UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

Efeito Magnetoelétrico em Óxidos de Titânio Antiferromagnéticos

Leandro Aparecido Stepien de Moraes

Orientador: Prof. Dr. Rafael Sá de Freitas

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Instituto de Física para a obtenção do
título de Mestre em ciências.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Rafael Sá de Freitas (USP)
Prof. Dr. Armando Paduan Filho (USP)
Prof. Dr. Marcos de Abreu Ávila (UFABC)

São Paulo
2015

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Moraes, Leandro Aparecido Stepien de

Efeito Magnetoelétrico em Óxidos de Titânio Antiferromagnéticos — São Paulo, 2015.

Dissertação (Mestrado) — Universidade de São Paulo.

Instituto de Física — Departamento de Física dos Materiais e Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Sá de Freitas

Área de concentração: Física

Unitermos: 1. Ciências exatas; 2. Física da matéria condensada; 3. Magnetismo

USP/IF/SBI-046/2015

Dedico este trabalho a meu pai Abel,
minha avó Genair e meu avô Jan

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer ao professor Dr. Rafael Sá de Freitas pela ajuda e orientação, ao longo destes anos, durante a realização desta dissertação. Pelos inúmeros conselhos, incentivo, paciência (muita paciência!) e dedicação na busca por um trabalho cada vez melhor.

Ao professor Dr. Armando Paduan Filho pelas discussões sobre os mais variados assuntos e por sempre se mostrar disposto a me ajudar.

A Dr. Sueli Hatsumi Masunaga e ao professor Dr. Renato de Figueiredo Jardim por fornecerem as amostras utilizadas na realização deste trabalho.

Aos professores Dr. Fabio Coral Fonseca, do IPEN, e Jason Stewart Gardner, do NIST, por toda a ajuda prestada na tentativa de se obter melhores resultados.

Ao colegas de laboratório Olímpio, Eron, Everton e Gustavo por toda a ajuda prestada e, em especial, ao Olímpio, pela amizade e por proporcionar interessantes conversas a respeito de tudo que se possa imaginar. Também ao pessoal da mecânica, principalmente ao Carlinhos, Magoo e Walter por toda a ajuda na confecção dos porta amostras. E ao Vagner, Rui e Luciano da criogênia, pela ajuda em varias transferências de hélio e, em especial, ao Wagner, pelas inúmeras discussões acerca do sentido da vida.

Aos professores Dr. Excelso Ruberti e Dr. Silvio Roberto Farias Vlach pela compreensão, ajuda e incentivo durante a conclusão deste trabalho. Ao colega de microsonda Mansueto pela amizade e ajuda na reta final desta dissertação. Sem contar seus incríveis ensinamentos sobre a vida, amor, dinheiro, etc. E a todos os colegas do IGc, em especial, Marinês, Vinícius, Sandra, Roger, Soninha, Valéria, Paulinho, Tabata e Emanuel por (não sei como!) me aguentarem todos os dias, e isso já faz dois anos.

Também agradeço ao Zacka pelos 11 anos de amizade, pelos ótimos conselhos (que, por algum motivo, ele nunca segue...) e porque é bem legal ser o padrinho do Davi. Agradeço ao grande amigo que conheci no IFUSP, Gephersson, por me ensinar que podemos viver de forma mais humilde. Também deixo um enorme obrigado a Cíntia, por toda a amizade e incentivo durante o mestrado e, principalmente, porque nada disso seria possível sem um diploma de graduação. Obviamente, não poderia deixar de fora o Marcelo, com o qual tenho altos papos sobre qualquer coisa (sempre com um copo de café na mão).

Ao I. R. Pagnossin por disponibilizar um modelo em $\text{\LaTeX}$ de dissertação nos padrões do IFUSP. Ao Departamento de Física dos Materiais e Mecânica do IFUSP por toda a infraestrutura fornecida, ao programa de pós-graduação do IFUSP que viabilizou financeiramente parte da realização deste trabalho, e ao CNPq pela bolsa.

Resumo

Materiais que apresentam um acoplamento entre as propriedades elétricas e magnéticas, conhecidos como magnetoeletricos, estão despertando a atenção da comunidade acadêmica nos últimos anos principalmente devido ao seu grande potencial tecnológico no desenvolvimento de materiais multifuncionais. Sendo um maior esforço concentrado na obtenção de novos materiais multiferróicos, que são aqueles que possuem duas ou mais ordens ferróicas, em especial os que apresentam ferroeletricidade e ferromagnetismo.

Este trabalho tem como objetivo uma investigação das propriedades dielétricas e magnéticas de um grupo de materiais ainda pouco estudado a fim de se compreender os mecanismos responsáveis pelo efeito magnetoeletrico, de forma a contribuir com a pesquisa nessa área. As amostras estudadas são os óxidos de titânio e cromo $Nd_{(1-x)}A_xCrTiO_5$ ($A = Y, La$) e $GdCrTiO_5$, todos na forma de cerâmicas policristalinas monofásicas. Foram discutidas de que forma a diluição da subrede magnética do neodímio afeta o caráter magnetoeletrico observado nesse material e qual a importância de cada uma das subredes (Nd^{3+}/Gd^{3+} e Cr^{3+}) nas propriedades dielétricas e magnéticas.

Verificamos que o efeito magnetoeletrico é sensível a variações na rede do Nd^{3+} . Entretanto, nossos resultados no composto $GdCrTiO_5$ indicam que as subredes magnéticas são pouco acopladas, o que indica que o ion Cr^{3+} talvez seja o responsável por dirigir o efeito magnetoeletrico nesta família de materiais.

Abstract

The coupling of the electric and magnetic properties in the magnetoelectric compounds is attracting a great deal of interest in the scientific community due to the huge potential for application based on new multifunctional materials. Of special attention are the so-called multiferroics, materials that simultaneously show ferromagnetism and ferroelectricity.

The main purpose of this work is the experimental investigation of the dielectric and magnetic properties of a relatively less known class of materials with the aim to identify the origin of the magnetoelectric coupling. We study the single phase polycrystalline compounds $Nd_{(1-x)}A_xCrTiO_5$ ($A = Y, La$) and $GdCrTiO_5$ and discuss the effect of dilution of the Nd^{3+} ions and the importance of each magnetic sublattice on the samples behavior.

We find that the magnetoelectric effect is susceptible to changes in the Nd^{3+} site. At the same time, our results indicate that the two magnetic sublattices (Nd^{3+}/Gd^{3+} and Cr^{3+}) are only weakly coupled indicating that the Cr^{3+} magnetic sublattice might be responsible for driving the magnetoelectric effect in this family of compounds.

