 0$ , o estado tripleto é favorecido energeticamente ( $E_S > E_T$ ), acarretando um acoplamento ferromagnético. No entanto, quando  $J < 0$ , o estado singlete é favorecido ( $E_S < E_T$ ), acarretando um acoplamento antiferromagnético [39-42].

$$\hat{\mathcal{H}} = -2 \sum_{i>j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.20)$$

A interação de troca entre átomos vizinhos pode ocorrer de maneira direta ou indireta, na maioria dos materiais é de forma indireta, pois as interações são mediadas por íons intermediários ou elétrons de condução (metais), essas interações são dupla troca, supertroca e RKKY, sendo esta última relevante apenas para metais e não será discutida nesse trabalho [39].

A interação de dupla troca está presente em materiais que possuem íons magnéticos de mesma espécie, por exemplo as manganitas com valência mista. Neste caso, o acoplamento é facilitado por um elétron itinerante que se move entre esses íons [46].

Nos materiais analisados neste estudo, a interação de supertroca é a mais significativa. Diferente da dupla troca, a supertroca envolve uma interação indireta entre íons magnéticos não adjacentes, mediada por um íon não magnético intermediário. Isso é exemplificado na Figura 2.6, onde os orbitais  $d$  dos íons magnéticos são ligados pelos orbitais  $p$  do íon intermediário. As setas nos orbitais indicam os elétrons itinerantes, enquanto as setas externas representam os elétrons do subnível  $t_{2g}$ . No caso dos óxidos, o íon intermediário costuma ser o oxigênio.

Essa interação pode surgir com um estado antiferromagnético ou ferromagnético. Isso se deve a complexidade da interação de supertroca, que engloba tanto os orbitais dos íons

magnéticos quanto os orbitais do íon ligante não magnético, sua integral de troca é dada pela teoria de perturbação de segunda ordem. Esta integral é composta por dois termos energéticos distintos: um relacionado à energia cinética, favorecendo um estado fundamental antiferromagnético, e outro associado à energia potencial coulombiana entre os elétrons, promovendo um estado fundamental ferromagnético [39,44].

No entanto existem outras influências nessa interação tanto grau de hibridização, a ocupação dos orbitais  $d$  dos metais de transição e o ângulo de ligação entre os orbitais semipreenchidos. Assim, os possíveis resultados obtidos foram resumidos em um conjunto de regras empíricas, conhecidas como regras de Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA), as quais estabelecem que:

- I. As interações entre os orbitais  $d$  semipreenchidos que formam um ângulo de  $180^\circ$  são relativamente fortes e o acoplamento tende a ser antiferromagnético ( $J < 0$ );
- II. As interações entre os orbitais  $d$  semipreenchidos que formam um ângulo de  $90^\circ$  são relativamente fracas e o acoplamento tende a ser ferromagnético ( $J > 0$ );
- III. As interações entre orbitais  $d$  ocupados e vazios são relativamente fracas e o acoplamento tende a ser ferromagnético ( $J > 0$ ) [49–50].

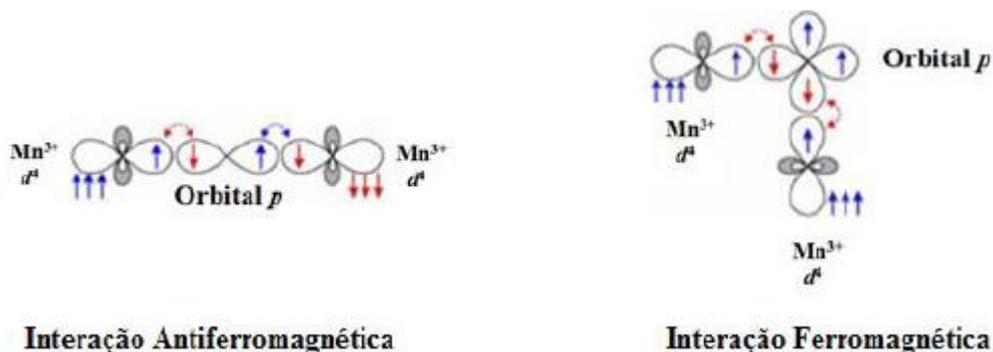


Figura 2.6: Esquema da dependência do ângulo de ligação e da ocupação para a interação de super-troca. Figura extraída da ref. [48].

Em sistemas de baixa simetria, onde os íons magnéticos estão conectados pela interação de super-troca, pode surgir um tipo peculiar de acoplamento de troca, conhecido como interação de troca Dzyaloshinsky-Moriya (DM). Nesses casos, a interação *spin*-órbita desempenha um papel semelhante ao do íon de oxigênio na super-troca, induzindo um estado excitado em um dos íons magnéticos.

A presença dessa interação entre os *spins*  $\vec{S}_i$  e  $\vec{S}_j$  introduz um termo antissimétrico no Hamiltoniano, conforme expresso na equação 2.21, onde  $\vec{D}_{ij}$  é o vetor axial de Dzyaloshinsky, cuja magnitude e direção são determinadas pela simetria do cristal [39,51].

Caso não haja um centro de inversão entre  $\vec{S}_i$  e  $\vec{S}_j$ , a interação DM tende a induzir uma inclinação (*canting*) nos *spins*, resultando em um alinhamento não estritamente colinear. Isso gera uma pequena componente ferromagnética nos *spins* inclinados, levando a um ferromagnetismo fraco, conforme ilustrado na Figura 2.7. Em contraste, se a estrutura cristalina apresenta um centro de inversão entre, o vetor será nulo, excluindo assim a interação DM e, consequentemente, a componente ferromagnética fraca. Esse fenômeno é responsável pelo surgimento de um momento ferromagnético fraco em alguns materiais antiferromagnéticos, como  $\text{MnF}_2$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , e nas ortocromitas de terras raras [44,52].

$$\hat{\mathcal{H}}_{DM} = \sum \vec{D}_{ij} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j) \quad (2.21)$$

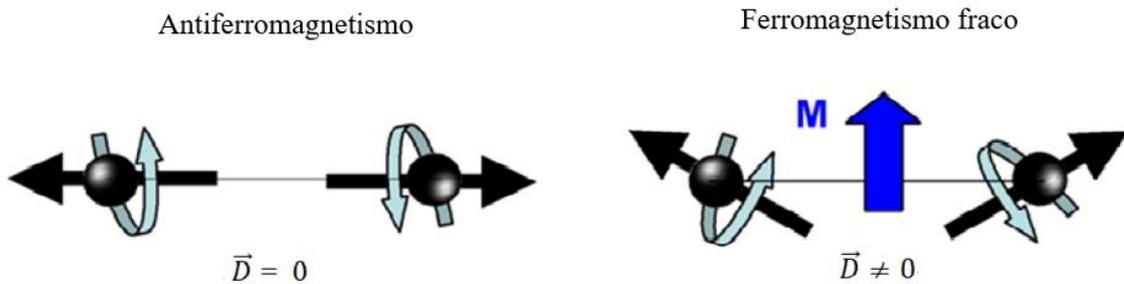


Figura 2.7: Representação da ausência ( $\vec{D} = 0$ ) e da presença ( $\vec{D} \neq 0$ ) da interação DM em um material antiferromagnético. Figura adaptada da ref. [53].

### 2.1.5 MAGNETISMO EM TERRAS RARAS E METAIS DE TRANSIÇÃO 3d

A categoria dos elementos conhecidos como terras raras inclui os lantanídeos (Ln), que compreendem os elementos da série do Lantânio  $Z = 58$  ao Lutécio  $Z = 71$  na tabela periódica. A configuração eletrônica destes elementos baseia-se no Xenônio (Xe) e, tipicamente, exibem estados de oxidação trivalentes (3+), e poucos casos e por circunstâncias específicas possam apresentar estados divalente (2+) e tetravalente (4+) [54,55].

Nos íons  $\text{Ln}^{3+}$ , há uma tendência de redução dos raios atômicos ao longo da série, do La ao Lu. Além disso, os lantanídeos adjacentes apresentam propriedades semelhantes, ainda que não idênticas. Devido à similaridade em suas estruturas eletrônicas, os elementos Escândio (Sc) e Ítrio (Y) também são classificados como terras raras. Estes elementos e o  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Lu}^{3+}$  possuem uma camada  $4f$  vazia, o que os torna não magnéticos dentro dessa família de elementos [39].

Com essas exceções, todos os outros íons trivalentes das terras raras possuem a camada  $4f$  parcialmente preenchida. Esta característica é crucial para a presença de ordens magnéticas em baixas temperaturas e para o comportamento paramagnético em altas temperaturas. A camada  $4f$ , sendo mais interna, experimenta uma forte atração do núcleo, resultando em um orbital que é pouco expandido espacialmente e bem localizado, além de estar parcialmente blindado pelas camadas  $5s^2$  e  $5p^6$ , conforme ilustrado na Figura 2.8 [39].

Essa blindagem parcial significa que a sobreposição direta dos orbitais  $4f$  é rara, o que faz com que o comportamento dos elétrons nesta camada se assemelhe ao dos elétrons de um íon livre. A blindagem reduz os efeitos do ambiente externo, mas não os elimina completamente.

A Equação 2.22 apresenta a Hamiltoniana para um íon de terra rara livre. O primeiro componente representa a energia cinética dos elétrons. O segundo componente descreve a energia potencial coulombiana, englobando as interações entre os elétrons e entre os elétrons e o núcleo. O terceiro componente aborda a interação *spin*-órbita.

$$H = \sum_k \frac{p_k^2}{2m} + \left( \sum_{j < k} \frac{e^2}{r_{jk}} - \sum_k \frac{Ze^2}{r_k} \right) + \frac{e^2}{2m_e c^2 R^3} \vec{L} \cdot \vec{S} + \dots \quad (2.22)$$

Para os íons  $4f$ , a interação *spin*-órbita predomina sobre a interação de campo elétrico cristalino (*Crystalline Electric Field* – CEF), ao contrário dos íons  $3d$ , onde a interação de campo cristalino pode ter um papel comparável ou até maior. Assim, para os íons  $4f$ , a interação de campo cristalino é geralmente tratada como uma pequena perturbação na Hamiltoniana.

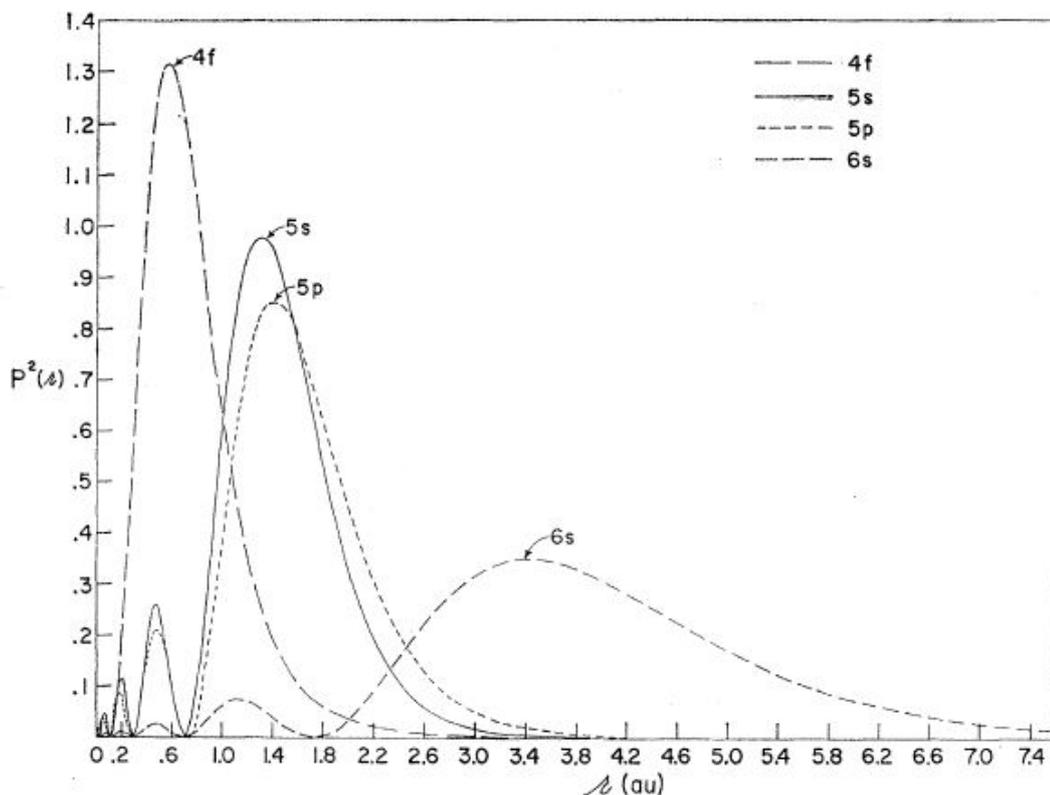


Figura 2.8: Densidade radial de carga para os elétrons  $4f$ ,  $5s$ ,  $5p$  e  $6s$  para o  $Gd^{3+}$ . Figura extraída da ref. [56].

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

- 1º) Os elétrons devem ocupar estados de modo a maximizar o valor do *spin* total  $S$ , respeitando o princípio de exclusão de Pauli;
- 2º) Os elétrons devem ocupar estados de modo a maximizar o valor do momento angular orbital total  $L$  de acordo com a primeira regra e respeitando o princípio de exclusão de Pauli;
- 3º) O momento angular total  $J$  deve assumir os valores  $J = |L - S|$  se menos da metade da camada eletrônica estiver ocupada e  $J = |L + S|$  se mais da metade da camada eletrônica estiver ocupada [46].

A Tabela 2.1 apresenta o estado fundamental dos íons trivalentes de terras raras, determinados pelas regras de Hund, junto com os termos espectroscópicos correspondentes. Para os elétrons na configuração  $4f$ , o  $J$  é um bom número quântico, devido à intensa interação *spin*-órbita. Conforme ilustrado na Tabela 2.1, os valores experimentais do momento magnético efetivo ( $\mu_{eff}^{exp}$ ) geralmente concordam com os valores previstos pela equação 2.13 [39]. Em contraste, os íons de metais de transição  $3d$  exibem um comportamento significativamente diferente.

Tabela 2.1: Estado fundamental dos íons de terras raras trivalentes, os seus respectivos raios iônicos, termos espectroscópicos, o fator de Landé e o momento magnético efetivo teórico e experimental em unidades do magnéton de Bohr ( $\mu_B$ ) [39,57].

Íon	$r$ (Å)	$4f^n$	$S$	$L$	$J$	$^{2S+1}X_J$	$g_j$	$\mu_{eff}$	$\mu_{eff}^{exp}$
Ce <sup>3+</sup>	1,283	$4f^1$	1/2	3	5/2	$^2F_{5/2}$	6/7	2,54	2,5
Pr <sup>3+</sup>	1,266	$4f^2$	1	5	4	$^3H_4$	4/5	3,58	3,5
Nd <sup>3+</sup>	1,249	$4f^3$	3/2	6	9/2	$^4I_{9/2}$	8/11	3,62	3,4
Pm <sup>3+</sup>	1,233	$4f^4$	2	6	4	$^5I_4$	2/5	2,68	-
Sm <sup>3+</sup>	1,219	$4f^5$	5/2	5	2/7	$^6H_{5/2}$	2/7	0,85	1,7
Eu <sup>3+</sup>	1,206	$4f^6$	3	3	0	$^7F_0$	0	0	3,4
Gd <sup>3+</sup>	1,193	$4f^7$	7/2	0	7/2	$^8S_{7/2}$	2	7,94	8,9
Tb <sup>3+</sup>	1,180	$4f^8$	3	3	6	$^7F_6$	3/2	9,72	9,8
Dy <sup>3+</sup>	1,167	$4f^9$	5/2	5	15/2	$^6H_{5/2}$	4/3	10,65	10,6
Ho <sup>3+</sup>	1,155	$4f^{10}$	2	6	8	$^5I_8$	5/4	10,61	10,4
Er <sup>3+</sup>	1,144	$4f^{11}$	3/2	6	15/2	$^4I_{15/2}$	6/5	9,58	9,5
Tm <sup>3+</sup>	1,134	$4f^{12}$	1	5	6	$^3H_6$	7/6	7,56	7,6
Yb <sup>3+</sup>	1,125	$4f^{13}$	1/2	3	7/2	$^2F_{7/2}$	8/7	4,53	4,5

A série  $3d$  dos metais de transição, abrange os elementos da tabela periódica desde o titânio  $Z = 22$  até o zinco  $Z = 30$ . Estes metais de transição demonstram uma ampla variedade de estados de oxidação, mas os mais estáveis são os estados divalente e trivalente [58].

O magnetismo observado nos íons desta família de metais de transição é atribuído aos elétrons desemparelhados na camada  $3d$ . Devido à sua localização como uma das camadas mais externas. Esta camada é sensível ao ambiente cristalino do íon e assim sofre influência do CEF. Nos íons  $3d$ , a interação do CEF supera a interação *spin*-órbita em termos de magnitude, resultando em uma supressão do momento angular orbital.