Sumário

Resumo	iii
Abstract	iv
Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	xi
1. Introdução	1
2. Propriedades Magnéticas	3
2.1. Magnetismo de Átomos Independentes	4
2.2. Momentos Magnéticos Interagentes	6
2.2.1. Interação de Troca (<i>Exchange</i>)	6
2.2.2. Interação de Troca Anisotrópica	7
2.2.3. Anisotropia <i>Single Ion</i>	8
2.3. Ordenamentos Magnéticos	8
2.3.1. Paramagnetismo	9
2.3.2. Ferromagnetismo	10
2.3.3. Antiferromagnetismo	11
2.3.4. Contribuição Magnética para a Capacidade Térmica	12
3. Propriedades Dielétricas	15
3.1. Mecanismos de Polarização Dielétrica	16
3.2. Caracterização Dielétrica	18
3.2.1. Obtenção da Permissividade Elétrica	19

4. Multiferróicos e Efeito Magnetoelétrico	20
4.1. Materiais Multiferróicos	20
4.1.1. Multiferróicos Tipo I	23
4.1.2. Multiferróicos Tipo II	24
4.2. Breve História do Efeito Magnetoelétrico	27
4.3. Acoplamento Magnetoelétrico	28
4.3.1. Acoplamento Intrínseco	28
4.3.2. Acoplamento Extrínseco	31
5. Descrição Experimental	32
5.1. Medidas Magnéticas	33
5.1.1. Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM)	33
5.1.2. SQUID	34
5.2. Medidas de Calorimetria	36
5.3. Medidas de Permissividade Elétrica	38
5.4. Preparação das Amostras	39
6. Resultados	40
6.1. Considerações a Respeito da Estrutura Cristalina - $NdCrTiO_5$	41
6.2. Caracterização do Magnetoelétrico $NdCrTiO_5$	48
6.3. Efeitos de Diluição da rede Nd^{3+}	51
6.3.1. $Nd_{1-x}Y_xCrTiO_5$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$ e 0.5)	51
6.3.2. $Nd_{1-x}La_xCrTiO_5$ ($x = 0.1$ e 0.2)	58
6.4. Propriedades Magnéticas e Dielétricas do $GdCrTiO_5$	65
7. Discussão	73
8. Conclusão	77
A. Frustração Magnética	78
B. Software de Aquisição	81
Referências Bibliográficas	85

Lista de Figuras

2.1. Ferromagnetismo fraco induzindo em antiferromagneto pela interação Dzyaloshinskii–Moriya (DM).	8
2.2. Susceptibilidade magnética em função da temperatura para um material: a) paramagnético; b) ferromagnético; c) antiferromagnético.	9
2.3. Magnetização em função do campo magnético para um material ferromagnético.	11
2.4. Tipos de ordenamento antiferromagnético.	12
3.1. Mecanismos de origem da polarização em dielétricos.	16
3.2. Resposta dielétrica dos materiais em função da frequência do campo elétrico aplicado.	17
3.3. Capacitor de placas paralelas e circuito equivalente.	19
4.1. Controle de fase em ferróicos e multiferróicos.	21
4.2. Diferentes origens para a ferroeletricidade em multiferróicos tipo I. . . .	25
4.3. Espiral magnética para cadeia de spins Heisenberg.	26
4.4. Efeito da interação Dzyaloshinskii–Moriya (DM).	27
4.5. Simetria de reversão temporal e inversão espacial em ferróicos.	30
5.1. Design de um Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM).	34
5.2. Esquema simplificado de um SQUID DC.	36
5.3. Esquema simplificado de montagem da amostra no calorímetro.	37
5.4. Circuito básico da ponte de capacitância e esquema de montagem da amostra.	38
6.1. Difratoograma do $NdCrTiO_5$ à temperatura ambiente.	41
6.2. Célula unitária do $NdCrTiO_5$	42

6.3. Estrutura cristalina e magnética do $NdCrTiO_5$. Momento magnético do Cr^{3+} está orientado ao longo do eixo cristalográfico c , enquanto que os momentos do Nd^{3+} encontram-se no plano ab	43
6.4. Evolução com temperatura dos parâmetros de ordem magnéticos. A intensidade mostrada é proporcional ao quadrado da magnetização. Medidas realizadas por Jason S. Gardner - NIST/USA	44
6.5. Estrutura cristalina e interações entre Cr^{3+} e átomos vizinhos no $NdCrTiO_5$	45
6.6. Estrutura cristalina e magnética e interações entre primeiros e segundos vizinhos para o Cr^{3+}	46
6.7. Estrutura cristalina e interações entre vizinhos para o Nd^{3+}	47
6.8. Rede magnética do Nd^{3+}	47
6.9. Magnetização em função do campo magnético aplicado para o $NdCrTiO_5$ em $T = 2K$	48
6.10. Susceptibilidade magnética e contribuição magnética do calor específico em função da temperatura para o $NdCrTiO_5$ para $H = 0.05T$ e $0T$ respectivamente.	49
6.11. Permissividade elétrica efetiva em função da temperatura para o $NdCrTiO_5$ em diferentes campos magnéticos.	50
6.12. Diagrama de fases do $NdCrTiO_5$. $C_1(T)$ e $C_2(T)$ correspondem aos picos da curva de calor específica, $\epsilon'(T)$ o pico na permissividade, $M(H)$ o ponto de inflexão da curva de magnetização em função do campo e $\chi(T)$ representando a transição T_1 e o máximo na susceptibilidade magnética.	51
6.13. Magnetização em função do campo magnético aplicado para o $Nd_{1-x}Y_xCrTiO_5$ ($x = 0$ e 0.5) em $T = 2K$	52
6.14. Susceptibilidade magnética em função da temperatura para o $Nd_{1-x}Y_xCrTiO_5$ ($x = 0, 0.1, 0.3$ e 0.5) a $H = 500Oe$	53
6.15. Exemplo de ajuste linear utilizado para cálculo do momento efetivo e θ_{CW}	54
6.16. Permissividade elétrica efetiva em função da temperatura para o $Nd_{0.9}Y_{0.1}CrTiO_5$ em diferentes campos magnéticos.	55
6.17. Permissividade elétrica efetiva em função da temperatura para o $Nd_{0.8}Y_{0.2}CrTiO_5$ em diferentes campos magnéticos.	56
6.18. Permissividade elétrica efetiva em função da temperatura para o $Nd_{0.7}Y_{0.3}CrTiO_5$ em diferentes campos magnéticos.	56
6.19. Permissividade elétrica efetiva em função da temperatura para o $Nd_{0.5}Y_{0.5}CrTiO_5$ em diferentes campos magnéticos.	57

6.20. Temperatura de transição AF do $Nd_{1-x}Y_xCrTiO_5$ e variação da permissividade elétrica em T_1 em função de x para um campo de $7T$	58
6.21. Difrátograma do $La_{0.2}Nd_{0.8}CrTiO_5$ à temperatura ambiente.	59
6.22. Magnetização em função do campo magnético aplicado para o $Nd_{1-x}La_xCrTiO_5$ ($x = 0, 0.1$ e 0.2) em $T = 2K$	60
6.23. Susceptibilidade magnética em função da temperatura para o $Nd_{1-x}La_xCrTiO_5$ ($x = 0, 0.1$ e 0.2) a $H = 500Oe$	60
6.24. Contribuição magnética do calor específico em função da temperatura para o $La_{0.1}Nd_{0.9}CrTiO_5$ para $H = 0T$	61
6.25. Permissividade elétrica efetiva em função da temperatura para o $Nd_{0.9}La_{0.1}CrTiO_5$ em diferentes campos magnéticos.	63
6.26. Permissividade elétrica efetiva em função da temperatura para o $Nd_{0.8}La_{0.2}CrTiO_5$ em diferentes campos magnéticos.	63
6.27. Diagrama de fases do $Nd_{1-x}La_xCrTiO_5$ ($x = 0.1$ e 0.2).	64
6.28. Susceptibilidade magnética AC em função da temperatura para o $GdCrTiO_5$ a $H_{DC} = 0T$ e $h_{AC} = 2Oe$ oscilando a $f = 155Hz$, onde é possível ver um pico em $T_2 = 0.9K$	65
6.29. Susceptibilidade magnética AC a $155Hz$ em função do campo aplicado para o $GdCrTiO_5$ em diferentes temperaturas.	66
6.30. Susceptibilidade magnética AC em função da temperatura para o $GdCrTiO_5$ a $H_{DC} = 2T$ e $h_{AC} = 1Oe$ oscilando a $f = 0.5Hz$, onde é possível ver um pico em $T_1 = 11K$	67
6.31. Magnetização em função do campo magnético aplicado para o $GdCrTiO_5$ em diferentes temperaturas. Pontos representam os dados experimentais, linhas o ajuste desses dados pela equação 2.7.	68
6.32. Momento magnético em função de H/T para diferentes temperaturas.	69
6.33. Calor específico em função da temperatura para o $GdCrTiO_5$ em diferentes.	70
6.34. Parte real da permissividade elétrica efetiva em função da temperatura para o $GdCrTiO_5$ em diferentes campos magnéticos.	71
6.35. Parte imaginária da permissividade elétrica efetiva em função da temperatura para o $GdCrTiO_5$ em diferentes campos magnéticos.	71
6.36. Diagrama de fases do $GdCrTiO_5$	72
A.1. Interação ferro e antiferromagnética para redes quadrada e triangular.	79
A.2. Inverso da susceptibilidade magnética.	79

Lista de Figuras

B.1. Fluxograma do diagrama de blocos do programa.	81
B.2. Painel de configurações do programa de aquisição de dados para a ponte de capacitância.	82
B.3. Painel gráfico do programa de aquisição de dados para a ponte de capacitância.	82

Lista de Tabelas

- 6.1. Tabela com os valores do momento magnético efetivo por fórmula unitária calculado para o $Nd_{1-x}Y_xCrTiO_5$ a partir dos dados experimentais, momento efetivo teórico, θ_{CW} e índice de frustração magnética (utilizando como T_C a mudança de inclinação da susceptibilidade magnética). 54
- 6.2. Tabela com os valores do momento magnético efetivo por fórmula unitária calculado para o $Nd_{1-x}La_xCrTiO_5$ a partir dos dados experimentais, momento efetivo teórico, θ_{CW} e índice de frustração magnética (utilizando como T_C a mudança de inclinação da susceptibilidade magnética). 61
- 6.3. Tabela com os valores das temperaturas onde ocorre algum tipo de transição para o $Nd_{0.9}La_{0.1}CrTiO_5$. T_C em $\chi(T)$ foi escolhido como sendo o ponto de inflexão após atingir o máximo em T_2 62
- 6.4. Tabela com os valores do momento magnético efetivo por fórmula unitária calculado para o $GdCrTiO_5$ a partir dos dados experimentais, momento efetivo teórico, θ_{CW} e índice de frustração magnética (utilizando como T_C a mudança de inclinação da susceptibilidade magnética). 66

1

Introdução

Fenômenos elétricos e magnéticos são bastante conhecidos, tendo sido estudados durante décadas. Grande parte dos dispositivos eletrônicos usados nos dias de hoje se baseiam em materiais que apresentam um ordenamento espontâneo de seus dipolos elétricos ou de seus spins, tais materiais são conhecidos como ferroelétricos e magnéticos, respectivamente. A descoberta da coexistência de ferroeletricidade e magnetismo em um mesmo material é relativamente recente[1] e vem causando um grande interesse no mundo acadêmico tendo em vista o seu enorme potencial de aplicação. Estes novos materiais trazem a possibilidade de um controle direto de uma grandeza magnética (elétrica) por meio de um campo elétrico (magnético) externo aplicado. Tal controle somente é possível devido a um acoplamento entre os dois subsistemas, conhecido como acoplamento Magnetoelétrico (ME)[2, 3].

Devido a dificuldade em sintetizar materiais multiferróicos, ou seja, materiais que apresentam duas ou mais ordens ferróicas, o estudo da magnetoeletricidade acabou por deixar de ser um tema de grande interesse da academia e caiu no esquecimento por volta da década de 1970. Poucas publicações surgiram nos anos seguintes, sem que nenhum trabalho de grande relevância fosse publicado. Essa situação se manteve até por

volta da década de 1990, quando o interesse no acoplamento magnetoelétrico ressurgiu, principalmente devido ao interesse da indústria em possíveis aplicações tecnológicas. Com a publicação do trabalho de N. Hill em 2000[4] discutindo o porque de tanta dificuldade na obtenção de materiais multiferróicos o estudo da magnetoeletricidade recuperou o fôlego, sendo a década seguinte marcada por um crescimento vertiginoso do número de trabalhos publicados nessa área. Em virtude desse fenômeno não ter sido exaustivamente estudado, como por exemplo o acoplamento do ferromagnetismo com a ferroeletricidade, em parte por sua recente confirmação, mas principalmente devido a grande dificuldade em sintetizar compostos que apresentem tal acoplamento, o objetivo desta dissertação é fornecer uma descrição para o efeito ME. Iremos, através de uma análise das propriedades dielétricas e magnéticas de materiais conhecidos como titanatos, tentar contribuir com uma representação e interpretação dos processos físicos que regem este fenômeno, possibilitando assim a base científica necessária para o desenvolvimento de novos materiais de interesse tecnológico.

Os compostos escolhidos para o estudo do acoplamento ME foram os óxidos de titânio e cromo $ACrTiO_5$, sendo A um elemento terra-rara de valência 3+, devido ao fato de já se ter observado este efeito em uma amostra desta família, o $NdCrTiO_5$ [5, 6, 7], mas sem que nenhum outro estudo desse tipo tenha sido realizado em materiais com diferentes íons A^{3+} . Em 1970[8] foi analisada a estrutura cristalina e magnética de uma amostra policristalina de $NdCrTiO_5$ através de difração de nêutrons e raios-X a partir da qual se observou um ordenamento do tipo antiferromagnético (AF).

Neste trabalho iremos analisar algumas propriedades dielétricas e magnéticas e, ver de que forma se relacionam, no $Nd_{1-x}La_xCrTiO_5$ ($x = 0.1$ e 0.2) e $Nd_{1-x}Y_xCrTiO_5$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$ e 0.5). Também estudaremos o efeito da substituição total do íon Nd^{3+} por Gd^{3+} nas propriedades magnetodielétricas.

Esta dissertação foi dividida em 7 capítulos. Nesse primeiro capítulo foi exposto o que nos motivou para a realização deste trabalho no estudo do efeito magnetoelétrico; do capítulo 2 ao 4 é feita uma revisão dos principais fundamentos teóricos necessários para o estudo destes fenômenos; no capítulo 5 temos a descrição do aparato experimental e das técnicas envolvidas para a caracterização dos materiais; no capítulo 6 serão expostos os resultados experimentais; no capítulo 7 serão discutidos os resultados obtidos e por fim, no capítulo 8 temos a conclusão deste trabalho, bem como propostas para futuros trabalhos.

2

Propriedades Magnéticas

Conhecer o estado de ordenamento magnético do material a ser estudado é de fundamental importância para que se possa entender o comportamento dos materiais em estudo. As propriedades magnéticas dos materiais são devidas principalmente aos momentos magnéticos dos elétrons em camadas atômicas incompletas, no caso de átomos e, de elétrons desemparelhados na banda de condução, este último caso ocorre nos metais[9]. Os momentos atômicos podem interagir de diferentes formas entre si e com a rede, resultando em diversos estados de ordenamento magnético possíveis.

Ao aplicarmos um tratamento clássico para tentar compreender a origem do momento magnético em átomos, para um sistema em equilíbrio termodinâmico, concluímos que a magnetização total será sempre nula, quaisquer que sejam as condições, isso foi verificado primeiramente por Bohr (1911) e, posteriormente, por van Leeuwen (1919). O teorema de Bohr-van Leeuwen[10] deixa claro a necessidade de um tratamento quântico na descrição (microscópica) do magnetismo em um sistema de partículas nas quais os momentos magnéticos dos átomos podem interagir ou não com seus vizinhos. Todos os materiais apresentam alguma característica magnética, em qualquer faixa de temperatura, e sua origem está na estrutura eletrônica dos átomos. Na maioria dos

casos podemos descrever as propriedades magnéticas através do modelo Hamiltoniano, conforme será descrito abaixo.