Esse efeito é evidenciado na Tabela 2.2, os valores calculados para o momento magnético efetivo pela equação 2.13 geralmente não concordam com os dados experimentais. Isso ocorre porque nos íons  $3d$ , a interação do CEF é substancialmente mais forte que a interação *spin*-órbita.

Portanto, para os íons de metais de transição  $3d$ , é necessário calcular o momento magnético efetivo considerando apenas a contribuição do *spin*, ou seja,  $L = 0$  (resultando em  $J = S$  e  $g_J = 2$ ), conforme sugerido pelos resultados experimentais [39,58].

Tabela 2.2: Estado fundamental dos íons de metais de transição, os seus respectivos termos espectroscópicos e o momento magnético efetivo experimental e calculados por  $\mu_{eff} = g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)}$  e  $\mu_{eff}^* = 2\mu_B \sqrt{S(S+1)}$  em unidades do magnéton de Bohr ( $\mu_B$ ) [39].

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

A influência do CEF nos íons  $4f$  é menos significativo em comparação com os íons  $3d$ , devido à parcial blindagem da camada  $4f$  pelos orbitais  $5s^2$  e  $5p^6$ . Contudo, sua influência não deve ser subestimada. O CEF age como um potencial perturbativo, provocando a quebra da degenerescência dos múltiplos energéticos do estado fundamental, afetando os respectivos estados magnéticos.

## 2.2 EXCHANGE BIAS

Uma característica que aparece no sistema analisado neste estudo é o fenômeno de *exchange bias* (EB). De modo resumido, esse fenômeno ocorre devido ao acoplamento de troca na interface entre um material FM e um material AFM.

Este efeito foi observado pela primeira vez por Meiklejohn e Bean em 1956 em nanopartículas de Co-CoO com estrutura *core-shell*. Durante seus experimentos, eles

descobriram que, ao resfriar a amostra até o estado AFM na presença de um campo magnético saturante, ocorria um deslocamento horizontal no ciclo de histerese e um aumento na coercividade, como ilustrado na Figura 2.9 [2,59]. O deslocamento horizontal no ciclo de histerese, especificamente no campo coercivo ( $H_C$ ), é denominado campo de *exchange bias* ( $H_{EB}$ ).

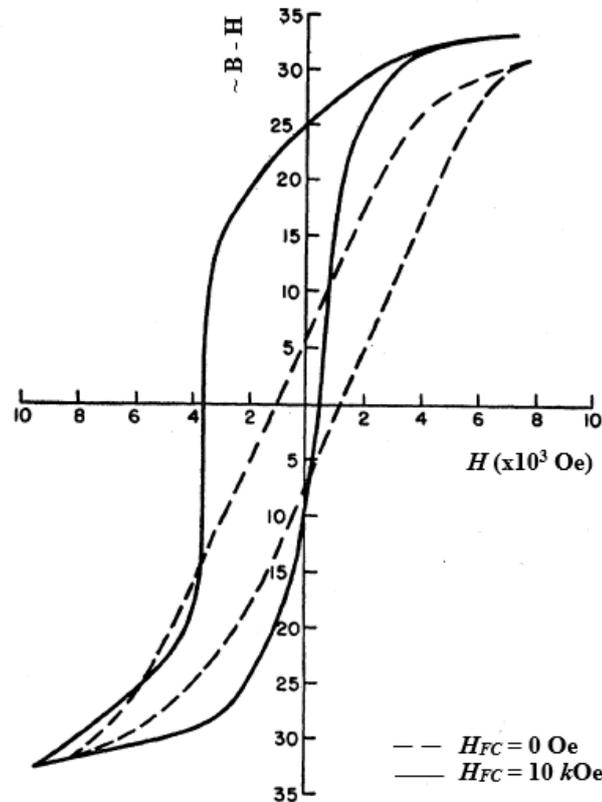


Figura 2.9: Medidas de magnetização em função do campo em  $T = 77$  K realizadas na amostra de Co revestida com CoO na qual foi observado o efeito de EB. A linha sólida representa a medida com campo de resfriamento enquanto a linha contínua a medida sem campo de resfriamento de 10 kOe. Figura adaptada da ref. [59].

Para analisar de forma quantitativa esses campos ( $H_{EB}$  e  $H_C$ ), são estudadas as curvas de  $M$  vs  $H$ , usando as equações 2.23 e 2.24 para calcular os valores desses campos, em que  $H_{C1}$  e  $H_{C2}$  são os campos coercivos do lado esquerdo e direito da curva de histerese analisada. Na Figura 2.10 é mostrado uma representação de como identificar esses campos numa curva de histerese [60].

$$H_{EB} = \frac{(H_{C1} + H_{C2})}{2} \quad (2.23)$$

$$H_C = \frac{|H_{C1} - H_{C2}|}{2} \quad (2.24)$$

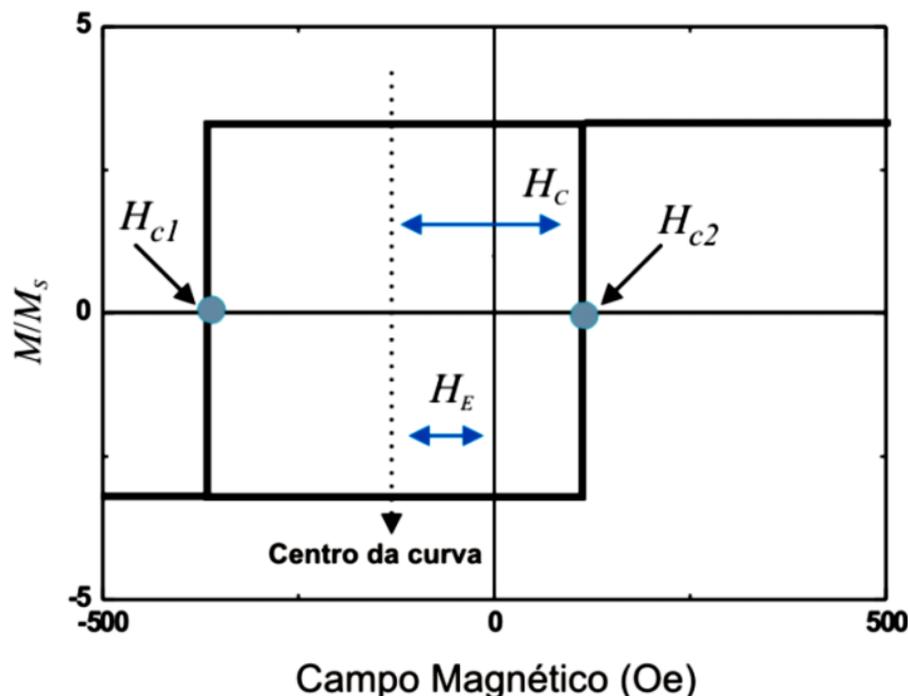


Figura 2.10: Representação da identificação dos pontos  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$ , para calcular os campos  $H_{EB}$  e  $H_C$  numa curva de histerese. Figura extraída da ref. [60].

O EB pode manifestar-se como negativo, onde a curva de histerese magnética é deslocada no sentido oposto ao campo de resfriamento, ou como positivo, onde o deslocamento é no mesmo sentido. Recentemente, foi relatado um efeito de *exchange bias* espontâneo (*Spontaneous Exchange Bias*- SEB) [61], onde o deslocamento da curva de histerese ocorre mesmo na ausência de um campo magnético de resfriamento. O SEB está associado à coexistência de uma fase *spin glass* com outras fases magnéticas. Além do deslocamento da curva de histerese, outras características como aumento da coercividade e efeito de treinamento também indicam a presença de EB [62].

O efeito EB tem atraído significativa atenção devido ao seu aspecto fundamental intrigante quanto ao seu potencial para aplicações tecnológicas, como em válvulas de *spins*, cabeçotes de leitura magnética e sensores de memórias magnetoresistivas. Esse fenômeno tem sido observado em diversos sistemas magnéticos, incluindo filmes finos, nanoestruturas e nanopartículas com interfaces ferromagnéticas e antiferromagnéticas/ferrimagnéticas [63,64].

Os filmes finos de bicamadas FM-AFM têm sido os mais estudados. Neles as principais influências na intensidade do  $H_{EB}$  é fatores como espessura das camadas, configuração dos *spins* na interface e rugosidade interfacial. Diversos modelos teóricos foram desenvolvidos para descrever os mecanismos do EB, considerando desde o acoplamento de troca interfacial até a formação de domínios na camada AFM e *spins* AFM não compensados na interface.

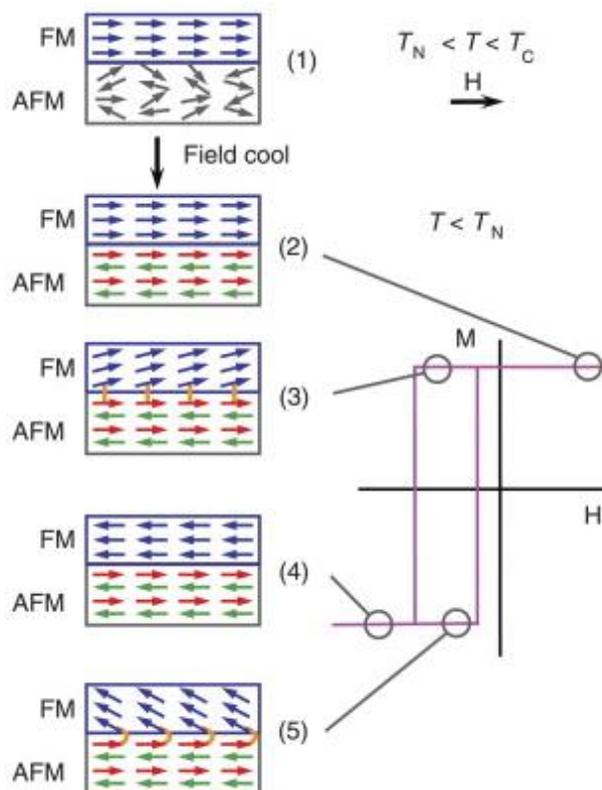


Figura 2.11: Representação do efeito de Exchange bias nas interfaces das camadas FM e AFM. Figura extraída da ref. [63].

A figura 2.11 mostra a representação da interação entre interfaces FM e AFM que é usada na maioria dos modelos teóricos para explicar esse efeito nesses materiais, para isso exigem duas condições: I - os materiais FM e AFM sejam separados espacialmente, permitindo a presença de *spins* não compensados na interface. II - A  $T_C$  da fase FM seja maior que a  $T_N$  da fase AFM. Isso permite que a ordem magnética da fase FM influencie a estrutura da fase AFM quando o sistema é resfriado abaixo de  $T_N$  na presença de um campo magnético. Abaixo dessa temperatura, a fase AFM induz uma orientação preferencial na fase FM, resultando no  $H_{EB}$  [64-68].

O fenômeno EB também tem sido observado em materiais de fase única, onde é atribuído à interação de troca global entre sub-redes magnéticas. Exemplos de materiais que aparecem esse fenômeno é o composto  $YbFe_2O_4$ , onde uma interação de troca entre os íons  $Yb^{3+}$  e  $Fe^{3+}$  induz um EB significativo [69], e o composto  $NdCr_{1-x}Fe_xO_3$ , onde a anisotropia de troca entre os momentos magnéticos *canted* dos íons  $Cr^{3+}$  com  $Nd^{3+}/Fe^{3+}$  contribui para o EB, semelhante ao  $YCr_{0,5}Fe_{0,5}O_3$ , na qual essa competição entre interação Dzyaloshinsky-Moriya e a anisotropia single-íon é responsável pelo efeito de EB [70]. Apesar dos avanços, os mecanismos microscópicos do EB em materiais de fase única ainda não são completamente compreendidos.

### 3 DETALHES EXPERIMENTAIS: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

Neste capítulo, são detalhados os procedimentos e técnicas experimentais aplicados na síntese e caracterização das amostras investigadas neste estudo.

#### 3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Neste estudo, foram sintetizados compostos do sistema  $\text{Nd}_{1-x}\text{Tb}_x\text{CrO}_3$  (com  $0 \leq x \leq 1$ ) através do método químico de co-precipitação. Este método consiste na dissolução de sais metálicos em um meio aquoso, seguida pela formação de um precipitado através da adição de uma solução hidrolisante. A co-precipitação é amplamente utilizada para a síntese de óxidos devido à sua simplicidade, baixo custo e alta reprodutibilidade. As reações químicas ocorrem a temperaturas e tempos relativamente baixos, produzindo precursores altamente homogêneos [71-72].

Para a preparação das amostras foram utilizados reagentes descritos na Tabela 3.1, adquiridos da Sigma-Aldrich.

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

Sais de partida	Fórmula química
Nitrato de neodímio (III) hexahidratado (99,9%)	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Nitrato de Tércio (III) pentahidratado (99,9%)	$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Nitrato de cromo (III) nonahidratado (99,9%)	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Durante o processo de síntese das amostras, quantidades estequiométricas dos sais de partida foram dissolvidas em 20 mL de água destilada à temperatura ambiente, mantendo a solução em agitação constante por aproximadamente 20 minutos para garantir a homogeneização. Para a obtenção do precipitado, foi adicionada lentamente uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) com concentração de 1,25 mol/L em intervalos de 5 minutos, até que a solução atingisse o pH 13. O precipitado formado foi separado por centrifugação a 3000 r.p.m. durante 10 minutos e lavado quatro vezes com água destilada para eliminar os sais indesejados. Após esta etapa o precipitado é seco em estufa a 50°C por três dias. Após a secagem, o precipitado foi macerado e homogeneizado em um almofariz de ágata. O pó resultante, precursor, foi submetido a um tratamento térmico a 1000°C por 6 horas para a obtenção da fase perovskita.

A Figura 3.1 ilustra o fluxograma com a sequência das etapas realizadas para a obtenção das amostras estudadas.

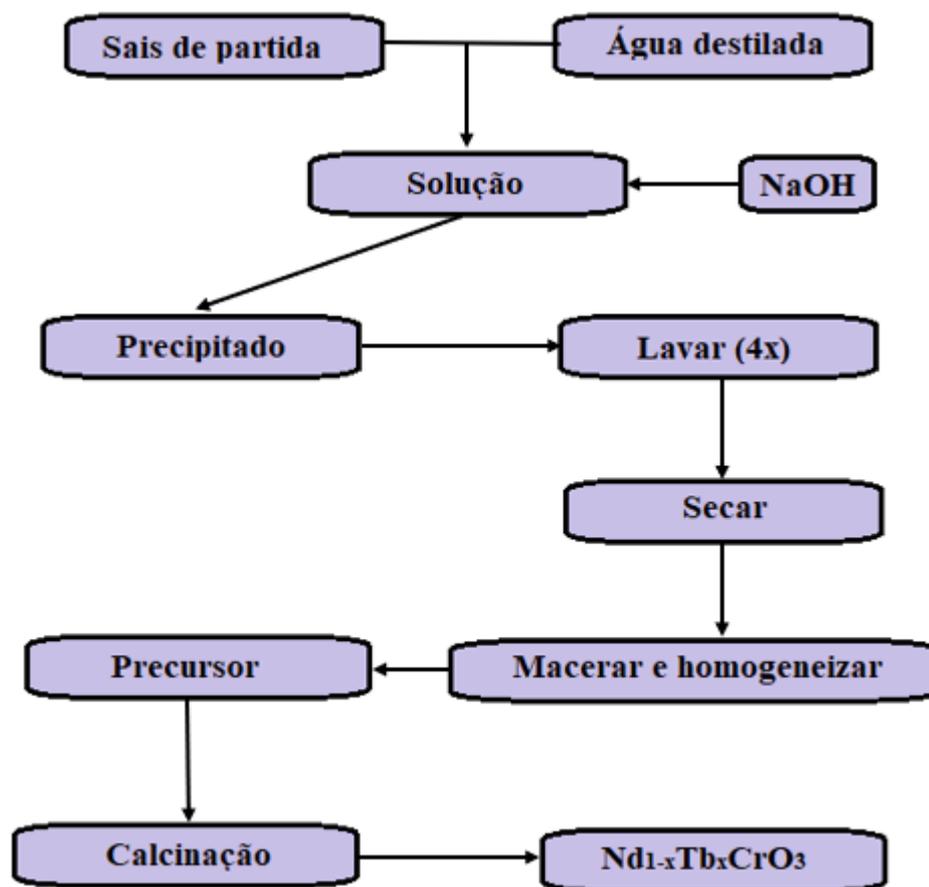


Figura 3.1: Fluxograma do processo de síntese para obtenção das amostras por meio do método de co-precipitação.

## 3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

### 3.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de raios X é um fenômeno resultante da interferência das ondas eletromagnéticas, tornando-se uma ferramenta fundamental na caracterização de estruturas cristalinas devido à organização regular dos átomos nos cristais, que possuem espaçamento da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios X [74].

Os sólidos são categorizados em materiais cristalinos e amorfos. Nos materiais cristalinos, os átomos se organizam em uma rede tridimensional de células unitárias empilhadas de forma ordenada, apresentando uniformidade e extensão periódica. Por outro lado, os sólidos amorfos, por exemplo, o plástico e o vidro, não possuem essa organização cristalina extensa. A

célula unitária, representa a menor repetição da estrutura cristalina, é caracterizada por seis parâmetros de rede:  $a$ ,  $b$  e  $c$  (comprimentos dos três eixos) e os ângulos interaxiais  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ . Os arranjos dos átomos nos cristais podem ser encontrados em sete formas cristalinas distintas: cúbica, tetragonal, ortorrômbica, romboédrico (trigonal), hexagonal, monoclínica e triclínica. Os três elementos que definem uma estrutura cristalina são o grupo espacial (a partir do qual derivam-se o sistema cristalino, a classe do cristal e os elementos de simetria), as dimensões da célula unitária e as coordenadas atômicas [75,76].

A regularidade na disposição dos átomos em uma estrutura cristalina conduz à formação de planos atômicos, que são conjuntos de planos que cortam os pontos da rede cristalina. A distância entre planos adjacentes é denominada distância interplanar. Para descrever esses planos cristalinos, são empregados os índices de Miller, que representam no espaço recíproco o inverso dos valores em que o plano intercepta os eixos no espaço real. O espaçamento entre esses planos são os responsáveis pela difração de raios X [77,78]. A Figura 3.2.c ilustra os planos cristalinos (100) e (110) para um sistema cúbico.

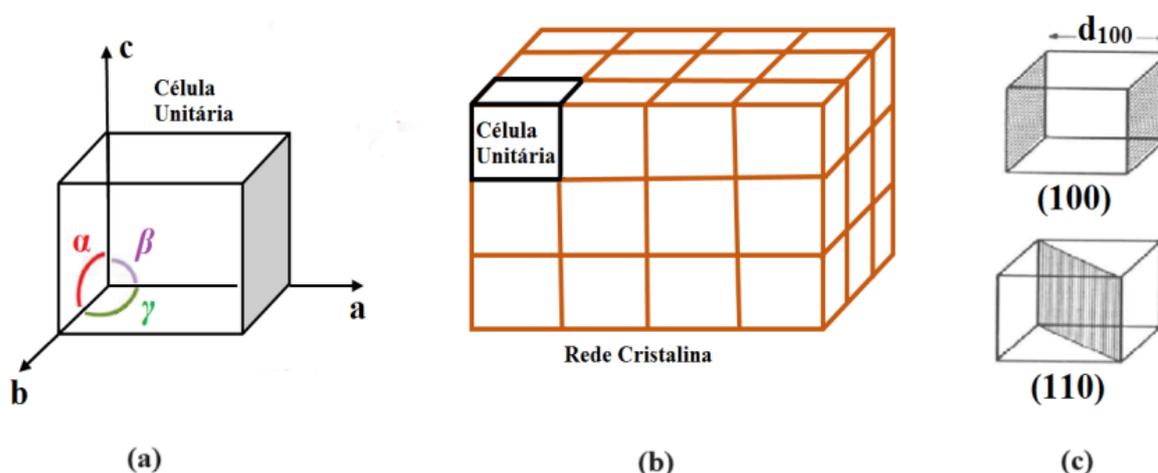


Figura 3.2: Representação da (a) célula unitária, (b) rede cristalina e (c) de planos cristalográficos. Figura adaptada da ref. [78].

A técnica de difração de raios X, inicialmente proposta em 1912 por Von Laüie, consiste na incidência de um feixe de raios X através do cristal. A organização dos átomos no cristal comporta-se como uma rede de difração tridimensional: quando atingidos, os átomos dispersam as ondas em várias direções. Se as ondas refletidas conservarem a energia e a fase da onda incidente, ocorrerá o fenômeno de interferência construtiva [74,76].

Para descrever melhor o fenômeno de interferência nos cristais, William Lawrence Bragg desenvolveu uma relação matemática que demonstra o resultado da difração de raios X. Ele deduziu que um feixe incidente ao plano de difração produz sempre um feixe difratado

coplanar, onde o ângulo entre o feixe difratado e o transmitido é sempre o dobro do ângulo incidente normal à superfície [74,76].

A Figura 3.3 exibe a ilustração desse efeito. Considerando que a soma da diferença de caminhos  $\overline{12}$  e  $\overline{23}$  resultará em uma interferência construtiva quando essa soma é igual a um número inteiro de comprimento de onda, assim temos a seguinte relação:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (3.1)$$

Essa equação passou a ser conhecida como lei de Bragg, em que  $n$  é um inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $d_{hkl}$  é a distância interplanar referente ao plano  $(hkl)$  e  $\theta$  é o ângulo de incidência em relação ao plano considerado [74].

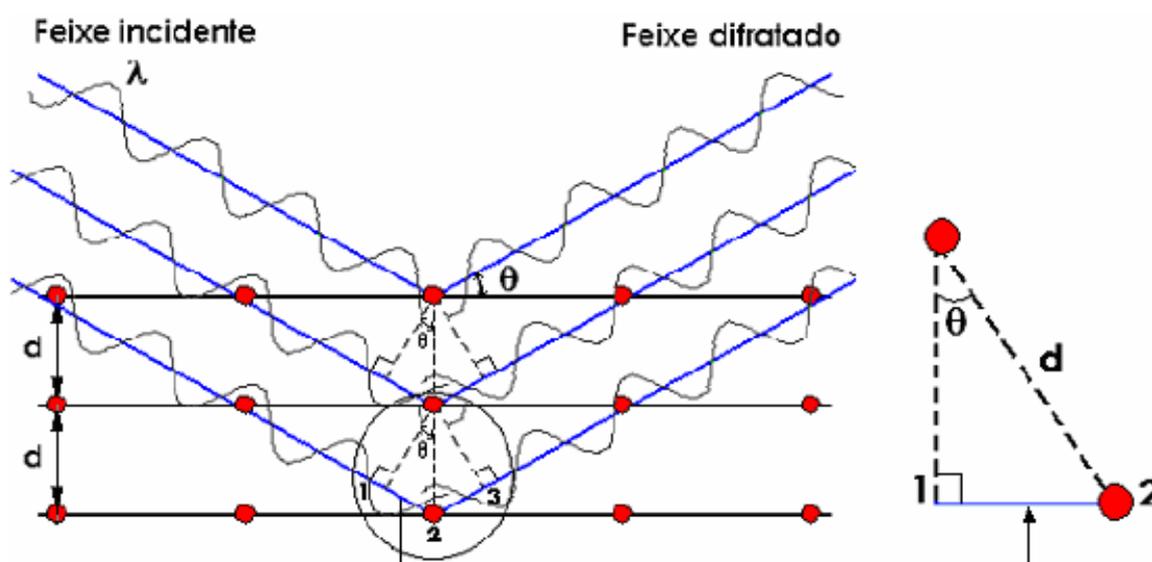


Figura 3.3: Representação de Bragg para a difração de raios X. Figura extraída da ref. [79].

As características estruturais das amostras foram analisadas utilizando a técnica de difração de raios X (DRX) para policristais, também conhecida como difratometria de pó, em combinação com o método de refinamento Rietveld (discutido na seção 3.2.1.1). As medições de DRX foram realizadas em um difratômetro Panalytical Empyrean, configurado com geometria Bragg-Brentano e fontes de radiação  $K_{\alpha_1}$  e  $K_{\alpha_2}$  de cobre (1,54056 Å e 1,544339 Å, respectivamente), no Laboratório de Preparação de Materiais e Magnetismo da Universidade Federal de Sergipe, localizado no campus Prof. Alberto de Carvalho em Itabaiana - SE. Todas as medições foram efetuadas à temperatura ambiente, no intervalo angular  $2\theta$  de 20 - 80°, com passo de 0,013°. Para o processo de identificação das fases cristalinas, foi utilizado o software *X'Pert HighScore* versão 1.0, no qual foi realizada uma comparação do padrão experimental com um padrão pertencente ao banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

O difratômetro utiliza um tubo de raios X selado a vácuo, composto por um cátodo de tungstênio e um ânodo de cobre. Raios X são gerados quando elétrons de alta energia, emitidos termionicamente pelo filamento de tungstênio (cátodo), são acelerados em direção ao ânodo de cobre por uma diferença de potencial de 40 kV. Quando esses elétrons colidem com os átomos do ânodo, eles geram fótons de raios X com uma variedade de comprimentos de onda (radiação de freamento ou radiação de Bremsstrahlung), cuja energia corresponde à diferença de energia dos elétrons antes e depois da colisão. Alguns dos elétrons incidentes também têm energia cinética suficiente para ejetar elétrons das camadas internas dos átomos do ânodo, criando estados excitados. A transição de elétrons de camadas externas para preencher essas vacâncias resulta na emissão de fótons de raios X com energias específicas  $K_\alpha$  e  $K_\beta$  (espectro discreto de raios X) característicos do material do ânodo [76].

### 3.2.1.1 REFINAMENTO RIETVELD

O método de Rietveld visa gerar um padrão de difração teórico a partir das informações iniciais fornecidas pelo padrão de Difração de Raios X experimental. Dados como grupo espacial, posições atômicas, altura, largura e posições dos picos de difração são utilizados como ponto de partida para a obtenção do padrão calculado, de forma que os perfis teóricos dos picos se aproximem o máximo possível do padrão experimental obtido [80,81].

Para realizar esse ajuste, são empregados programas computacionais como DBWS, FullProf e GSAS. Esses softwares refinam parâmetros estruturais (parâmetros de rede, posições atômicas, fator de escala, coeficientes térmicos isotrópicos), parâmetros do perfil das reflexões, parâmetros de assimetria, orientação preferencial, entre outros.

O método fundamenta-se no mecanismo matemático de minimização por mínimos quadrados residuais, visando minimizar a função  $S_y$ , que corresponde à soma, sobre todos os pontos do padrão de difração, das diferenças entre as intensidades observadas e calculadas [80-83].

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

onde  $y_{i(obs)}$  e  $y_{i(calc)}$  são a intensidades observada e calculada no  $i$ -ésimo ponto, respectivamente, e  $w_i$  é o peso ou desvio de cada ponto medido, dado por  $w_i = 1/y_{i(obs)}$ .

A intensidade calculada em cada ponto ( $y_{i(calc)}$ ) é determinada pelo somatório das contribuições de todas as reflexões de Bragg dos vizinhos mais próximos e da radiação de fundo (background) como mostrado na equação 3.3:

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

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

O fator de estrutura (equação 3.4) está relacionado com a estrutura cristalina (composição atômica, posições atômicas  $x, y$  e  $z$  e índices de Miller  $h, k$  e  $l$ ) do material e é o fator predominante na intensidade do pico.

$$F_k = \sum_j N_j f_j \exp [2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)]. \exp [-M_j] \quad (3.4)$$

Onde  $N_j$  é o fator de multiplicidade de ocupação no sítio,  $f_j$  é o fator de espalhamento atômico que descreve a interação da onda incidente com um determinado átomo como uma função de  $\sin\theta / \lambda$  e  $M_j$  é um fator associado aos efeitos térmicos [84-87].

A função perfil pode ser representada por funções de Gauss, Lorentz ou Pseudo-Voigt, entre outras, dentre elas a última foi a usada em nossas análises. Esta função é descrita na equação 3.5, trata-se do resultado de uma combinação entre a função gaussiana (equação 3.6) e a lorentziana (equação 3.7), onde  $\eta = NA + NB*(2\theta)$  com  $NA$  e  $NB$  sendo parâmetros refináveis.

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (3.5)$$

$$G = \frac{C_0^{1/2}}{\beta_k \pi^{1/2}} \exp \left[ -C_0 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{\beta_k^2} \right] \quad (3.6)$$

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

Nas equações 3.6 e 3.7, temos a presença de um termo muito importante na análise do tamanho do cristalito, trata-se do  $\beta_k$ , ele corresponde a largura à meia altura dos picos de difração (FWHM) e os restantes dos termos  $C_0 = 4 \ln 2$  e  $C_1 = 4$  são constantes de normalização. A largura dos picos varia com  $2\theta$  devido as condições experimentais (fonte de radiação e alinhamento do equipamento), bem como devido as características físicas das amostras. O alargamento dos picos é descrito pela equação 3.8, onde  $U$ ,  $V$  e  $W$  são parâmetros refináveis.

$$\beta_k^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (3.8)$$

A qualidade do refinamento pode ser monitorada ao final de cada ciclo utilizando vários índices, conhecidos como fatores de confiança. Um desses índices é o fator R de Bragg ( $R_B$ ), apresentado na equação 3.9, que considera a intensidade integrada observada e calculada dos picos de difração. Outro fator relevante é o fator R ponderado ( $R_{wp}$ ), definido pela equação 3.10. Este índice é amplamente utilizado para avaliar a convergência do refinamento durante os ciclos, devendo diminuir e estabilizar quando o valor mínimo é atingido.

Um fator amplamente utilizado para avaliar a qualidade do ajuste é o "Goodness-of-fit" ( $S$ ). Este fator é calculado como a razão entre  $R_{wp}$  e  $R_{exp}$ , sendo  $R_{exp}$  o valor esperado estatisticamente, descrito na equação 3.11. Nesta equação,  $N$  representa o número de pontos utilizados no refinamento e  $P$  é o número de parâmetros ajustados. O valor de  $S$  deve idealmente ser próximo de 1 ao final do processo de refinamento [80,85].

$$R_B = \frac{\sum_i |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum_i y_i("obs")} \quad (3.9)$$

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

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

$$S_{Gof} = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{(N - P)^2}} \quad (3.12)$$

### 3.2.2 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO

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

As medidas de magnetização foram realizadas em dois magnetômetros comerciais da *Quantum Design*: O MPMS (*Magnetic Property Measurement System*) com sensor SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) pertence ao Laboratório do Grupo de Propriedades Ópticas e Magnéticas de Sólidos (GPOMS) - Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW) em colaboração com a pesquisadora Maria Helena Conceição e o PPMS (*Physical Property Measurement System*) pertence ao Laboratório Multiusuário de Magnetismo no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) com a colaboração do pesquisador Eduardo Bittar.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, são analisados e discutidos os resultados obtidos para todas as amostras de  $\text{Nd}_{1-x}\text{Tb}_x\text{CrO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) estudadas neste trabalho. Os resultados aqui apresentados mostrarão a influência da substituição parcial ou completa dos íons  $\text{Nd}^{3+}$  por  $\text{Tb}^{3+}$  nas características estruturais e magnéticas desse sistema, com foco nos mecanismos que podem explicar o efeito de *exchange bias*. As análises incluem resultados obtidos através de difração de raios X (DRX) aliadas ao refinamento Rietveld e medidas de magnetização em função da temperatura (MxT) e do campo magnético (MxH).

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MAGNÉTICA DO SISTEMA $\text{Nd}_{1-x}\text{Tb}_x\text{CrO}_3$

A estrutura cristalina dos materiais influencia diretamente nas propriedades magnéticas do material, sendo assim, um conhecimento preciso da estrutura cristalina é sempre essencial para uma melhor interpretação dos fenômenos magnéticos que os materiais podem apresentar.

A Figura 4.1.a apresenta os padrões de difração de raios X (DRX) experimentais (círculos em preto) e calculados (curva sólida em vermelho) utilizando o método de refinamento Rietveld para as amostras de  $\text{Nd}_{1-x}\text{Tb}_x\text{CrO}_3$  (com  $0 \leq x \leq 1$ ), sintetizadas pelo método de coprecipitação e calcinadas a 1000 °C por 6 horas. As linhas sólidas em verde indicam a diferença entre os padrões de DRX experimentais e calculados, enquanto as barras verticais apontam as posições dos picos de Bragg correspondentes à fase cristalina observada. Para melhor visualização, só foram considerados os picos mais intensos da posição de Bragg.