2.1. Magnetismo de Átomos Independentes

O momento angular total ($\mathbf{J}$) de um átomo está diretamente ligado com o momento angular orbital ($\mathbf{L}$) e o spin ($\mathbf{S}$) dos elétrons desemparelhados, de forma que podemos definir o momento magnético total para um átomo como:

$$\boldsymbol{\mu} = -\frac{\mu_B}{\hbar}(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \quad (2.1)$$

sendo $\hbar$ a constante de Planck reduzida e μ_B o magneton de Bohr, que pode ser escrito em função da carga elementar (e) e da massa (m_e) do elétron:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (2.2)$$

μ_B expressa o momento de dipolo magnético de um elétron. Devido às regras de Hund temos que $\boldsymbol{\mu}$ deve ser paralelo a $\mathbf{J}$ e, podemos reescrever a equação 2.1 como:

$$\boldsymbol{\mu} = -\frac{g\mu_B\mathbf{J}}{\hbar} \quad (2.3)$$

onde g é denominado fator g de Landé[11]. Consideremos um sistema formado por átomos não interagentes e submetidos a um campo magnético externo $\mathbf{B} = B\hat{z}$ e paralelo a $\boldsymbol{\mu}$ (por conveniência), o acoplamento entre o momento e o campo é conhecido como interação Zeeman, que pode ser descrita através do Hamiltoniano:

$$\mathcal{H}_Z = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} \quad (2.4)$$

seus multipletos serão desdobrados em $2J + 1$ subníveis representados pelo número quântico azimutal m_J e com autovalores de energia dado por:

$$U_{m_J} = g\mu_B m_J B \quad (2.5)$$

Estando o sistema em equilíbrio térmico, podemos definir a proporção de átomos que se encontram num estado m_J através da distribuição de Boltzmann e, consequentemente,

obter o momento magnético médio por átomo $\langle \mu_z \rangle$:

$$\langle \mu_z \rangle = g\mu_B \sum_{m_J} m_J P(U_{m_J}) \quad (2.6)$$

onde $P(U_{m_J})$ é a função de distribuição de Boltzmann. Sabendo que a magnetização é o momento magnético total por unidade de volume, com um pouco de cálculo e utilizando a relação 2.5 podemos reescrever a equação 2.6 como[9]:

$$\langle \mu_z \rangle = g\mu_B J B_J(x), \quad (2.7)$$

na qual

$$x = \frac{g\mu_B J B}{k_B T}, \quad (2.8)$$

e $B_J(x)$ é a função de Brillouin[9, 11, 12], k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura ($k_B T$ corresponde à energia térmica do sistema). Para regimes de baixos campos ou em altas temperaturas x é pequeno, nesse caso a função de Brillouin passa a variar linearmente com x . Ou seja, a magnetização do sistema será:

$$M = \frac{N\langle \mu_z \rangle}{V} \approx \frac{ng^2\mu_B^2 J(J+1)B}{3k_B T} \quad (2.9)$$

sendo $n = N/V$. Note que o fato da energia térmica variar linearmente com a temperatura implica em curvas de magnetização em função de B/T idênticas para um sistema de átomos não interagentes, qualquer que seja a temperatura[11]. O resultado acima nos fornece a susceptibilidade magnética χ^M :

$$\chi^M = \mu_0 \frac{\partial M}{\partial B} = \frac{\mu_0 n g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (2.10)$$

onde C é a constante de Curie e a relação acima, entre a susceptibilidade magnética e a temperatura, é conhecida como lei de Curie.

Sabendo que $|\mathbf{J}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar$ e comparando as equações 2.3 e 2.10 podemos encontrar o momento magnético efetivo (μ_{ef}) do sistema:

$$\mu_{ef} = g\sqrt{J(J+1)} \quad (2.11)$$

Os valores obtidos experimentalmente para o momento efetivo dos terras-raras estão, em geral, de acordo com o calculado teoricamente (eq. 2.11), entretanto, no caso dos metais de transição existe uma enorme discrepância entre os valores teórico e

experimental.

Um átomo em uma estrutura cristalina está sujeito ao campo coulombiano de seus vizinhos, este campo é conhecido como campo cristalino e pode ter grande influência sobre seus orbitais. Os metais de transição da série *d* ficam com sua órbita fortemente acoplada com a rede, enquanto que a interação spin-órbita é fraca. Isso faz com que os spins tenham certa facilidade em rotacionar para se alinhar com um campo magnético externo, ao passo que o momento angular orbital permanece "congelado" em sua posição, não contribuindo para a magnetização, esse fenômeno é conhecido como *quenching* do momento angular orbital. Ao considerarmos $\mathbf{L} = 0$ no momento angular total ($\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$), o momento efetivo experimental fica em acordo com o valor teórico. Nas terras-raras (série *f*) não existe o *quenching* de $\mathbf{L}$ devido aos elétrons da camada *f* serem blindados pelas camadas *5p* e *6s*, fazendo com que esses elétrons não sofram tanto os efeitos do campo cristalino.

Esse sistema, com momentos magnéticos não interagentes, é conhecido como paramagnético. Caso se tenha um sistema nanométrico o momento magnético não seria quantizado (os momentos no interior da partícula se movimentariam de forma organizada) o que resultaria em um análogo clássico da função de Brillouin, no caso, a função de Langevin descreveria bem esse pequeno agregado de átomos[9]. Esse tipo de sistema é conhecido como superparamagnético e possuem momento efetivo de algumas ordens de grandeza maior que o paramagnético. Outras contribuições para o momento magnético, denominadas paramagnetismo de Pauli, van Vleck e o diamagnetismo contribuem muito pouco para a susceptibilidade (assim como o magnetismo nuclear) sendo, geralmente, desprezados[9, 10, 11].

2.2. Momentos Magnéticos Interagentes

Na seção anterior vimos sistemas em que os momentos magnéticos dos átomos interagem somente com o campo externo aplicado e não entre si. Entretanto, em alguns casos, um momento atômico pode interagir com outro, resultando em um ordenamento de longo alcance mesmo na ausência de um campo externo. Essa interação pode ter diferentes origens, possibilitando diversos tipos de ordenamento.

2.2.1. Interação de Troca (*Exchange*)

A interação de troca descreve um acoplamento do tipo spin-spin e se deve à interações de Coulomb e ao princípio de exclusão de Pauli. Podemos descrever a interação de

troca através da Hamiltoniana de Heisenberg:

$$\mathcal{H}_{EXC} = - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (2.12)$$

onde J_{ij} é a integral de troca entre os spins i e j . Em muitos casos a integral é uma constante para $\{i,j\}$ primeiros vizinhos e zero para os demais casos. Se considerarmos o caso em que os elétrons estejam no mesmo átomo, por questões energéticas, a integral de troca costuma ser positiva[10]. Quando elétrons de diferentes átomos interagem a situação fica mais complicada.

Para dois átomos vizinhos em que existe uma sobreposição dos orbitais magnéticos dos dois átomos envolvidos teremos uma troca direta. Esse tipo de interação não é muito comum devido à dificuldade que existe em encontrar sistemas com uma sobreposição direta de orbitais magnéticos. A partir da função de onda resultante podemos deduzir se a interação de troca é do tipo ferromagnética ($J > 0$) ou antiferromagnética ($J < 0$).

Em alguns casos a interação de troca é mediada por um terceiro átomo não magnético, temos então a troca indireta ou supertroca (*superexchange*), ou seja, os orbitais dos átomos magnéticos não estão sobrepostos e a interação entre os spins se dá através do orbital do átomo intermediário. A supertroca é diretamente sensível ao grau de sobreposição do orbitais magnético e de ligação, bem como do tipo de ligação química[13]. A integral de troca será positiva ou negativa dependendo dos orbitais, das ligações e dos estados dos spins envolvidos.

2.2.2. Interação de Troca Anisotrópica

A interação de troca anisotrópica, também conhecida como interação Dzyaloshinskii-Moriya[14, 15] ou troca antissimétrica, ocorre somente quando existe um acoplamento spin-órbita e pode ser representada pelo Hamiltoniano:

$$\mathcal{H}_{DM} = \sum_{ij} \mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \quad (2.13)$$

sendo $\mathbf{D}_{ij}$ o vetor Dzyaloshinskii. Quando $\mathbf{D}_{ij}$ é antiparalelo à $\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$ a energia é minimizada, tal configuração pode causar um pequeno desvio dos spins o que, por sua vez, pode induzir um ferromagnetismo fraco em um sistema antiferromagnético (Fig. 2.1). A direção de $\mathbf{D}_{ij}$ pode ser determinada a partir de algumas regras[15], sendo nulo quando existe simetria de inversão no ponto médio do caminho que conecta os sítios i e j .

Figura 2.1.: Ferromagnetismo fraco induzindo em antiferromagneto pela interação Dzyaloshinskii–Moriya (DM). **a)** spins alinhados antiparalelamente. **b)** se $\mathbf{D}_{ij}$ é perpendicular aos spins e está saindo da folha, um pequeno desvio nas direções de $\mathbf{S}_i$ e $\mathbf{S}_j$ irá ocorrer afim de minimizar a energia, induzindo um estado *canted* antiferromagnético (nessas condições um ferromagnetismo fraco aparece).

2.2.3. Anisotropia *Single Ion*

A anisotropia magnetocristalina é devido ao acoplamento spin-órbita. Um campo cristalino forte o suficiente pode interferir nos mecanismos de troca, ou seja, os spins acabam percebendo o potencial da rede através da interação com os orbitais, criando eixos preferenciais de magnetização. O termo *single ion* tem forte dependência com o tipo de simetria da rede e pode ser representado por[11]:

$$\mathcal{H}_{SI} = -D \sum_{i=1}^N (\delta_i \cdot \mathbf{S}_i)^2 \quad (2.14)$$

no qual D é o fator que determina a força da interação, δ_i é o eixo de anisotropia (eixo fácil) e N é o número de sítios envolvidos.

Existem inúmeros outros tipos de interações entre os momentos atômicos e o sistema, como a interação hiperfina, dipolar, dupla troca, troca indireta RKKY, entre outras, que são desprezíveis ou inexistentes nos materiais a serem estudados aqui. Dependendo das interações presentes e de sua magnitude irá existir uma direção preferencial de orientação dos momentos locais, resultando em um arranjo magnético específico.

2.3. Ordenamentos Magnéticos

Como visto na seção 2.1, as propriedades magnéticas dos materiais está relacionada à presença de elétrons desemparelhados na banda de condução e a camadas atômicas parcialmente preenchidas ($3d$ e $4f$). Dependendo do tipo de interação entre os momentos

Figura 2.2.: Susceptibilidade magnética em função da temperatura para um material: **a)** Paramagnético - A susceptibilidade magnética segue a lei de Curie, para campos suficientemente menores que o campo de saturação a magnetização varia de forma linear com o campo; **b)** Ferromagnético - Para temperaturas acima de T_C a susceptibilidade desses materiais segue a lei de Curie-Weiss[11], abaixo desse ponto o comportamento da curva dependerá do tipo de material; **c)** Antiferromagnético - A susceptibilidade atinge um valor máximo na temperatura de transição antiferromagnética (temperatura de Néel - T_N), apresentando um comportamento que depende do alinhamento entre o campo aplicado e os spins. Uma projeção do inverso da susceptibilidade de um antiferromagneto no eixo da temperatura fornece um análogo à temperatura de Curie-Weiss (θ_{CW}). (adaptado de [11])

uma ordem magnética de longo alcance poderá se estabelecer no material. Existem muitas outras estruturas magnéticas além das descritas a seguir como, por exemplo, mágnons (ondas de spins quantizadas) de vários tipos. Aqui nos limitaremos a uma breve revisão dos três principais ordenamentos.

2.3.1. Paramagnetismo

Um material paramagnético é uma substância cujos átomos ou moléculas possuem momento de dipolo magnético não nulo, porém orientados aleatoriamente de forma a se obter uma magnetização total nula. Ao serem expostos a campos magnéticos externos seus dipolos tendem a se alinhar paralelamente ao campo, entretanto esse alinhamento não é perfeito devido à agitação térmica ($k_B T$), sendo a orientação final definida de forma a se minimizar a energia do sistema. Sendo a magnetização uma variável termodinâmica, se tratarmos de sistemas em equilíbrio térmico podemos descrever com precisão os efeitos por trás do paramagnetismo.

Ao aplicar-se um campo magnético externo a curva da magnetização em função do campo é bem descrita pela função de Brillouin (eq. 2.7 e 2.8), enquanto que seu comportamento com a temperatura é descrito pela lei de Curie (eq. 2.10). Sua

magnetização é da forma:

$$\mathbf{M} = \chi^M \mathbf{H} \quad (2.15)$$

aqui $\mathbf{H}$ é o campo magnético externo, diferentemente do campo $\mathbf{B}$ (indução magnética) que corresponde ao campo magnético no interior do material. Sendo o campo $\mathbf{H}$ definido pela equação:

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} - \mathbf{M} \quad (2.16)$$

onde μ_0 a permeabilidade magnética do material no vácuo. Na figura 2.2a é mostrado o comportamento de um material paramagnético como função da temperatura.

2.3.2. Ferromagnetismo

Materiais que possuam momentos de dipolo magnético que tendem a se alinhar de forma paralela e que apresentam uma magnetização de saturação, histerese e, mesmo após o campo ser desligado possuam uma magnetização residual (magnetização remanente), são conhecidos como ferromagnéticos (Fig. 2.3). Em geral, são constituídos por inúmeros domínios magnéticos orientados aleatoriamente, ou seja, a magnetização total é nula. Quando submetidos a um campo externo os domínios orientados paralelamente ao campo tendem a crescer sobre os demais até o ponto em que todos os spins compartilhem a mesma direção, no caso, à do campo aplicado e atinge-se sua saturação. Mesmo após o campo ser removido alguns domínios ainda permanecem orientados, resultando em uma magnetização remanescente, que se estende até temperaturas da ordem de T_C , nesse ponto a energia térmica do sistema se equipara à energia de interação dos spins e a magnetização cai para zero. Acima da temperatura de transição ferromagnética o material se comporta como um paramagneto (Fig. 2.2b) e pode ser descrito pela lei de Curie-Weiss[11]:

$$\chi^M = \frac{C}{T - T_C} \quad (2.17)$$

a equação acima é derivada da eq. 2.10, sendo que o campo $\mathbf{B}$ deve ser acrescido de um campo molecular (campo de troca ou, ainda, campo de Weiss) responsável pela interação que tende a alinhar os spins e representado por $\lambda \mathbf{M}$. Fazendo a substituição

$\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{B} + \lambda \mathbf{M}$ em 2.10 e usando a relação 2.11 encontramos que:

$$T_C = \frac{\mu_{ef}^2 n \lambda}{3k_B} \quad (2.18)$$

onde λ é a constante constante de campo molecular.

Figura 2.3.: Magnetização em função do campo magnético para um material ferromagnético.