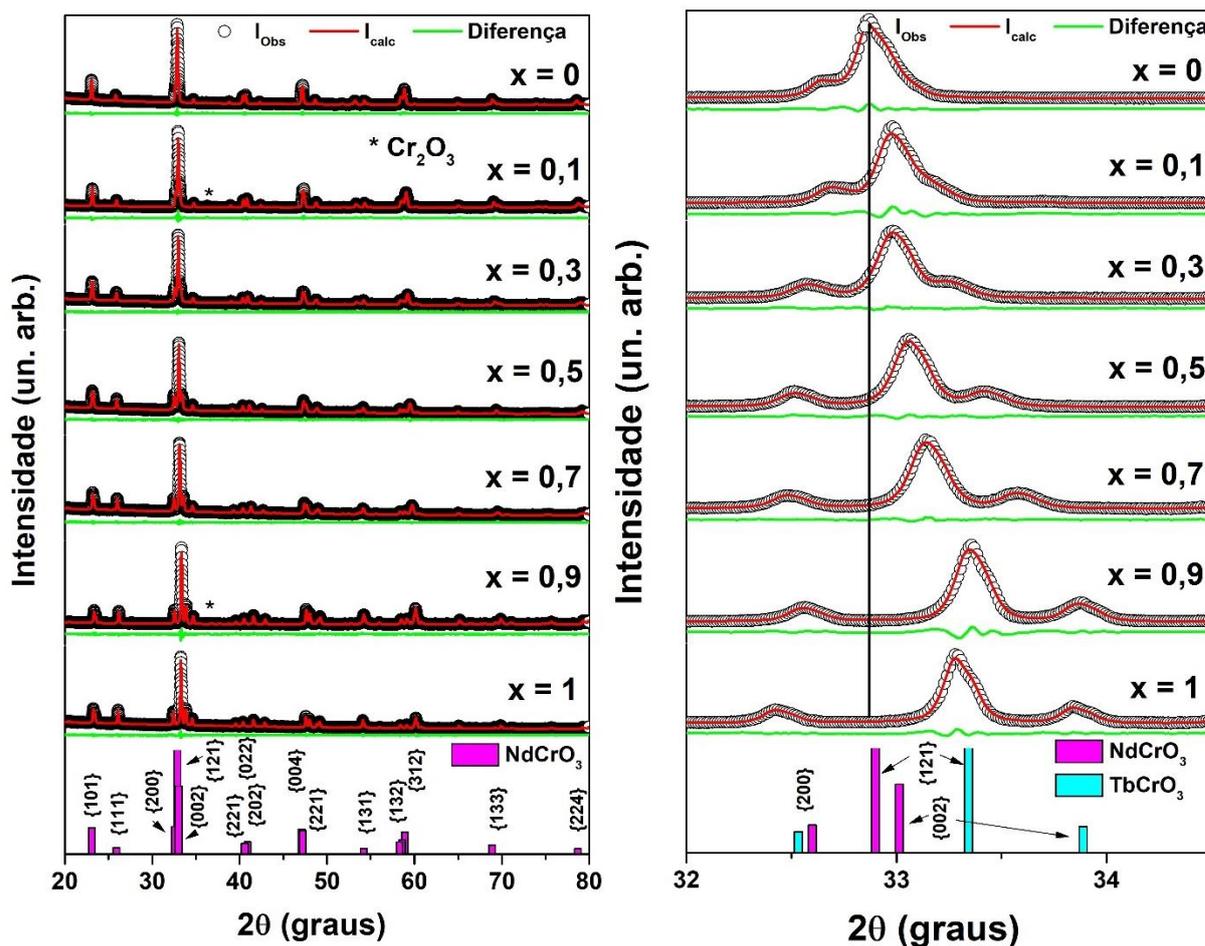


Figura 4.1: (a) Medidas de difração de raios X realizadas à temperatura ambiente para os compostos  $\text{Nd}_{1-x}\text{Tb}_x\text{CrO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) calcinados em  $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$ . Os círculos pretos representam as medidas experimentais e as linhas sólidas em vermelho representam o ajuste obtido do refinamento Rietveld e as linhas sólidas em verde representam a diferença entre os padrões experimentais e calculados. As barras verticais magentas indicam as posições dos picos de Bragg (ICSD - 156320). O asterisco (\*) representa o pico da fase secundária de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (ICSD 201102). (b) Ampliação dos padrões de DRX exibindo o pico mais intenso referente às famílias de planos cristalinos  $\{112\}$ ,  $\{200\}$  e  $\{002\}$ . As barras verticais ciano indicam as posições dos picos de Bragg (ICSD - 251102).

As medidas de DRX confirmam que todas as amostras possuem uma estrutura cristalina de perovskita, isomorfa ao  $\text{NdCrO}_3$ , com simetria ortorrômbica e grupo espacial  $Pnma$ . Todas as amostras apresentaram fase única, exceto as amostras com  $x = 0,1$  e  $0,9$ , nelas foi observado a presença de uma fase secundária de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (ICSD 201102), que deve apresentar uma concentração abaixo de 1%, uma vez que não foi possível refiná-la. Um destaque pode ser observado na Figura 4.1.b, que mostra uma ampliação da Figura 4.1.a no intervalo angular de  $32,0^\circ$  a  $34,5^\circ$  em  $2\theta$ , destacando o pico de DRX mais intenso associado à família de planos cristalinos  $\{112\}$ . Nela é possível observar um deslocamento dos picos de DRX para ângulos maiores com o aumento da concentração de  $\text{Tb}^{3+}$ , o que pode ser atribuído a diminuição dos parâmetros de rede devido à diferença entre os raios iônicos de  $\text{Nd}^{3+}$  ( $1,163 \text{ \AA}$ ) e  $\text{Tb}^{3+}$  ( $1,095 \text{ \AA}$ ) [89]. A substituição dos íons  $\text{Nd}^{3+}$  por  $\text{Tb}^{3+}$  provoca distorções na estrutura cristalina, ocasionando contração nos parâmetros de rede e fazendo os picos irem para mais alto ângulo.

Os refinamentos foram realizados considerando o emprego das informações dos dados cristalográficos do banco de dados ICSD, *cif* n° 156320 (NdCrO<sub>3</sub>) e 251102 (TbCrO<sub>3</sub>). Também foi considerado que os íons Tb<sup>3+</sup> podem ocupar parcial ou totalmente o mesmo sítio cristalográfico dos íons Nd<sup>3+</sup>. Na Figura 4.1 observamos uma boa concordância entre os dados experimentais e calculados. Os parâmetros de confiança ( $R_p$ ,  $R_{wp}$  e  $S$ ) apresentaram valores baixos e estão listados na Tabela 4.1, esses índices confirmam a qualidade dos padrões DRX ajustados.

Apenas as amostras com  $x = 0,1$  e  $0,9$  apresentaram valores do *goodness of fit* acima do esperado, que geralmente são próximos de 1 para bons ajustes, e esses podem ter sido devido à presença de a fase secundária mencionada anteriormente. Importante mencionar, que a concentração da fase adicional (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é baixa devido impossibilidade de refiná-la, pois nesses casos, a dificuldade indica a baixa concentração da fase indesejada. A tabela 4.1 também fornece os valores dos parâmetros de rede e o volume da célula unitária obtidos a partir do refinamento.

Tabela 4.1: Tamanho médio dos cristalitos, parâmetros de confiança, parâmetros de rede e volume extraídos do refinamento Rietveld para as amostras Nd<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub> ( $0 \leq x \leq 1$ ) calcinadas em 1000 °C/6h.

	$R_p$ (%)	$R_{wp}$ (%)	$S$	Parâmetros de rede (Å)			$V$ (Å <sup>3</sup> )
				$a$	$b$	$c$	
$x = 0,0$	1,28	1,67	1,61	5,4811(2)	7,6922(3)	5,4225(2)	228,6
$x = 0,1$	4,84	6,94	2,66	5,4844(1)	7,6795(2)	5,4078(1)	227,8
$x = 0,3$	1,53	1,94	1,01	5,4948(1)	7,6616(2)	5,3855(1)	226,7
$x = 0,5$	1,73	2,18	1,18	5,5027(3)	7,6370(3)	5,3575(2)	225,1
$x = 0,7$	1,74	2,18	1,17	5,5083(1)	7,6151(1)	5,3340(1)	223,7
$x = 0,9$	3,35	4,86	2,40	5,5139(1)	7,5878(2)	5,3054(1)	222,0
$x = 1,0$	1,64	2,09	1,16	5,5170(1)	7,5755(2)	5,2923(1)	221,2

Para a visualização mais clara da dependência dos parâmetros de rede com a concentração de Tb, um gráfico desses parâmetros foi feito e está apresentado na Figura 4.2. Observa-se que os parâmetros de rede  $b$  e  $c$  (Figura 4.2.a) aumenta progressivamente com o aumento da concentração de Tb<sup>3+</sup>, enquanto o parâmetro de rede  $a$  apresenta um suave aumento em comparação com os outros parâmetros. Essa alteração nas dimensões da célula unitária resulta em uma contração do seu volume, ou seja, o volume diminui conforme a concentração de Tb<sup>3+</sup> aumenta, como mostrado na Figura 4.2.b. A variação nos parâmetros de rede está de acordo

com o deslocamento dos picos de DRX em  $2\theta$ , conforme destacado na Figura 4.1.b, e está diretamente relacionada às distorções estruturais causadas pela diferença nos raios iônicos dos íons de terras raras.

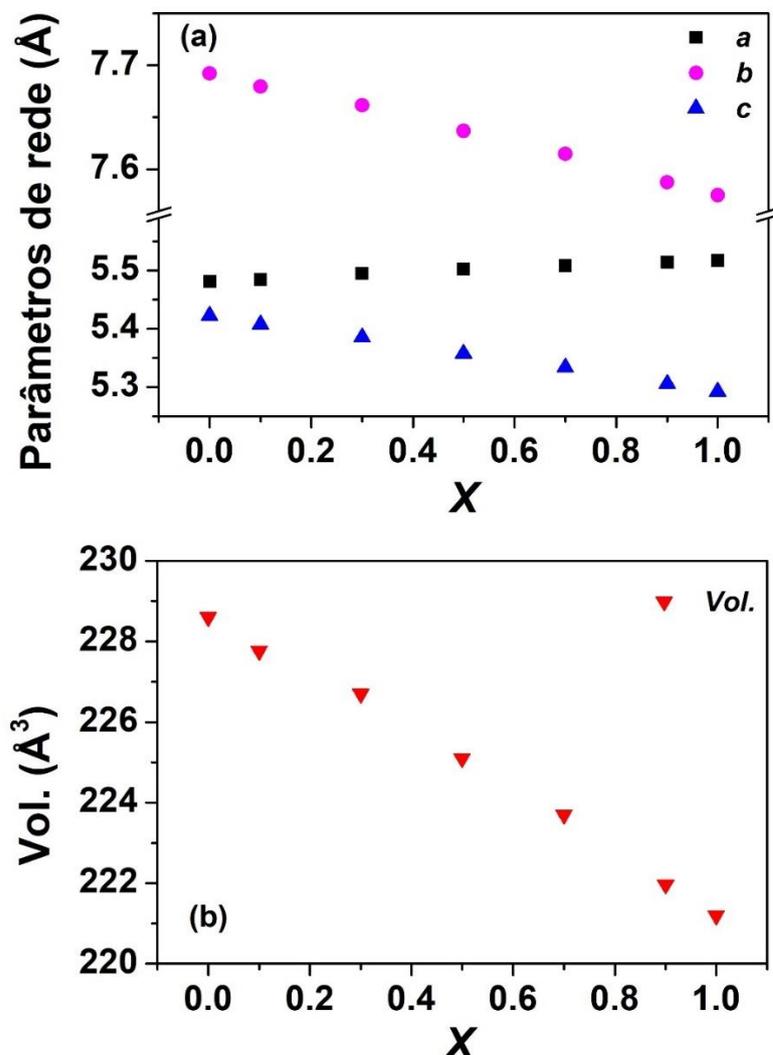


Figura 4.2: (a) Parâmetros de rede em função da concentração extraídos do refinamento Rietveld para as amostras  $\text{Nd}_{1-x}\text{Tb}_x\text{CrO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) calcinadas em  $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$ . (b) Volume da cela unitária em função da concentração do dopante.

A Figura 4.3 apresenta a célula unitária dos compostos  $\text{TRCrO}_3$  (TR = Tb e Nd), criada a partir dos dados estruturais obtidos pelo refinamento Rietveld, utilizando o software VESTA [90]. Essa representação permitiu calcular as distâncias e ângulos de ligação entre os íons  $\text{Cr}^{3+}$ , como mostrado na Tabela 4.2.

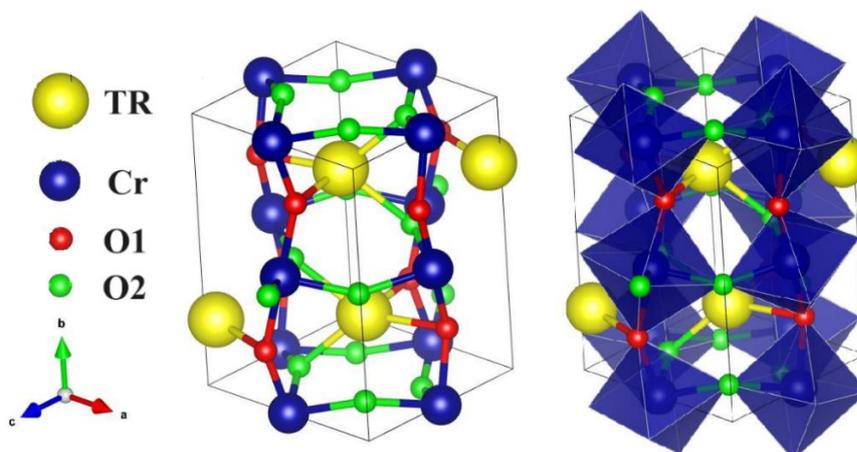


Figura 4.3: Representação da cela unitária dos compostos  $\text{Nd}_{1-x}\text{Tb}_x\text{CrO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) construída a partir dos dados extraídos do refinamento Rietveld usando o programa VESTA [90].

As distâncias e os ângulos entre os íons  $\text{Cr}^{3+}$  não são iguais ao longo do eixo  $b$  e no plano  $ac$  devido as distorções na rede causadas pelo dopante. Podemos notar que as ligações entre os  $\text{Cr}^{3+}$  no eixo  $b$ , são mediadas pelo O2 e as ligações deles no plano  $ac$  pelos O1. Portanto, esses valores de distâncias Cr-Cr e ângulos entre Cr-O-Cr foram diferenciados conforme o íon de oxigênio correspondente, sendo designados como O1 (eixo  $b$ ) e O2 (plano  $ac$ ). Esses resultados podem influenciar diretamente os mecanismos da interação de supertroca entre os íons  $\text{Cr}^{3+}$ , essa influência será discutida com mais detalhe nos resultados de magnetização.

Tabela 4.2: Distância de ligação (Cr-Cr), ângulo de ligação (Cr-O-Cr), para as amostras de  $\text{Nd}_{1-x}\text{Tb}_x\text{CrO}_3$  calcinadas em  $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$ .

	Cr-Cr [O1] (Å)	Cr-Cr [O2] (Å)	Cr-O1-Cr (°)	Cr-O2-Cr (°)
$x = 0,0$	3,846(2)	3,855(8)	152,3(5)	155,7(6)
$x = 0,1$	3,840(2)	3,851(6)	152,0(6)	153,9(7)
$x = 0,3$	3,831(1)	3,847(8)	147,5(5)	154,4(6)
$x = 0,5$	3,819(1)	3,840(6)	147,7(6)	152,4(7)
$x = 0,7$	3,808(1)	3,834(8)	146,7(5)	151,0(5)
$x = 0,9$	3,794(2)	3,826(8)	146,1(5)	149,4(6)
$x = 1,0$	3,788(1)	3,822(6)	147,5(6)	147,6(7)

Para visualizar a evolução desses dados em função da concentração, foram gerados gráficos, como mostrado na Figura 4.4. Observamos que as distâncias e ângulos de ligação apresentam variações sistemáticas com a concentração de  $Tb^{3+}$ , havendo apenas um aumento no ângulo Cr-O1-Cr para a amostra de  $TbCrO_3$ , aproximando o valor do ângulo ao longo do eixo  $b$  e com o ângulo de ligação no plano  $ac$ .

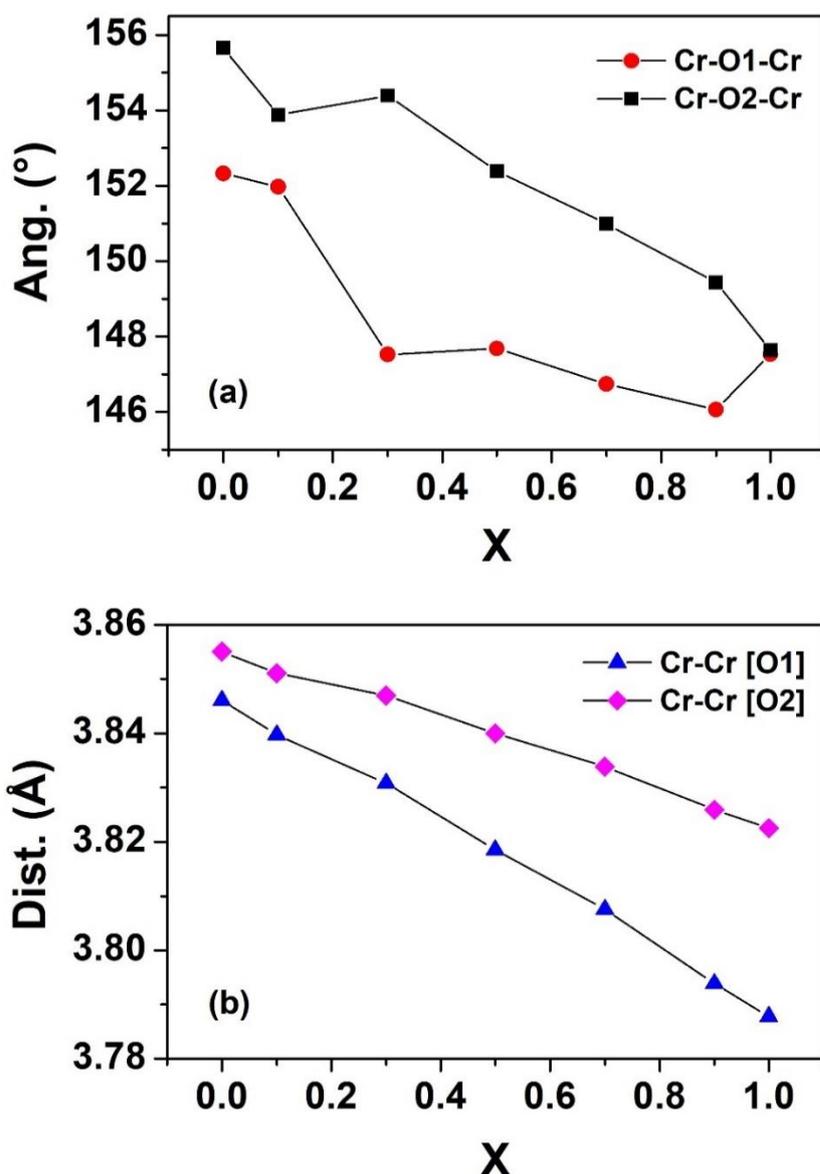


Figura 4.4: Distância de ligação (Cr-Cr) e ângulo de ligação (Cr-O-Cr) em função da concentração para as amostras de  $Nd_{1-x}Tb_xCrO_3$  calcinadas em  $1000\text{ }^\circ\text{C}/6\text{h}$ .

Outro objetivo importante em nosso trabalho é o estudo das propriedades magnéticas presentes nesses materiais. O comportamento magnético das ortocromitas de terras raras, como comentado na seção 1.1, é governado principalmente pela interação de supertroca isotrópica entre os íons  $Cr^{3+}$ , a qual favorece um estado antiferromagnético do tipo  $G$  em temperaturas abaixo de  $112 - 282\text{ K}$  (Lu - La) com a presença de um ferromagnetismo fraco explicado pela

interação de troca antissimétrica *Dzyaloshinskii-Moriya* entre os íons  $\text{Cr}^{3+}$ . As propriedades magnéticas desses compostos podem ainda ser fortemente influenciadas pela interação de troca entre os íons  $\text{Cr}^{3+}$  e os íons terras raras. Alguns trabalhos encontrados na literatura têm mostrado que a interação entre eles pode resultar em interessantes fenômenos magnéticos, como por exemplo, efeitos de *exchange bias* [91] e transições de reorientação de *spin* [92].

A Figura 4.5.a mostra a dependência da magnetização com a temperatura para as amostras  $\text{Nd}_{1-x}\text{Tb}_x\text{CrO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). As medidas foram realizadas no modo FCC com um campo magnético de  $H = 1$  kOe. O detalhe I da figura mostra ampliações das curvas de magnetização já apresentadas no painel principal na região entre  $150 \leq T \leq 225$  K, na qual pode ser visto a redução da  $T_{\text{N1}}$  à medida que a concentração do  $\text{Tb}^{3+}$  aumenta. O detalhe II mostra a curva de magnetização para  $x = 0$ , para melhor visualização devido a baixa intensidade da magnetização comparada a  $x = 1$ .

A Figura 4.5.b mostra as curvas do inverso da susceptibilidade magnética das curvas apresentadas na Figura 4.5.a, e os seus respectivos ajustes (linha sólida laranja) usando a lei de Curie-Weiss (equação 2.16) na região de alta temperatura em que as amostras estão em seu estado paramagnético. Para melhor visualização, foram omitidos os ajustes de algumas concentrações. Enquanto o detalhe III mostra ampliações da Figura 4.5.a das curvas de magnetização na região entre  $2 \leq T \leq 50$  K, nessa região de baixa temperatura algumas amostras apresentaram temperatura de reorientação de *spin* relacionadas aos íons  $\text{Cr}^{3+}$ .

A Tabela 4.3 exhibe os valores das temperaturas de Curie-Weiss ( $\theta_{CW}$ ) obtidos desses ajustes, bem como os valores do momento magnético efetivo experimental  $\mu_{eff}^{exp}$  estimados pela equação  $C = n\mu_{eff}^2/3k_B$  e os valores do momento magnético efetivo da amostra calculados pela equação  $\mu_{eff}^{Teórico} = \sqrt{(1-x)\mu_{Nd}^2 + x\mu_{Tb}^2 + \mu_{Cr}^2}$ , levando em consideração as regras de Hund ( $\mu_{eff}$  apresentados nas Tabela 2.1 e 2.2) e a composição nominal ( $x$ ) das amostras.

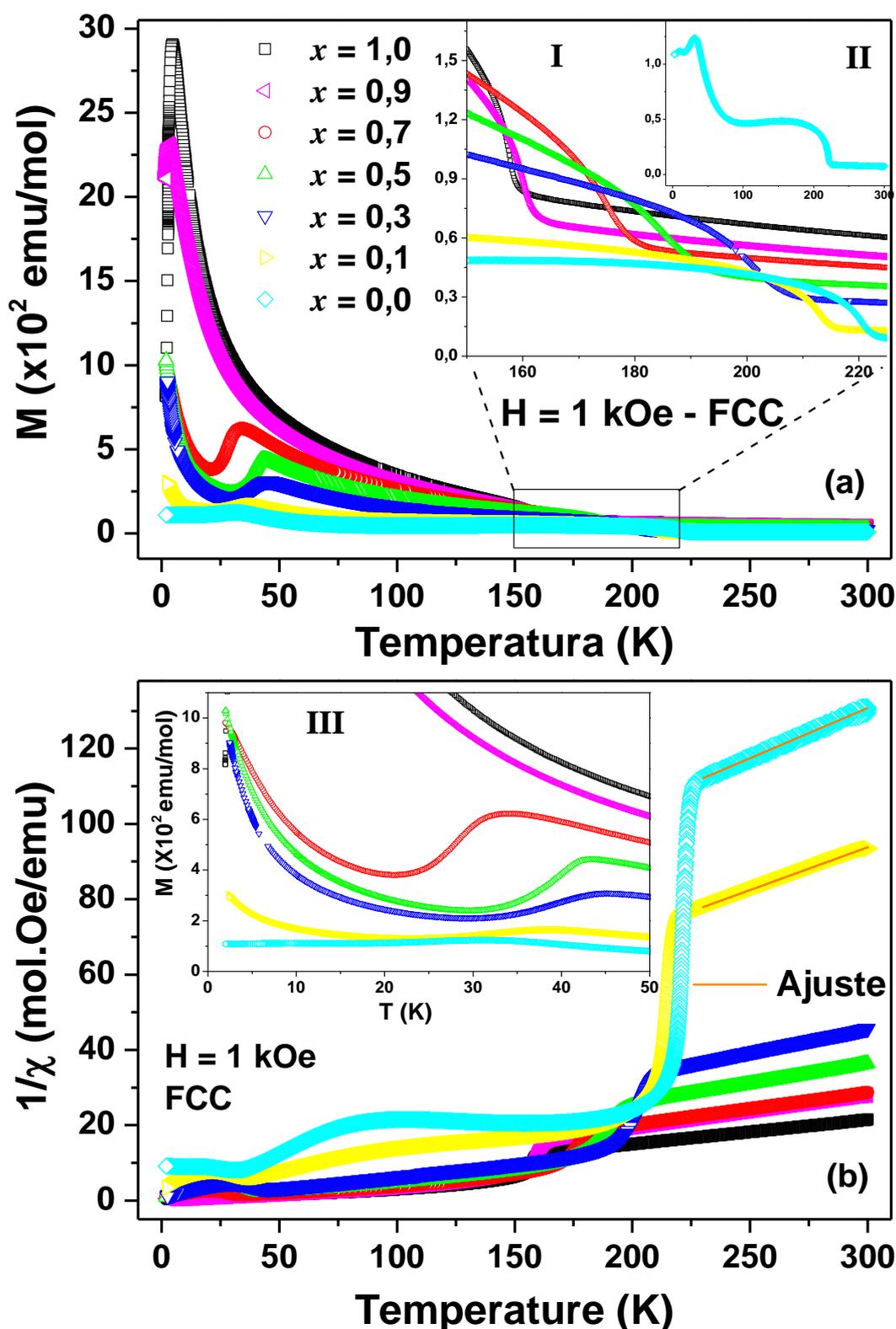


Figura 4.5: (a) Curvas de magnetização em função da temperatura medidas no modo FCC com um campo magnético de  $H = 1 \text{ kOe}$  para as amostras  $\text{Nd}_{1-x}\text{Tb}_x\text{CrO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) calcinadas em  $1000 \text{ }^\circ\text{C}/6\text{h}$ . O detalhe I da figura exibe ampliações das curvas apresentadas no painel principal no intervalo de  $150 \leq T \leq 225 \text{ K}$ . (b) Dependência do inverso da susceptibilidade com a temperatura as linhas sólidas em laranja representam os ajustes usando a lei de Curie-Weiss. O detalhe II exibe ampliações das curvas de magnetização no intervalo de  $2 \leq T \leq 50 \text{ K}$ .

Tabela 4.3: Dados obtidos a partir do ajuste de Curie-Weiss, Temperaturas de ordenamento magnético ( $T_{N1}$  e  $T_{N2}$ ) e temperatura de reorientação de *spin* ( $T_{RS}$ ), momento magnético efetivo experimental e teórico, campo de  $EB$  e campo coercivo extraídos das curvas de magnetização em função do campo magnético a 100 K para as amostras  $Nd_{1-x}Tb_xCrO_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) calcinadas em 1000 °C/6h.

	$\theta_{CW}$ (K)	$T_{N1}$ (K)	$T_{RS}$ (K)	$T_{N2}$ (K)	$\mu_{eff}^{exp.}$ ( $\mu_B$ )	$\mu_{eff}^{teórico}$ ( $\mu_B$ )	$H_{EB}$ (Oe)	$H_C$ (Oe)
$x = 0,0$	-190	220	25	--	5,5	5,3	-855	1605
$x = 0,1$	-112	213	33	--	5,9	6,0	-413	1831
$x = 0,3$	-62	201	45	--	7,6	7,3	-10	1260
$x = 0,5$	-45	186	40	--	8,7	8,3	-277	1802
$x = 0,7$	-34	175	28	--	9,7	9,2	-63	1663
$x = 0,9$	-29	160	--	3	9,7	10,1	-42	1830
$x = 1,0$	-29	158	--	5	11,1	10,5	-85	1642

Os resultados das análises, mostraram que as temperaturas de Curie-Weiss de todas as amostras são negativas, indicando a presença de um estado fundamental antiferromagnético. Foi possível notar que, na maioria das amostras, o valor do momento magnético efetivo experimental é superior ao valor teórico correspondente. Isso pode ser devido à existência de íons de cromo  $Cr^{2+}$ , visto que esse apresenta um momento  $4,90\mu_B$  maior que os de estados de valência  $Cr^{3+}$ , cujo momento é  $3,87\mu_B$ . Vale ressaltar que resultados semelhantes foram observados na literatura para outros compostos ortocromitas, mas sem uma discussão aprofundada sobre as possíveis causas desse aumento [93,94]. Entretanto, para uma melhor avaliação desta questão, é necessário realizar medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) para confirmar o estado de valência dos íons.

Os resultados também mostram que todas as amostras exibem um aumento da magnetização à medida que a temperatura diminui. Isso ocorre devido à redução da agitação térmica dos átomos, o que facilita o alinhamento dos momentos magnéticos. No detalhe da Figura 4.5.a é possível ver um o aumento repentino da magnetização entre 222 e 158 K, que corresponde à temperatura de Néel devido à ordem antiferromagnética da sub-rede dos íons  $Cr^{3+}$  reportada na literatura para os compostos  $NdCrO_3$  e  $TbCrO_3$  [32]. Na região de baixa temperatura ( $T < 50$  K) observa-se ainda a presença de temperaturas de reorientação de *spin* ( $T_{RS}$ ), para as amostras no intervalo entre  $0 \leq x \leq 0,7$  e temperatura de ordenamento dos íons  $Tb^{3+}$  ( $T_{N2}$ ) nas amostras com  $x = 0,9$  e 1. Esse último, provavelmente, foi possível visualizar devido à alta concentração do  $Tb^{3+}$ .

Para melhor visualizar a evolução dessas temperaturas de transição magnética nos íons  $\text{Cr}^{3+}$  a Figura 4.6 foi elaborada para mostrar a evolução da  $T_N$  bem como da  $T_{RS}$  em função da concentração do dopante. No resultado, é possível verificar uma diminuição sistemática da  $T_N$  com o aumento da concentração de  $\text{Tb}^{3+}$ , que pode estar relacionado ao aumento da intensidade das interações de supertroca Cr-O-Cr. O aumento da concentração faz com que o ângulo de ligação do Cr-O1-Cr e Cr-O2-Cr varie de  $152,3^\circ$  ( $x = 0$ ) para  $147,5^\circ$  ( $x = 1$ ) e  $155,7^\circ$  ( $x = 0$ ) para  $147,6^\circ$  ( $x = 1$ ), respectivamente. Como discutido na seção 2.1.4, esse é um dos fatores que pode afetar os mecanismos da interação de supertroca entre os cátions  $\text{Cr}^{3+}$  e, conseqüentemente, pode alterar a  $T_N$ , como apontado por Zhou e colaboradores [95] a influência do raio íon do Terra na  $T_N$  da série das ortocromitas  $\text{TRCrO}_3$ .

Além disso, a  $T_{RS}$  desloca-se para temperaturas mais altas até  $x = 0,3$ , diminuindo após essa concentração e extinguindo-se para  $x \geq 0,9$ . Alguns trabalhos na literatura mostram que essa transição está associada à reorientação dos *spins* do momento magnético do  $\text{Cr}^{3+}$  (ou seja, uma mudança no eixo de fácil magnetização), resultando em uma alteração na estrutura magnética de  $\Gamma_2$  ( $F_x, C_y, G_z$ ) para  $\Gamma_1$  ( $A_x, G_y, C_z$ ) [12,16,96].

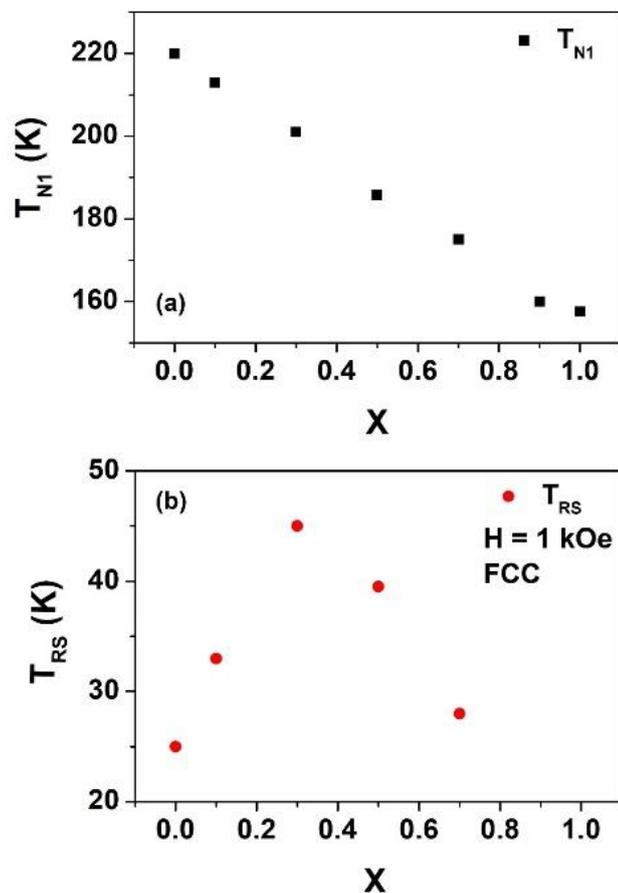


Figura 4.6: (a) Temperatura de ordenamento ( $T_{N1}$ ) dos íons  $\text{Cr}^{3+}$  em função da concentração do dopante para amostras  $\text{Nd}_{1-x}\text{Tb}_x\text{CrO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) calcinadas em  $1000^\circ\text{C}/6\text{h.}$ , retiradas de medidas MxT no modo FCC com campo de  $H = 1 \text{ kOe}$ . (b)  $T_{RS}$  em função da concentração de Tb.

O sistema  $\text{Nd}_{1-x}\text{Tb}_x\text{CrO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) claramente demonstra uma mudança no comportamento da magnetização em função da concentração de Tb. No intervalo de concentração onde surgem as  $T_{RS}$ , a magnetização, que inicialmente aumentava com a diminuição da temperatura (acima da  $T_{RS}$ ), passa a diminuir (após a  $T_{RS}$ ) e em seguida aumenta novamente, verificado no detalhe III da Figura 4.5.b. Esses resultados evidenciam claramente um mecanismo competitivo entre as sub-redes dos íons terras raras e do  $\text{Cr}^{3+}$  que influencia a magnetização total do sistema, ou seja, é importante lembrarmos como esses íons se comportam nesses materiais, para associarmos essas interações ( $\text{Cr}^{3+}$ - $\text{Nd}^{3+}$ ) ao surgimento da  $T_{RS}$ .