2.3.3. Antiferromagnetismo

Antiferromagnetismo consiste no alinhamento dos momentos magnéticos no mesmo sentido, mas em direções opostas de forma a se ter uma magnetização total nula. Este alinhamento pode ocorrer de varias formas: aos pares, entre subredes, planos cristalinos, etc (Fig. 2.4). Seja qual for o tipo, o importante é que um material antiferromagnético possui um certo ordenamento de seus spins que quando somados resultam em uma magnetização total nula. O comportamento da susceptibilidade pode ser visto na figura 2.2c. Até a temperatura de transição antiferromagnética (temperatura de Néel) seu comportamento é paramagnético. Ao aplicarmos um campo magnético alguns dos domínios podem se alinhar ao campo, indo contra a interação antiferromagnética, o que causa uma pequena magnetização. Para campos suficientemente intensos todos os spins se alinham paralelamente.

Se considerarmos um sistema antiferromagnético formado por duas sub-redes ($\uparrow$ e $\downarrow$) ferromagnéticas opostas, temos que o campo molecular de cada sub-rede será:

$$\mathbf{B}_{\uparrow} = -\lambda \mathbf{M}_{\downarrow} \quad (2.19)$$

Figura 2.4.: Tipos de ordenamento antiferromagnético.

$$\mathbf{B}_{\downarrow} = -\lambda \mathbf{M}_{\uparrow} \quad (2.20)$$

usando a relação 2.10 e acrescentando o termo referente ao campo molecular (2.19 e 2.20), teremos um sistema de duas equações cuja solução nos fornece[11]:

$$T_N = \lambda C = \frac{\mu_{ef}^2 n \lambda}{3k_B} \quad (2.21)$$

Com base no exposto acima vemos que o inverso da susceptibilidade de sistemas ferromagnéticos extrapola para valores positivos de temperatura, enquanto que em sistemas antiferromagnéticos se obtém valores negativos.

2.3.4. Contribuição Magnética para a Capacidade Térmica

A capacidade térmica corresponde a quantidade de energia necessária para que um determinado material aumente sua temperatura em 1 grau. Podemos definí-la em termos de variáveis termodinâmicas, como por exemplo, em função da entropia S , da forma:

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \quad (2.22)$$

onde C_P é a capacidade térmica a pressão constante e T a temperatura do sistema. Nos sólidos $C_P \approx C_V$ (C_V - capacidade térmica a volume constante). Em geral, temos que a capacidade térmica de um sistema pode ser expressa como:

$$C_T = C_e + C_{ph} + C_m \quad (2.23)$$

sendo C_T a capacidade térmica total. C_e , C_{ph} e C_m são a contribuição eletrônica,

da rede (fônons) e magnética (mágnons) da capacidade térmica, respectivamente. O estudo da capacidade térmica de sólidos é muito útil pois, em geral, transições de fases estruturais ou magnéticas são claramente identificadas como picos e/ou anomalias nas curvas de capacidade térmica em função da temperatura.

A partir da energia interna de um conjunto de fônons com frequência ω e lembrando que eles obedecem a estatística de Bose-Einstein[16], encontramos que sua dependência com a temperatura, dada pelo modelo de Debye[11], é:

$$C_{ph} = 9R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2.24)$$

onde R é a constante molar dos gases, T a temperatura e Θ_D é a temperatura de Debye expressa como:

$$\Theta_D = \frac{hc}{2\pi k_B} \left(6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.25)$$

na qual h é a constante de Planck, c a velocidade do som no material e N/V é o total de moléculas por unidade de volume.

Sendo x :

$$x = \frac{h\omega}{2\pi k_B T} \quad (2.26)$$

Para o regime de baixas temperaturas, isto é, $x \gg 1$, o termo exponencial na equação 2.24 domina, resultando em uma contribuição da rede do tipo:

$$C_{ph} = \frac{12R\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad (2.27)$$

No caso da contribuição eletrônica, sendo o elétron uma partícula de spin 1/2, ele obedecerá a estatística de Fermi-Dirac[16], o que fornece uma energia interna para um gás de elétrons da forma:

$$E_{el} = \frac{3N_e k_B^2 T^2}{2E_F} \quad (2.28)$$

na qual E_F é a energia de Fermi, escrita como:

$$E_F = \frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \left(\frac{3\pi^2 N_e}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (2.29)$$

onde N_e é o número de elétrons e m_e a massa do elétron. Para temperaturas muito

menores que E_F/k_B temos que:

$$C_{el} = \left(\frac{3N_e k_B^2}{E_F} \right) T = \gamma T \quad (2.30)$$

A partir da equação 2.23, concluímos que a contribuição magnética da capacidade térmica será:

$$C_m = C_T - (\gamma T + \beta T^3) \quad (2.31)$$

Após eliminarmos as demais contribuições, a capacidade térmica magnética pode fornecer informações muito úteis a respeito do sistema, por exemplo, em baixas temperaturas um material ferromagnético apresenta C_m proporcional a $T^{3/2}$ [17]. Muitas vezes se utiliza o calor específico magnético, que corresponde à capacidade térmica normalizada pela massa.

3

Propriedades Dielétricas

Materiais dielétricos são aqueles que possuem a capacidade de armazenar energia quando submetidos a um campo elétrico externo. Diferentemente de materiais condutores, nos dielétricos (isolantes), as cargas em seu interior sofrem um deslocamento relativo em suas posições (em nível atômico ou molecular), sob a presença de um campo elétrico, induzindo uma polarização $\mathbf{P}$ em sua superfície. De forma geral os dielétricos podem ser divididos em dois grupos, os constituídos por moléculas polares e apolares. Moléculas polares são formadas por dipolos elétricos permanentes, ou seja, existe um deslocamento espontâneo das cargas positiva e negativa com relação ao centro de simetria. Sob a presença de um campo externo esses dipolos tendem a se alinhar, criando um campo oposto ao aplicado. No caso de moléculas apolares não existe a presença de dipolos permanentes, porém um campo externo pode gerar o deslocamento de cargas necessário para criar um dipolo elétrico, induzindo um estado polarizado. A polarização pode ocorrer por meio de mecanismos distintos, dependendo do tipo de material e do campo aplicado, tais mecanismos serão discutidos a seguir.

3.1. Mecanismos de Polarização Dielétrica

A polarização consiste no alinhamento dos dipolos elétricos, atômicos ou moleculares, através da atuação de um campo elétrico externo. Os principais mecanismos para a origem da polarização em dielétrico são: polarização eletrônica, polarização iônica, polarização de orientação, polarização de cargas espaciais e a polarização de interface (Efeito Maxwell-Wagner)[18, 19, 20]. Materiais dielétricos geralmente apresentam, ao menos, um dos tipos de polarização elétrica.

Figura 3.1.: Mecanismos de origem da polarização em dielétricos. **a)** Polarização eletrônica causada pela distorção da nuvem eletrônica sob ação de um campo elétrico. **b)** Polarização iônica decorrente do deslocamento relativo dos íons. **c)** Polarização de orientação, na qual dipolos permanentes tendem a se orientar quando submetidos a um campo.

A polarização eletrônica ocorre em todos os dielétricos e consiste do deslocamento da nuvem eletrônica dos átomos, em relação ao seu núcleo, através da aplicação de um campo elétrico externo, originando um dipolo. A polarização iônica é decorrente do deslocamento dos cátions do material na direção do campo, enquanto que os ânions seguem o caminho contrário (oposto ao campo) e só ocorre em materiais iônicos. A polarização de orientação se dá através da rotação de dipolos permanentes, criados devido a um desbalanceamento na distribuição de cargas da molécula e ocorre quando a molécula possui liberdade suficiente para rotacionar sob a ação do campo. Temos também a polarização de cargas espaciais que ocorre quando existe um acúmulo de cargas entre a interface eletrodo-dielétrico em função dos portadores de carga não serem totalmente neutralizados devido à imperfeições da interface. Por fim temos a polarização de interface, observada no contorno de grão de materiais heterogêneos, em

vazios e impurezas, podendo criar pequenas regiões condutoras em meio ao dielétrico, fazendo com que os portadores de carga se acumulem no contorno de grão dessas estruturas criando um dipolo local. A polarização total de um material corresponde a soma de todas as contribuições. Um esquema dos mecanismos citados pode ser visto na figura 3.1.

Figura 3.2.: Resposta dielétrica dos materiais em função da frequência do campo elétrico aplicado para os diferentes mecanismos em termos da parte real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da permissividade elétrica do material. (adaptado de [21])

Cada um dos mecanismos citados acima possui um tempo próprio de resposta à aplicação de um campo. Cada tipo de polarização irá requerer um tempo mínimo próprio de reorientação vinculado ao quão capaz o dipolo é de acompanhar um campo elétrico alternado. A frequência máxima com a qual o dipolo consegue se reorientar é conhecida como frequência de relaxação, nessa frequência a perda dielétrica será máxima. Em frequências acima da de relaxação o dipolo não consegue acompanhar a variação do campo, deixando de contribuir para a polarização. Um esquema dessa dependência com a frequência pode ser visto na figura 3.2.

Alguns dielétricos podem apresentar dipolos permanentes capazes de interagir entre si de forma a se orientarem em uma mesma direção, na ausência de um campo externo, criando domínios (de forma análoga aos materiais ferromagnéticos). Esses materiais são conhecidos como ferroelétricos e apresentam uma polarização remanescente abaixo de uma temperatura crítica T_c (temperatura de Curie). Para temperaturas acima de T_c o material encontra-se em um estado paraelétrico (apolar).

3.2. Caracterização Dielétrica

Em dielétricos temos que o vetor densidade de fluxo elétrico ou deslocamento elétrico ($\mathbf{D}$) é dado por:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (3.1)$$

sendo ϵ_0 a permissividade no vácuo. A relação entre $\mathbf{P}$ e $\mathbf{E}$ depende do tipo de material, por simplicidade vamos considerar um material linear, isotrópico e homogêneo. Nesse caso a polarização é definida como

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E} \quad (3.2)$$

com χ sendo a susceptibilidade elétrica. Reescrevendo a equação 3.1 em função da 3.2, obtemos

$$\mathbf{D} = \epsilon_0(1 + \chi)\mathbf{E} = \epsilon_0 \epsilon_r \mathbf{E} = \epsilon \mathbf{E} \quad (3.3)$$

definimos aqui a permissividade elétrica ϵ e a constante dielétrica ϵ_r (ou permissividade relativa) do material. Ao ser submetido a um campo elétrico variável no tempo a permissividade elétrica terá duas componentes, uma em fase com o campo elétrico (ϵ') e outra fora de fase (ϵ''). Temos, então, uma permissividade complexa da forma:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (3.4)$$

ϵ'' é a perda dielétrica e está relacionado com a dificuldade que o dipolo tem de acompanhar as variações do campo elétrico, ou seja, é a medida do quanto dissipativo um material é para um campo. ϵ' é a medida do quanto da energia do campo aplicado o material é capaz de armazenar. Uma outra forma de expressar a parte real e imaginária da permissividade é através do ângulo de perda (δ)

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{\text{energia perdida por ciclo}}{\text{energia armazenada por ciclo}} \quad (3.5)$$

Materiais dielétricos ideais não apresentam portadores de carga, ou seja, são isolantes perfeitos. Entretanto, na prática, a aplicação de um campo elétrico pode induzir uma corrente no material e, nesse caso temos um termo adicional na permissividade que corresponde à razão entre a condutividade elétrica complexa (σ^*) do material e a

frequência (ω) do campo, definindo assim a permissividade complexa efetiva ϵ_e^* :

$$\epsilon_e^* = \epsilon'_e - i\epsilon''_e = \epsilon^* + \frac{\sigma^*}{i\omega} = (\epsilon' + \frac{\sigma''}{\omega}) - i(\epsilon'' + \frac{\sigma'}{\omega}) \quad (3.6)$$

3.2.1. Obtenção da Permissividade Elétrica

A permissividade elétrica costuma ser um parâmetro importante para a caracterização de dielétricos. A partir de medidas da capacitância podemos obter a permissividade do material. Consideremos um capacitor de placas paralelas, no caso, uma seção fina do dielétrico entre dois eletrodos, conforme figura 3.3.

Figura 3.3.: Capacitor de placas paralelas e circuito equivalente. C_p é a capacitância e G a condutância do sistema.

Para o circuito acima a admitância (Y) é dada por:

$$Y = G + i\omega C_p = i\omega C_0 \epsilon = i\omega C_0 \left(\frac{C_p}{C_0} - i \frac{G}{\omega C_0} \right) \quad (3.7)$$

na qual C_0 é a capacitância do sistema sem o dielétrico e C_p com o dielétrico entre os eletrodos. Comparando as equações 3.6 e 3.7, e sabendo que $G = \sigma A/d$, obtemos que:

$$\epsilon'_e = \frac{C_p d}{\epsilon_0 A} \quad (3.8)$$

$$\epsilon''_e = \frac{G d}{\epsilon_0 \omega A} \quad (3.9)$$

sendo d a espessura do dielétrico, A a área do eletrodo. Esse método de medida é extremamente preciso, principalmente para baixas frequências e materiais pouco espessos.

4

Multiferróicos e Efeito Magnetoelétrico

Nesse capítulo será abordada uma breve descrição do que são materiais multiferróicos e suas principais características, bem como uma revisão histórica do efeito ME, desde sua concepção até sua descoberta experimental. Na sequência irá ser exposto alguns dos principais modelos teóricos da atualidade que descrevem os processos físicos por detrás desse fenômeno a fim de descrever o acoplamento ME propriamente dito.

4.1. Materiais Multiferróicos

Em 1994 Schmid[22] introduziu pela primeira vez o termo multiferróico ao fazer referência àqueles materiais em que duas ou três das possíveis ordens ferróicas primárias existentes (ferromagnetismo, ferroeletricidade e ferroelasticidade) coexistiam em uma mesma fase. Um esquema simplificado[23] das possíveis interações ferróicas pode ser visto na figura 4.1. Quando acontece de existir algum tipo de acoplamento entre algumas dessas ordens podem surgir efeitos interessantes, como o efeito ME.

Considerando um cristal ferróico, ou seja, que possua dois ou mais estados de orientação, podemos alternar entre esses estados (movimentação das paredes de domínio)

Figura 4.1.: Controle de fase em ferróicos e multiferróicos. Campo elétrico E , magnético H , e a tensão σ controlam a polarização elétrica P , a magnetização M e a deformação ε , respectivamente. Em um material ferróico, P , M ou ε são gerados de forma espontânea para produzir ferroeletricidade, ferromagnetismo ou ferroelasticidade, respectivamente. Em um multiferróico a coexistência de ao menos duas formas ferróicas de ordenamento conduz a interações adicionais. Em um multiferróico magnetoelétrico, um campo magnético pode controlar P ou um campo elétrico pode controlar M (setas verdes). (retirado de [23])

através da aplicação de uma força externa. Tal mudança entre os diferentes estados pode induzir uma tensão mecânica (σ), campo elétrico (E), campo magnético (H), ou uma combinação dos três. As diferentes ordens ferróicas podem ser obtidas a partir da energia livre de Gibbs que determina a estabilidade de um estado orientado e pode ser expressa em termos de seu diferencial dG [18]:

$$dG = SdT - x_{ij}d\sigma_{ij} - P_idE_i - M_idH_i \quad (4.1)$$

sendo S a entropia, T a temperatura, x_{ij} a deformação, σ_{ij} a tensão mecânica, P_i a polarização, E_i o campo elétrico, M_i a magnetização e H_i o campo magnético. Os índices i e j referem-se às coordenadas cartesianas, assumindo valores de 1 a 3.