Como já mencionado, o composto  $\text{NdCrO}_3$  apresenta uma sub-rede de  $\text{Cr}^{3+}$  que se ordena em aproximadamente 220 K como um antiferromagneto do tipo  $\Gamma_2$  ( $F_x, C_y, G_z$ ), com momentos magnéticos não estritamente antiparalelos, resultando em um ferromagnetismo fraco devido à interação Dzyaloshinskii-Moriya, pois os octaedros dos sítios do  $\text{Cr}^{3+}$  estão inclinados como pode ser visto na Figura 4.3. A transição de reorientação dos *spins* dos  $\text{Cr}^{3+}$  em cerca de 25 K leva à formação de uma sub-rede puramente antiferromagnética  $\Gamma_1$  ( $A_x, G_y, C_z$ ) [32,33,97]. Outra informação relevante é que os íons  $\text{Nd}^{3+}$  estão em posição de baixa simetria ( $C_5-m$ ), e têm seu múltiplo de energia no estado fundamental  $^4I_{9/2}$  separado em cinco dubletos Kramers pelo campo elétrico cristalino que são separados novamente efeito Zeeman [98].

O momento orbital dos íons  $\text{Cr}^{3+}$  pode ser suprimido pelo campo elétrico cristalino como discutido na sessão 2.1.5. Estudos de difração de nêutrons indicam que no  $\text{NdCrO}_3$  a ordem magnética da sub-rede de  $\text{Cr}^{3+}$  gera um campo magnético interno efetivo influenciando o  $\text{Nd}^{3+}$  que tende a polarizá-los, este efeito pode ser observado em medidas de calor específico [32,33,97].

No caso do composto  $\text{TbCrO}_3$ , em regra, o campo elétrico cristalino separa o multipletto de energia do estado fundamental  $^7F_6$  do íon  $\text{Tb}^{3+}$  em  $2J + 1$  singletos, uma vez que o  $\text{Tb}^{3+}$  é um íon não Kramer, ou seja, esses estados singletos não devem ser polarizados pela influência dos íons  $\text{Cr}^{3+}$ .

Os íons  $\text{TR}^{3+}$  interagem com a sub-rede do  $\text{Cr}^{3+}$  e sofre influência, conforme ilustrado no detalhe III da Figura 4.5.b, logo abaixo de  $T_{RS}$ , a magnetização do sistema diminui para as amostras com concentrações entre  $0 \leq x \leq 0,7$ , e depois aumenta novamente, indicando uma possível interação na magnetização entre as sub-redes de  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ . Acredita-se que, para concentrações de  $x \leq 0,7$ , a magnetização da sub-rede de  $\text{Nd}^{3+}$  sofre influência da sub-rede de  $\text{Cr}^{3+}$ , resultando em uma mudança na magnetização total do sistema. Essa interação com íons  $\text{Nd}^{3+}$ , que podem ser polarizados, faz com que os octaedros dos  $\text{Cr}^{3+}$  rotacionem, mas isso não ocorre para amostras com  $x = 0,9$  e 1 (maior concentração de  $\text{Tb}^{3+}$ ), pois os íons  $\text{Tb}^{3+}$  não devem

sofrer polarização e assim não temos a rotação dos octaedros dos  $\text{Cr}^{3+}$  e conseqüentemente ausência de  $T_{RS}$ , como pode ser constatado na Figura 4.5.a.

Para reforçar esse argumento, estimamos a separação média dos níveis de energia do Tb no composto  $\text{TbCrO}_3$ , utilizando dados experimentais de espalhamento inelástico de nêutrons e calor específico citados nas referências [15] e [33]. As energias foram calculadas através de simulações dos resultados experimentais, usando uma Hamiltoniana cúbica perturbada (ver detalhes na equação A.6 do ANEXO A), semelhante ao procedimento descrito na referência [104]. Os valores calculados das energias e os parâmetros do campo cristalino ( $B_n^m$ ) são apresentados na Tabela 4.4. Observa-se que, neste esquema de níveis de energia, o estado fundamental consiste em um singleto ( $S = 0$ ), separado por um duplete com intervalo de energia de 49 K. Assim, neste intervalo de temperatura, no estado fundamental, não há um momento magnético suscetível à polarização pelo campo interno gerado pela sub-rede ordenada magneticamente do  $\text{Cr}^{3+}$ .

Tabela 4.4: Parâmetros de CEF e os níveis de energia calculados para o íon  $\text{Tb}^{3+}$  em  $\text{TbCrO}_3$ .

Parâmetros de campo cristalino													
$B_n^m$	$B_0^2(\text{K})$	$B_0^4(\text{K})$	$B_4^4(\text{K})$	$B_0^6(\text{K})$	$B_4^6(\text{K})$								
	-0,800	0,049	0,244	-0,0002	0,004								
Níveis de energia (K)													
N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	0	49	49	71	93	93	97	577	626	640	703	703	792

Sendo assim, a substituição do  $\text{Nd}^{3+}$  pelo  $\text{Tb}^{3+}$  sugere que a interação magnética  $\text{Nd}^{3+}$ - $\text{Cr}^{3+}$  parece desempenhar um papel muito importante no surgimento da transição de reorientação de *spin*, pois nas amostras com maior concentração de  $\text{Tb}^{3+}$  não apresentam  $T_{RS}$ , devido a polarização ou não polarização do íon TR.

Outro fenômeno observado juntamente com a temperatura de reorientação de *spin* em compostos ortocromitas dependendo do íon  $\text{TR}^{3+}$  envolvido é o *exchange bias* [99-103]. Nesse sentido, para investigar a presença do EB nas amostras  $\text{Nd}_{1-x}\text{Tb}_x\text{CrO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) foram realizadas medidas de magnetização em função do campo magnético à temperatura de 100 K no modo FC aplicando um campo magnético de resfriamento de 70 kOe. Essas medidas  $M \times H$  podem ser vistas na Figura 4.7. O detalhe da figura apresenta a visualização do comportamento da magnetização na região de baixo campo magnético no intervalo de  $-4,3 \leq H \leq 4,3$  kOe.

Observa-se para todas as amostras uma componente ferromagnética fraca na região de baixo campo e uma componente linear (antiferromagnética) na região de alto campo. Como discutido na seção 2.1.3, o momento ferromagnético fraco observado nesses compostos resulta do ordenamento antiferromagnético não colinear da sub-rede do  $\text{Cr}^{3+}$ .

Além disso, notamos que apenas nas amostras com  $x = 0, 0,1$  e  $0,5$  ocorre um deslocamento horizontal significativo no ciclo de histerese, indicando a presença do efeito de *exchange bias* negativo (EBN). Isso significa que o deslocamento é oposto ao sinal do campo de resfriamento. Para as outras concentrações, não foram observados altos valores de campo de *exchange bias*  $H_{EB}$ , evidenciando que a adição de  $\text{Tb}^{3+}$  influencia drasticamente o efeito de EB.

Os valores de  $H_{EB}$  e  $H_C$  foram estimados usando as equações 2.23 e 2.24, respectivamente, as quais levam em consideração os valores dos campos coercivos nos ramos ascendentes e descendentes extraídos dos ciclos de histerese exibidos na Figura 4.7, e esses valores estão apresentados na Tabela 4.3. Para analisarmos melhor a evolução do  $H_{EB}$  e do campo coercivo  $H_C$ , foram feitos gráficos usando os valores da tabela, que pode ser visto na figura 4.8.

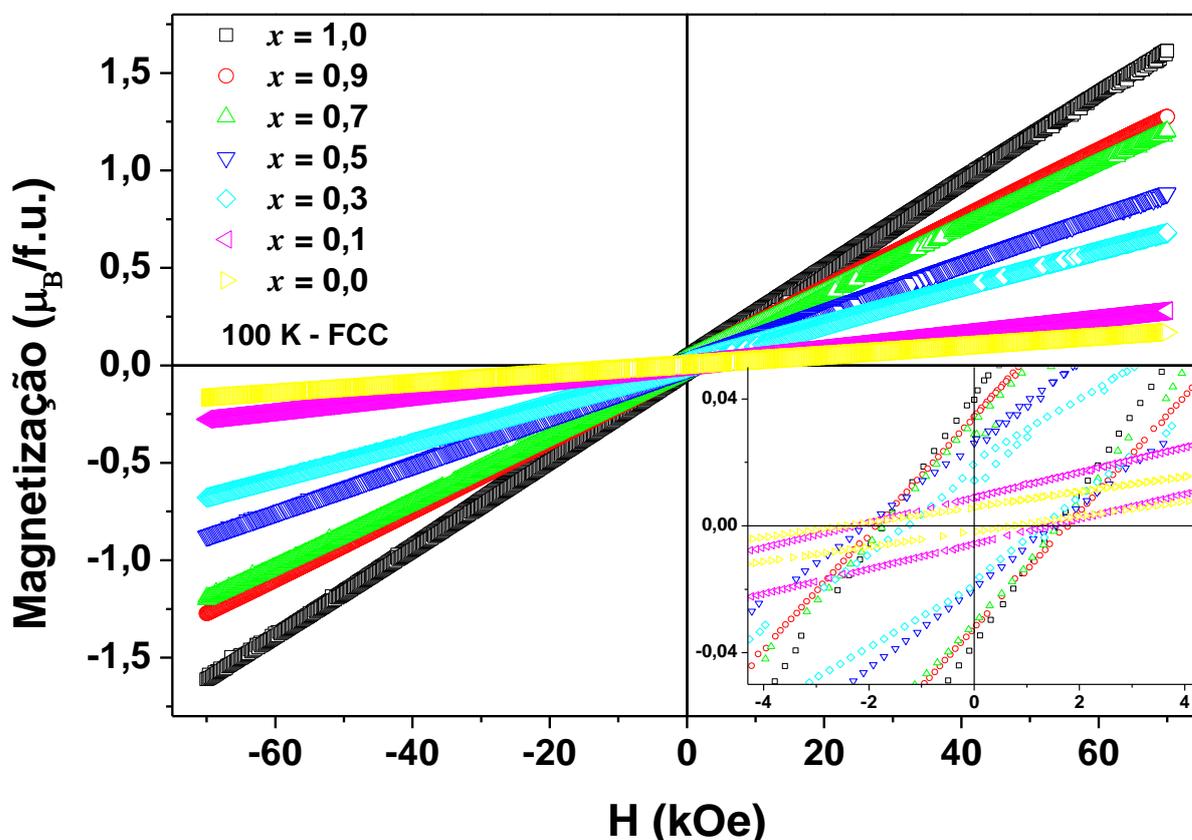


Figura 4.7: (a) Medidas de magnetização em função do campo magnético realizadas em 100 K com um campo magnético de resfriamento de 70 kOe para as amostras  $\text{Nd}_{1-x}\text{Tb}_x\text{CrO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) calcinadas em 1000 °C por 6 horas. O detalhe da figura apresenta a visualização do comportamento da magnetização na região de baixo campo magnético no intervalo de  $-4,3 \leq H \leq 4,3$  kOe.

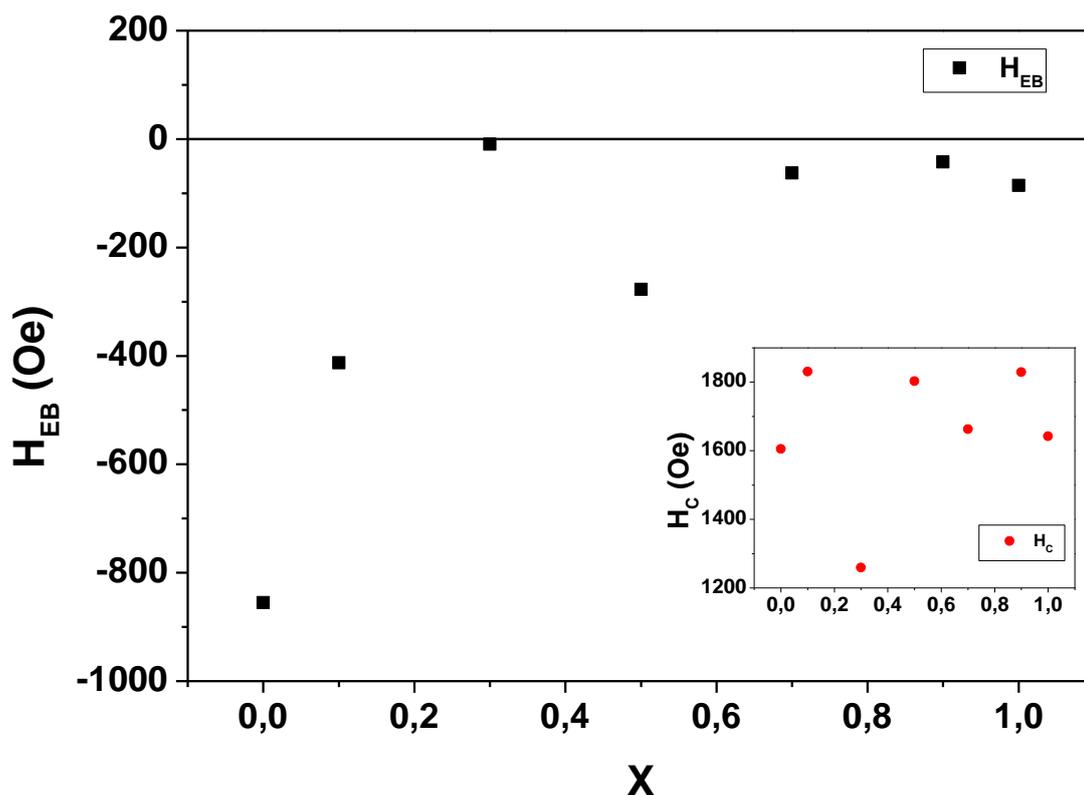


Figura 4.8: Campo de *Exchange Bias* ( $H_{EB}$ ) em função da concentração do dopante para as amostras  $Nd_{1-x}Tb_xCrO_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) calcinadas em  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  por 6 horas e o detalhe da figura exibe Campo Coercivo ( $H_c$ ) em função da concentração do dopante.

Observa-se claramente a partir desse resultado que a intensidade do  $H_{EB}$  apresenta uma forte dependência com a concentração do dopante.

O efeito de EB tem origem do acoplamento interfacial entre um material antiferromagnético e ferromagnético com diferentes temperaturas de ordenamento ( $T_C > T_N$ ) como acontece em sistemas de filmes finos e *core-shell* [59,63,64]. No entanto, em sistemas de fase única (*single-phase*), como as ortocromitas, a  $T_C$  é igual ou próxima da  $T_N$ , e sua origem é devido aos íons  $Cr^{3+}$  que são acoplados pela interação Dzyaloshinsky-Moriya no estado antiferromagnético, originando uma componente ferromagnética fraca. Que por sua vez gera um campo interno efetivo induzindo um estado magnético polarizado na sub-rede do íon de terra rara, que pode ser paralelo ou antiparalelo à sub-rede de metal de transição, dependendo do íon de terra rara envolvido, resultando em efeitos de EB [69, 70]. Essa interação entre as sub-redes do  $Cr^{3+}$  e  $TR^{3+}$  é indispensável, pois materiais que no sítio do TR estão íons não magnéticos (Y, La, Lu) não foi observado o efeito de EB [105-109].

Embora o mecanismo do EB nas ortocromitas difira dos sistemas clássicos, o tipo de acoplamento de troca (FM ou AFM) entre as sub-redes magnéticas dos íons  $TR^{3+}$  e  $Cr^{3+}$  pode ser avaliado de maneira semelhante ao acoplamento de troca interfacial tradicional.

Nesse contexto, acreditamos que o EB observado nas amostras com menor concentração de  $Tb^{3+}$ , ou seja, com maior concentração de  $Nd^{3+}$ , pode estar associado ao acoplamento antiferromagnético *canted* entre as sub-redes magnéticas dos íons  $Nd^{3+}$  e  $Cr^{3+}$ , pois o momento magnético do metal de transição polariza o sitio do  $Nd^{3+}$ , já que no estado fundamental desse terra rara temos dupletos, enquanto que ao aumentar a concentração de  $Tb^{3+}$ , o  $Cr^{3+}$  não polariza o momento magnético do sitio do terra rara pois agora o estado fundamental do  $Tb^{3+}$  é singleto, baseado nos cálculos da Tabela 4.4.

Para confirma a importância da componente ferromagnética fraca aliada a polarização do íon terra rara, para o surgimento do efeito de EB, foram realizadas medidas de  $M \times H$  nas amostras de  $TbCrO_3$  e  $Nd_{0,5}Tb_{0,5}CrO_3$  em diferentes temperaturas. A partir dessas medidas foram feitos os gráficos mostrados na Figura 4.9.

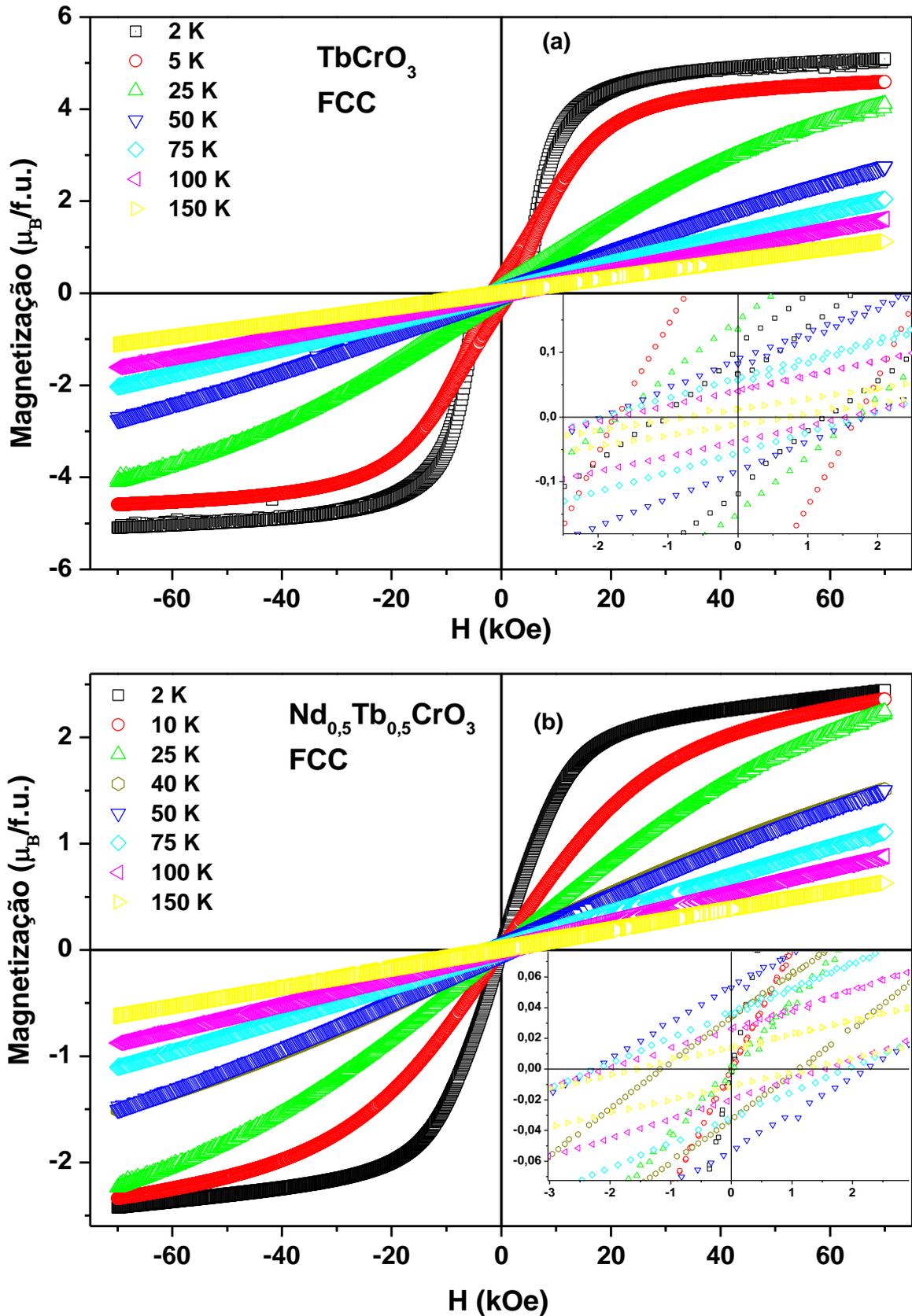


Figura 4.9: (a) Medidas de magnetização em função do campo magnético realizadas em diferentes temperaturas com um campo magnético de resfriamento de 70 kOe para as amostras  $TbCrO_3$ . (b) Medidas de magnetização em função do campo magnético realizadas em diferentes temperaturas com um campo magnético de resfriamento de 70 kOe para as amostras  $Nd_{0.5}Tb_{0.5}CrO_3$  calcinadas.

Acreditamos que o efeito de EB só aparece quando a componente ferromagnética fraca polariza os íons da sub-rede do  $\text{Nd}^{3+}$ . Sendo assim discutiremos esse ponto, analisando nossos resultados já apresentados anteriormente.

Pelas medidas de  $\text{MxT}$ , apresentadas na Figura 4.5, pudemos observar que a amostra  $\text{TbCrO}_3$ , não apresenta  $T_{\text{RS}}$  dos íons  $\text{Cr}^{3+}$  durante todo intervalo de medida. Aliando essa informação com os resultados apresentados na Figura 4.9.a, verifica-se que em todas as temperaturas realizadas as medidas de  $\text{MxH}$ , houve a presença da componente ferromagnética fraca, ou seja, mesmo com interação Dzyaloshinsky-Moriya a amostra não apresentou o efeito de EB. Nesse sentido, acreditamos que isso pode estar associado aos íons  $\text{Tb}^{3+}$  não estarem polarizados devido a influência dos íons  $\text{Cr}^{3+}$ , já que eles, os  $\text{Tb}^{3+}$  estão em um estado fundamental singleto.

Um fenômeno observado nas medidas de 2 K e 5 K que não estão relacionadas diretamente a interação  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ , mas podemos citar é a transição metamagnética. Essa transição é tipicamente caracterizada por uma mudança abrupta na magnetização do material em resposta ao campo magnético. Isso ocorre quando um material passa de um estado antiferromagnético ou de baixa magnetização para um estado de alta magnetização quando submetido a um campo magnético externo. Sendo assim a presença desse fenômeno nessas temperaturas, surgiu devido ordenamento do  $\text{Tb}^{3+}$ , confirmada pelas medidas de  $\text{MxT}$ , na qual observamos as  $T_{\text{N2}}$  referente ao ordenamento do íon terra rara, esse ordenamento também foi observado no trabalho de Vagadia e colaboradores [35].

Voltando a discursão sobre a importância da componente ferromagnética fraca está aliada a polarização os íons do sítio do  $\text{TR}^{3+}$ , temos na Figura 4.9.b as medidas de  $\text{MxH}$  na amostra  $\text{Nd}_{0,5}\text{Tb}_{0,5}\text{CrO}_3$  que apresenta  $T_{\text{RS}} \sim 40 \text{ K}$  dos íons  $\text{Cr}^{3+}$ , verificar-se que as curvas de magnetização para as temperaturas  $T < 40 \text{ K}$ , não apresentam laço de histerese, ou seja, não há componente ferromagnética fraca, indicando que o material transita da fase magnética  $\Gamma_2$  ( $F_x, C_y, G_z$ ) ( $T > 40 \text{ K}$ ) para  $\Gamma_1$  ( $A_x, G_y, C_z$ ) ( $T < 40 \text{ K}$ ) semelhante ao  $\text{NdCrO}_3$  e consequentemente não apresenta EB. Ou seja, sem componente, não há a polarização dos íons  $\text{Nd}^{3+}$ . Acima  $T > 40 \text{ K}$  as curvas possuem a componente ferromagnética fraca e observamos o deslocamento horizontal do laço de histerese, ou seja, a componente ferromagnética fraca polarizou os íons  $\text{Nd}^{3+}$ .

Das análises acima, verificamos que a amostra com  $\text{Tb}^{3+}$ , não apresentou em nenhum momento o Efeito de EB, mesmo com componente ferromagnética fraca presente em todas medidas de  $\text{MxH}$ . em contrapartida a amostra  $\text{Nd}_{0,5}\text{Tb}_{0,5}\text{CrO}_3$  apresentou efeito de EB nas

medidas acima  $T_{RS}$  quando há a presença de componente ferromagnética fraca e abaixo  $T_{RS}$  não apresentou efeito de EB, pois não possui componente ferromagnética fraca.

Sendo assim, para que o fenômeno de EB ocorra, os resultados indicam que é necessária a presença de uma componente ferromagnética fraca, como discutido anteriormente. No entanto, apenas a existência do antiferromagnetismo *canted* não é suficiente para o surgimento do EB. Propomos que o antiferromagnetismo *canted* precisa estar aliado à polarização do íon no sítio da terra rara (TR). Isso só ocorrerá quando o íon TR for um íon Kramers (como  $Nd^{3+}$ , com  $J$  semi-inteiro), permitindo a polarização devido à presença de dupletos no estado fundamental. Quando o íon TR for um íon não-Kramers (como  $Tb^{3+}$ , com  $J$  inteiro), o estado fundamental é um singleto, que não se polariza com a sub-rede de  $Cr^{3+}$ .

## 5 CONCLUSÕES

As amostras dos sistemas  $\text{Nd}_{1-x}\text{Tb}_x\text{CrO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) foram sintetizadas com sucesso usando o método de co-precipitação. Os dados de difração de raios X aliados ao refinamento Rietveld revelam que todas as amostras cristalizaram na estrutura perovskita distorcida com simetria ortorrômbica e grupo espacial  $Pnma$  com fase única, exceto para amostras com  $x = 0,1$  e  $0,9$ , na qual apareceu com uma pequena concentração da fase de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Assim as análises desses resultados também mostraram que os parâmetros de redes e o volume da cela unitária diminuíram com o acréscimo de  $\text{Tb}^{3+}$  devido à diferença de raio iônico entre ele e o  $\text{Nd}^{3+}$ .

As curvas de magnetização em função da temperatura mostram que a temperatura de Néel da sub-rede do  $\text{Cr}^{3+}$  diminui em função da dopagem devido às mudanças nas distâncias de ligação (Cr-O-Cr) e nos ângulos de ligação (Cr-O-Cr) envolvidos nos mecanismos de interação de supertroca. Além disso, esses resultados juntos com os de  $1/\chi$ , mostraram que esses materiais possuem um ordenamento AFM confirmado pelos valores de  $\theta_w$  negativos. No entanto, os resultados das medidas de  $MvsH$  realizadas nessas mesmas amostras indicaram a existência de uma componente ferromagnética fraca, gerada pela interação de Dzyaloshinsky-Moriya devido a inclinações nos octaedros nos sítios do  $\text{Cr}^{3+}$ . Os resultados de  $MxT$  também apresentaram uma transição de reorientação de *spins* devido à interação  $\text{Nd}^{3+}$ - $\text{Cr}^{3+}$  que foram suprimidas nas concentrações mais altas do dopante  $\text{Tb}^{3+}$ .

As curvas  $MxH$ , realizadas em 100 K, evidenciaram para todas as amostras, a presença de componente ferromagnética fraca na região de baixo campo magnético e uma componente linear na região de alto campo, típico de um estado antiferromagnético *canted*. Além disso, os resultados mostraram que as amostras com  $x = 0, 0,1$  e  $0,5$  apresentaram um  $H_{EB}$ , significativo, enquanto para as demais amostras a intensidade de  $H_{EB}$  é muito baixo.

As análises realizadas nas medidas realizadas nas amostras  $x = 1$  e  $0,5$  para diferentes temperaturas, indicam que para que o fenômeno de EB ocorra, é necessária a presença de uma componente ferromagnética fraca aliada a polarização do sítio do terra rara (TR), que ocorre quando o íon ser Kramers (como  $\text{Nd}^{3+}$ , com J semi-inteiro). Resultados indicam que se o TR for não-Kramers (como  $\text{Tb}^{3+}$ , com J inteiro) não deve apresentar o efeito de EB.

## 6 PERSPECTIVAS

- Produzir amostras nas concentrações  $x = 0,2$  e  $0,8$  e explorar suas propriedades estruturais e magnéticas.
- Realizar medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS);
- Investigar a presença do efeito de *exchange bias* compostos  $\text{NdCrO}_3$  dopado com outros íons terras raras não Kramers (Ho)
- Avaliar de forma aprofundada a influência dos íons terras raras não-Kramers nas propriedades estruturais e magnéticas desses compostos;

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PEÑA, M. A.; HOLGADO, J. P. **Perovskites: Structure-Property Relationships**. Reino Unido: Wiley, 2016.
- [2] LIN, Zhiqun; WEI, Huibin. **Hybrid Perovskite Solar Cells: Fundamental Insights and Technological Innovations**. Alemanha: Wiley-VCH, 2021.
- [3] JI, Z. et al. Achieving 256 x 256-Pixel Color Images by Perovskite-Based Photodetectors Coupled with Algorithms. **Advanced Functional Materials**, vol. 31, n. 37, 2021.
- [4] D. Liu, et al. Development of Perovskite Oxide-Based Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction. **SMALL**, vol. 17, n. 43, 2021
- [5] BAIBICH, M. N. et al. Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. **Physical Review Letters**, v. 61, n. 21, p. 2472–2475, 1988.
- [6] SARKAR, T. et al. Antiphase boundary in antiferromagnetic multiferroic  $\text{LuMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ : anomalous ferromagnetism, exchange bias effect and large vertical hysteretic shift. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 30, n. 31, p. 315801, 2018.
- [7] N. A. Spaldin and M. Fiebig, “The Renaissance of Magnetoelectric Multiferroics,” **Science**, vol. 309, no. 5733, pp. 391–392, 2005.
- [8] JIN, S. et al. Thousandfold Change in Resistivity in Magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films. **Science**, v. 264, n. 5157, p. 413–415, 1994.
- [9] KAMBALE, R. C.; JEONG, D.-Y.; RYU, J. Current Status of Magnetoelectric Composite Thin/Thick Films. **Advances in Condensed Matter Physics**, v. 2012, p. 1–15, 2012.
- [10] EERENSTEIN, W.; MATHUR, N. D.; SCOTT, J. F. Multiferroic and magnetoelectric materials. **Nature**, v. 442, n. 7104, p. 759–765, ago. 2006.
- [11] HORNREICH, R. M. Magnetic interactions and weak ferromagnetism in the rare-earth orthochromites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 7, n. 1–4, p. 280–285, jan. 1978.
- [12] SHAMIR, N.; SHAKED, H.; SHTRIKMAN, S. Magnetic structure of some rare-earth orthochromites. **Physical Review B**, v. 24, n. 11, p. 6642–6651, 1 dez. 1981.
- [13] PRADO-GONJAL, J. et al. Microwave-Assisted Synthesis, Microstructure, and Physical Properties of Rare-Earth Chromites. **Inorganic Chemistry**, v. 52, n. 1, p. 313–320, 7 jan. 2013.
- [14] BERTAUT, E. F. et al. Some Neutron-Diffraction Investigations at the Nuclear Center of Grenoble. **Journal of Applied Physics**, v. 37, n. 3, p. 1038–1039, mar. 1966.
- [15] SHAMIR, N. . M. M. S. AND S. S. Inelastic Neutron Scattering Spectroscopy of  $R^{3+}$  Levels in  $\text{RCrO}_3$  (R = Pr, Nd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb) AT 4.2 K. **Physica**, v. 90B, p. 217–222,

1977.

[16] HORNREICH, R. M. et al. Magnetization studies in rare-earth orthochromites. VII. LuCrO<sub>3</sub>. **Physical Review B**, v. 13, n. 9, p. 4046–4052, 1 maio 1976.

[17] PATAUD, P.; SIVARDIÈRE, J. Chaleurs spécifiques a basse température de quelques orthoferrites et orthochromites de terres rares. **Journal de Physique**, v. 31, n. 11–12, p. 1017–1023, 1970.

[18] EIBSCHÜTZ, M.; COHEN, R. L.; WEST, K. W. Mössbauer Effect of Er<sup>166</sup> in Erbium Orthochromite. **Physical Review**, v. 178, n. 2, p. 572–575, 10 fev. 1969.

[19] MELTZER, R. S.; MOOS, H. W. Optical Absorption Spectrum of ErCrO<sub>3</sub>. **Journal of Applied Physics**, v. 41, n. 3, p. 1240–1241, mar. 1970.

[20] DAS, H.; RÉBOLA, A. F.; SAHA-DASGUPTA, T. Exploring the possible origin of the *spin* reorientation NdCrO<sub>3</sub>. **Physical Review Materials**, v. 5, n. 12, p. 124416, 27 dez. 2021.

[21] YAMAGUCHI, T. Theory of *spin* reorientation in rare-earth orthochromites and orthoferrites. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 35, n. 4, p. 479–500, jan. 1974.

[22] ZHAO, H. J. et al. Origin of the magnetization and compensation temperature in rare-earth orthoferrites and orthochromates. **Physical Review B**, v. 93, n. 1, p. 014417, 12 jan. 2016.

[23] BERTAUT, E. et al. A Study of Properties and Magnetic Structures of Chromites of Rare Earth and Yttrium. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 2, n. 3, p. 453–458, set. 1966.

[24] YIN, L. H. et al. Role of rare earth ions in the magnetic, magnetocaloric and magnetoelectric properties of RCrO<sub>3</sub> (R = Dy, Nd, Tb, Er) crystals. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, n. 47, p. 11198–11204, 2016.

[25] KHOKHLOV, V. N. D. A. M. K. V. A. T. AND V. A. Temperature hysteresis of the magnetization in orthoferrites at the compensation point. **JETP Lett.**, v. 20, p. 104, 1974.

[26] L., K. P. B. A. M. K. T. M. L. T.; TIMOFEEVA, O. AND V. A. Features of the temperature dependence of the magnetization of thulium orthoferrite. **JETP Lett.**, v. 2, p. 161, 1965.

[27] MELTZER, R. S. Davydov Splitting in the Optical Absorption Spectra of the Cr<sup>3+</sup> <sup>2</sup>E State in Some Rare-Earth Orthochromites. **Physical Review B**, v. 2, n. 7, p. 2398–2411, 1 out. 1970.

[28] HASSON, A. et al. Magneto-optical and magnetization studies in the rare-earth orthochromites. IV. ErCrO<sub>3</sub>. **Physical Review B**, v. 12, n. 11, p. 5051–5067, 1 dez. 1975.

[29] HORNREICH, R. M. et al. Magneto-optical and magnetization studies in the rare-earth orthochromites. VI. NdCrO<sub>3</sub>. **Physical Review B**, v. 12, n. 11, p. 5094–5104, 1 dez. 1975.

[30] SHAMIR, N.; ATZMONY, U. Study of the crystalline electric field on R<sup>3+</sup> in RCrO<sub>3</sub> (R = Pr, Nd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb). **Physica B+C**, v. 94, n. 1, p. 85–90, abr. 1978.

[31] INDRA, A. et al. Magnetoelectric coupling and exchange bias effects in multiferroic

- NdCrO<sub>3</sub>. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 28, n. 16, p. 166005, 27 abr. 2016.
- [32] BERTAUT, E. .; MARESCHAL, J. Etude de la structure magnetique des chromites d'erbium et de neodyme par diffraction neutronique. **Solid State Communications**, v. 5, n. 2, p. 93–97, fev. 1967.
- [33] BARTOLOMÉ, F. et al. Specific heat and magnetic interactions in NdCrO<sub>3</sub>. **Physical Review B**, v. 62, n. 2, p. 1058–1066, 1 jul. 2000.
- [34] INDRA, A. et al. Magnetoelectric coupling and exchange bias effects in multiferroic NdCrO<sub>3</sub>. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 28, n. 16, p. 166005, 27 abr. 2016.
- [35] VAGADIA VAGADIA, M. et al. Influence of Mn-substitution on the magnetic and thermal properties of TbCrO<sub>3</sub>. **JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS**, v. 735, page 1031-1040, 25 fev. 2018.
- [36] T. Kimura, et. al. Magnetic control of ferroelectric polarization, **Nature**, v. 426, page 55-58, 06 nov. 2003.
- [37] M. Staruch, at. al. Effects of holmium substitution on multiferroic properties in Tb<sub>0.67</sub>Ho<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>, **Appl. Phys. Lett.** v.102, 11 fev. 2013.
- [38] J.E. Bouree and J. Hammann, Experimental demonstration of shape effects in terbium orthoferrite, **J. Phys. Fr.** v.36, page 391-397, (1975).
- [39] BLUNDELL, S. **Magnetism in Condensed Matter**. 1 rd ed. Oxford New York: Oxford University Press, 2001.
- [40] J. M. D. COEY. **Magnetism and Magnetic Materials**. 1 ed. ed. New York: Cambridge University Press, 2009.
- [41] A.P. Guimarães, **Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos**, Editora da Universidade de São Paulo, 2009.
- [42] CULLITY, B. D., GRAHAM, C. D. **Introduction To Magnetic Materials**. 2. ed. [s.l: s.n.].
- [43] SPALDIN, N. A. **Magnetic Materials Fundamentals and Applications**. 2nd Editio ed. Santa Barbara: University of California, 2010.
- [44] COEY, J. M. D. **Magnetism and Magnetic Materials**. 1nd. ed. New York: Cambridge University Press, 2010.
- [45] KRISHNAN, K. M. **Fundamentals and Applications of Magnetic Materials**. 1nd. ed. USA: Oxford University Press, 2016.
- [46] BUSCHOW, K. H. J.; BOER, F. R. **Physics of Magnetism and Magnetic Materials**. 1 nd. ed. New York: Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [47] REZENDE, S. M. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. 2nd. ed. São Paulo: Livraria da

Física, 2004.

[48] Fabian, F. A.; **Estudo das propriedades estruturais e magnéticas dos compostos  $YFe_{1-x}Cr_xO_3$  e  $(Y,TR)CrO_{3+\gamma}$  ( $TR = Dy, Gd, Nd$  e  $Pr$ )**. 2016. 121 f. Tese (Doutorado em física) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão, SE, 2016.

[49] KANAMORI, J. Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 10, n. 2–3, p. 87–98, jul. 1959.

[50] ANDERSON, P. W. Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction. **Physical Review**, v. 79, n. 2, p. 350–356, 15 jul. 1950.

[51] MORIYA, T. New Mechanism of Anisotropic Superexchange Interaction. **Physical Review Letters**, v. 4, n. 5, p. 228–230, 1 mar. 1960.

[52] MOSKVIN, A. S. Weak ferrimagnets with competing Dzyaloshinskii-Moriya coupling are perspective for the exchange-bias effect materials. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 463, p. 50–56, out. 2018.

[53] EDERER, C.; FENNIE, C. J. Electric-field switchable magnetization via the Dzyaloshinskii–Moriya interaction:  $FeTiO_3$  versus  $BiFeO_3$ . **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20, n. 43, p. 434219, 29 out. 2008.

[54] WYBOURNE, B. G. **Spectroscopic Properties of Rare Earths**. [s.l.] John Wiley & Sons. Inc., 1965.

[55] COTTON, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2006.

[56] Freeman A. J., Watson R. E., Theoretical Investigation of Some Magnetic and Spectroscopic Properties of Rare-Earth Ions, **Physical Review**, 127, 2058-2075 (1962).

[57] **WebElements**. Disponível em: <[https://www.webelements.com/nexus/wp-content/uploads/2019/06/periodic\\_table\\_webelements\\_2019\\_06\\_22.pdf](https://www.webelements.com/nexus/wp-content/uploads/2019/06/periodic_table_webelements_2019_06_22.pdf)>. Acesso em: 12 jun. 2024.

[58] GERLOCH, M.; CONSTABLE, E. C. **Transition Metal Chemistry: The Valence Shell in d-Block Chemistry**. [s.l.] Wiley, 1994.

[59] MEIKLEJOHN, W. H.; BEAN, C. P. New Magnetic Anisotropy. **Physical Review**, v. 102, n. 5, p. 1413–1414, 1956.

[60] Jesus, J. R. **Exchange bias e magnetização reversa: um estudo em compostos do tipo  $TRCrO_3$  ( $TR = Nd, Dy, Pr$ )**. 2019. 143 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2019.

[61] COUTRIM, L. T. et al. Compensation temperatures and exchange bias  $La_{1.5}Ca_{0.5}CoIrO_6$ . **Physical Review B**, v. 93, n. 17, p. 174406, 9 maio 2016.

[62] MANNA, P. K.; YUSUF, S. M. Two interface effects: Exchange bias and magnetic

- proximity. **Physics Reports**, v. 535, n. 2, p. 61–99, fev. 2014.
- [63] GAYANATH W. F. Magnetic Anisotropy in Transition Metal Systems. **Handbook of Metal Physics**, v. 4, p. 89–100, 2008.
- [64] NOGUÉS, J. et al. Exchange bias in nanostructures. **Physics Reports**, v. 422, n. 3, p. 65–117, dez. 2005.
- [65] KIWI, M. Exchange bias theory. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 234, n. 3, p. 584–595, set. 2001.
- [66] BERKOWITZ, A. E.; TAKANO, K. Exchange anisotropy — a review. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 200, n. 1–3, p. 552–570, out. 1999.
- [67] STAMPS, R. L. Mechanisms for exchange bias. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 33, n. 23, p. R247–R268, 7 dez. 2000.
- [68] RADU, F. et al. Interfacial domain formation during magnetization reversal in exchange-biased CoO/Co bilayers. **Physical Review B**, v. 67, n. 13, p. 134409, 8 abr. 2003.
- [69] SUN, Y. et al. Giant exchange bias in a single-phase magnet with two magnetic sublattices. **Applied Physics Letters**, v. 102, n. 17, p. 172406, 29 abr. 2013.
- [70] MAO, J. et al. Temperature- and magnetic-field-induced magnetization reversal in perovskite  $\text{YFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ . **Applied Physics Letters**, v. 98, n. 19, p. 192510, 9 maio 2011.
- [71] SEGAL, D. Chemical synthesis of ceramic materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 7, n. 8, p. 1297–1305, 1997.
- [72] ATHAYDE, D. D. et al. Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods. **Ceramics International**, v. 42, n. 6, p. 6555–6571, maio 2016.
- [73] KOLTHOFF, I. M. Theory of Coprecipitation. The Formation and Properties of Crystalline Precipitates. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 36, n. 3, p. 860–881, 1 mar. 1932.
- [74] Young, H. D.; Freedman, R.A. **Física IV – Ótica e Física Moderna: 12ª ed.** São Paulo: Editora PEARSON, 2011.
- [75] KOLTHOFF, I. M. Theory of Coprecipitation. The Formation and Properties of Crystalline Precipitates. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 36, n. 3, p. 860–881, 1 mar. 1932.
- [76] PECHARSKY, V. **Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials.** New York: [s.n.].
- [77] CULLITY, B.D. STOCK, S. R. Elements of X-Ray Diffraction. **Pearson Education Limited**, 2014.
- [78] L. V. Azároff, **Elements of X-ray crystallography**, McGraw-Hill Companies, 1968.
- [79] Meneses, C. T. **Estudo da cristalização de nanopartículas de NiO por difração e absorção de raios-X.** 2007. 142 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do

Ceará, Ceará, CE, 2007.

[80] CARLOS DE OLIVEIRA PAIVA SANTOS. **Aplicações do Método de Rietveld e Potencialidades do Método de Scarlett-Madseni** Instituto de Química - UNESP, , 2009.

[81] RIETVELD, H. M. The crystal structure of some alkaline earth metal uranates of the type  $M_3UO_6$ . **Acta Crystallographica**, v. 20, n. 4, p. 508–513, 1 abr. 1966.

[82] RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65–71, 2 jun. 1969.

[83] YOUNG, R. A. The Rietveld Method. 1993.

[84] WILES, D. B.; YOUNG, R. A. A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns. **J. Appl. Cryst.**, v. 14, p. 149–151, abr. 1981.

[85] A., D. B. WILES, R.; YOUNG. A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns. **J. Appl. Cryst.**, p. 149–151, 1981.

[86] BLEICHER, L.; SASAKI, J. M.; PAIVA SANTOS, C. O. Development of a graphical interface for the Rietveld refinement program DBWS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 33, n. 4, p. 1189–1189, 1 ago. 2000.

[87] KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials**. 1. ed. [s.l: s.n.].

[88] GONÇALVES, N. S. et al. Size-strain study of NiO nanoparticles by X-ray powder diffraction line broadening. **Materials Letters**, v. 72, n. April 2012, p. 36–38, 2012.

[89] SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, n. 5, p. 751–767, 1 set. 1976.

[90] MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, n. 6, p. 1272–1276, 1 dez. 2011.

[91] WANG, L. et al. Reversals of magnetization and exchange-bias in perovskite chromite  $YbCrO_3$ . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 662, p. 268–271, mar. 2016.

[92] HOLMES, L.; EIBSCHÜTZ, M.; VAN UITERT, L. G. Field-Induced *Spin* Reorientation in  $ErCrO_3$ . **Journal of Applied Physics**, v. 41, n. 3, p. 1184–1185, mar. 1970.

[93] XIANG, Z.; LI, W.; CUI, Y. Intrinsic structural distortion and exchange interactions in  $SmFe_xCr_{1-x}O_3$  compounds. **RSC Advances**, v. 8, n. 16, p. 8842–8848, 2018.

[94] DANIELS, L. M. et al. Structures and Magnetism of the Rare-Earth Orthochromite Perovskite Solid Solution  $La_xSm_{1-x}CrO_3$ . **Inorganic Chemistry**, v. 52, n. 20, p. 12161–12169, 21 out. 2013.

- [95] ZHOU, J.-S. et al. Intrinsic structural distortion and superexchange interaction in the orthorhombic rare-earth perovskites  $\text{RCrO}_3$ . **Physical Review B**, v. 81, n. 21, p. 214115, 18 jun. 2010.
- [96] MCDANNALD, A. et al. Negative exchange bias in single-phase  $\text{Dy}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CrO}_3$  induced by Nd doping. **Physical Review B**, v. 93, n. 18, p. 184430, maio 2016.
- [97] F. BARTOLOMÉ, M. D. KUZ'MIN, J. BARTOLOMÉ, J. BLASCO, J. G. AND F. S. Low-temperature specific heat of  $\text{NdMO}_3$  (M=Co, Fe, Cr, Ni ): magnetic ordering of Nd. **Solid State Communications**, v. 91, p. 177–182, 1994.
- [98] HORNREICH, R. M.; KOMET, Y.; WANKLYN, B. M. Optical spectroscopy of neodymium orthochromite -  $\text{NdCrO}_3$ . **Solid State Communications**, v. 11, n. 8, p. 969–972, out. 1972.
- [99] RAJESWARAN, B. et al. Field-induced polar order at the Néel temperature of chromium in rare-earth orthochromites: Interplay of rare-earth and Cr magnetism. **Physical Review B**, v. 86, n. 21, p. 214409, 10 dez. 2012.
- [100] BORA, T.; RAVI, S. Sign reversal of magnetization and exchange bias field in  $\text{LaCr}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ . **Journal of Applied Physics**, v. 114, n. 18, p. 183902, 14 nov. 2013.
- [101] HONG, F. et al. Positive and negative exchange bias effects in the simple perovskite manganite  $\text{NdMnO}_3$ . **Applied Physics Letters**, v. 101, n. 10, p. 102411, set. 2012.
- [102] BANERJEE, A. et al. Magnetization reversal and inverse exchange bias phenomenon in the ferrimagnetic polycrystalline compound  $\text{Er}_2\text{CoMnO}_6$ . **Physical Review B**, v. 98, n. 10, p. 104414, 12 set. 2018.
- [103] LI, C. et al. Negative magnetization and the sign reversal of exchange bias field in  $\text{Co}(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.6$ ). **Journal of Applied Physics**, v. 123, n. 9, p. 093902, 7 mar. 2018.
- [104] Barbosa, C.C.S. et al. Coexistence of positive and negative exchange bias effect in Pr-doped  $\text{NdCrO}_3$  samples. **Journal of Alloys and Compounds**. vol. 939, n. 168629. 2023
- [105] Fabiam, F.A. et al. Structural and magnetic phase transition observed in the  $\text{YCrO}_{3+\gamma}$  compound. **Journal of Alloys and Compounds**. vol. 702, p. 244-248. 2017
- [106] SILVA Jr, R.S. et al. Toward the stabilization of perovskite phase at low temperature and decrease of the magnetic ordering by  $\text{Sr}^{2+}$ -doping in  $\text{LaCrO}_3$ . **Chemical Physics Letters**. vol. 787, n. 139278, 2022.
- [107] NITHYA, V.D. et al. Studies on the structural, electrical and magnetic properties of  $\text{LaCrO}_3$ ,  $\text{LaCr}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$  and  $\text{LaCr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$  by sol-gel method. **Materials Research Bulletin**. vol 47, n. 8, p. 1861-1868. 2012.
- [108] SAHU, J.R. et al. Modification of the multiferroic properties of  $\text{YCrO}_3$  and  $\text{LuCrO}_3$  by

Mn substitution. **Solid State Communications**. vol. 145, p. 52-55. 2008.

[109] DURÁN, A. et al. Biferroic LuCrO<sub>3</sub>: Structural characterization, magnetic and dielectric properties. **Materials Chemistry and Physics**. vol. 143, p. 1222-1227. 1014.

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

[111] BUSCHOW, K. H. J.; DE BOER, F. R. **Physics of Magnetism and Magnetic Materials**. Boston, MA: Springer US, 2003.

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

## ANEXO A

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

O modelo de cargas pontuais descreve de forma satisfatória os efeitos de CEF sobre um íon  $4f$  inserido em um sólido, quando esses efeitos são considerados eletrostáticos [110]. Seguindo esse modelo, o potencial elétrico produzido por íons vizinhos (ao íon  $4f$ ) na rede cristalina pode ser representado da seguinte forma:

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

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

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

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

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

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

Aqui,  $A_n^m$  corresponde aos coeficientes desta expansão, cujos valores dependem da estrutura cristalina considerada e determinam a magnitude da interação de CEF [111]. A equação A.3 consiste, na verdade, em matriz cujos elementos podem ser determinados utilizando os operadores equivalentes de Stevens [110]. Dessa forma, ela pode ser reescrita como:

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

onde  $B_n^m$  são os parâmetros de campo cristalino e  $O_n^m$  são os operadores de Stevens. Mais detalhes sobre os  $B_n^m$ , bem como sobre os valores de  $O_n^m$  podem ser encontrados nas referências [110,112].

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

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

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

No presente trabalho, a energia dos níveis de CEF do Tb para o composto  $\text{TbCrO}_3$  foi calculada por meio de simulações de resultados experimentais usando uma Hamiltoniana cúbica perturbada (com uma distorção tetragonal inserida pelo parâmetro  $B_2^0$ ) [110], dada por:

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