A deformação x_{ij} pode ser expressa como uma combinação de uma deformação espontânea (x_0) acrescida de uma deformação induzida por uma tensão mecânica, campo magnético e campo elétrico, conforme equação 4.2:

$$x_{ij} = x_{(0)ij} + s_{ijkl}\sigma_{kl} + d_{kij}E_k + Q_{kij}H_k \quad (4.2)$$

Na equação acima s_{ijkl} é o tensor constante elástica, d_{kij} o coeficiente piezoelétrico e

Q_{kij} o coeficiente piezomagnético. De forma análoga à deformação, podemos expandir a polarização P_i e a magnetização M_i em termos de uma contribuição espontânea e diversas contribuições induzidas.

$$P_i = P_{(0)i} + d_{ijk}\sigma_{jk} + \chi_{ij}^E E_j + \alpha_{ij} H_j \quad (4.3)$$

$$M_i = M_{(0)i} + Q_{ijk}\sigma_{jk} + \alpha_{ji} E_j + \chi_{ji}^M H_j \quad (4.4)$$

Nas equações acima χ_{ij}^E e χ_{ji}^M são a susceptibilidade elétrica e magnética, respectivamente; α_{ij} e α_{ji} são os coeficientes magnetoelétricos; d_{ijk} é o coeficiente piezoelétrico e Q_{ijk} é o coeficiente piezomagnético. Reescrevendo a equação 4.1 em função de x_{ij} , P_i e M_i , e integrando, teremos o potencial termodinâmico válido para todos os estados. Se considerarmos um cristal com dois estados de orientação distintos podemos escrever a diferença de energia entre eles (ΔG), na presença de campos externos, como:

$$\begin{aligned} \Delta G = \Delta x_{(0)ij}\sigma_{ij} + \Delta P_{(0)i}E_i + \Delta M_{(0)i}H_i + \frac{1}{2}\Delta s_{ijkl}\sigma_{ij}\sigma_{kl} + \frac{1}{2}\Delta\chi_{ij}^E E_i E_j + \\ \frac{1}{2}\Delta\chi_{ij}^M H_i H_j + 2\Delta d_{ijk}E_i\sigma_{jk} + 2\Delta Q_{ijk}H_i\sigma_{jk} + 2\Delta\alpha_{ij}H_i E_j \end{aligned} \quad (4.5)$$

Com base na equação 4.5 podemos inferir uma quantidade enorme de fenômenos ao analisarmos quais termos são importantes, por exemplo, se $\Delta M_{(0)}$ for não nulo estamos diante de um material ferromagnético.

Dentre as possibilidades temos a coexistência de duas ordens ferróicas em particular, a ferroeletricidade e o ferromagnetismo, podendo resultar em um material multiferróico magnetoelétrico. Entretanto, combinar em uma mesma fase tanto o ferromagnetismo como a ferroeletricidade não é uma tarefa fácil, tendo em vista que cada um destes ordenamentos possui suas próprias peculiaridades física, estrutural e eletrônica, o que acaba por tornar extremamente difícil a síntese de novos materiais multiferróicos monofásicos já que as condições necessárias para a ferroeletricidade e ferromagnetismo costumam ser incompatíveis, conforme discutido abaixo. Ainda não se tem certeza do porque de tamanha dificuldade em reunir estas duas propriedades, porém sabe-se que essa multiferroicidade está intimamente relacionada com a ocupação da camada d [4].

A origem do magnetismo nos materiais está relacionada com a presença de elétrons desemparelhados, geralmente nas camadas d ou f . No caso da ferroeletricidade são muitos os possíveis mecanismos existentes, sendo conveniente, portanto, dividirmos os

multiferróicos em diferentes grupos de acordo com a origem da ferroeletricidade. Grosso modo podemos dividi-los em dois grupos, multiferróicos tipo I e tipo II. Aqueles em que a ferroeletricidade e o magnetismo são oriundos de diferentes mecanismos, o que resulta em um acoplamento ME fraco ou inexistente sendo que ambos os ordenamentos ocorrem de forma independente entre si, são conhecidos como multiferróicos tipo I. Há também a possibilidade do magnetismo ser o responsável pela ferroeletricidade, quando isso acontece existe um forte acoplamento entre ambas as propriedades, é o caso dos multiferróicos do tipo II. Os multiferróicos tipo I possuem alta polarização elétrica e na maioria das vezes são bons ferroelétricos com uma temperatura de transição elétrica e magnética acima da temperatura ambiente como, por exemplo, o $BiFeO_3$ ($T_{FE} \cong 1100K$, $T_C = 643K$ e $P \cong 90\mu C/cm^2$). Já o tipo II, apesar do forte acoplamento ME, possui baixa temperatura de transição magnética e polarização elétrica, como o $TbMnO_3$ ($T_{FE} \cong 28K$, $T_C = 41K$ e $P \cong 0.06\mu C/cm^2$).

4.1.1. Multiferróicos Tipo I

Um grupo muito interessante para se estudar a multiferroicidade é o das perovskitas de metais de transição, materiais com estrutura do tipo ABO_3 , pois possuem inúmeros representantes, alguns deles com interessantes propriedades magnéticas (como as manganitas, por exemplo), enquanto que outros são tradicionais ferroelétricos (como o PZT - $(PbZr)TiO_3$). Nas perovskitas a ferroeletricidade parece ser devida aos metais de transição com a camada d vazia (d^0) que tendem a se deslocar ao longo de uma direção preferencial com relação ao centro de simetria de cargas do sistema. Um exemplo desse efeito ocorre na perovskita $BaTiO_3$ [24] na qual o Ti^{4+} estabelece uma forte ligação covalente com um dos oxigênios ao seu redor, fazendo com que ele se desloque na direção desse oxigênio ao mesmo tempo em que se distancia dos demais. Essa movimentação para fora do centro de simetria acaba induzindo um estado ferroelétrico. Já o ferromagnetismo, normalmente, requer um metal de transição com a camada d parcialmente preenchida (d^n) sendo o tipo de interação de troca entre os elétrons desemparelhados a responsável pela magnetização espontânea. Esta incompatibilidade entre os mecanismos responsáveis por ambas as ordens ferróicas é conhecido como "problema d^0 - d^n ". Por esse motivo se faz necessário um novo mecanismo capaz de unir estas duas ordens em uma mesma fase. Uma primeira ideia de como unir ambas as propriedades foi proposta por Smolenskii *et al.*[25], na qual ele sugere substituir parte dos cátions não magnéticos d^0 do sítio B de perovskitas ferroelétricas por metais de transição d^n (Fig.4.2a), como no caso dos compostos $Pb(Mn_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ e $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$. A desvantagem desta

técnica é que o material tende a ter uma baixa temperatura de transição magnética devido a diluição dos cátions magnéticos e o acoplamento ME, em regra, é fraco.

Uma outra forma para se combinar a ferroeletricidade e o magnetismo é observada na perovskita $BiFeO_3$ e, provavelmente, no $BiMnO_3$ e $PbVO_3$. Apesar dos metais de transição Pb^{2+} e Bi^{3+} não possuírem a camada d vazia, ainda assim, essas perovskitas são ferroelétricas. Isso se deve ao fato desses íons possuírem um par de elétrons na camada $6s$ que não participam da ligação química[28] ("lone pair") sendo que esse par pode se alinhar em uma determinada direção criando um dipolo elétrico local que pode se orientar com os demais dipolos, surgindo a ferroeletricidade (Fig. 4.2b).

Temos também o caso da ferroeletricidade geométrica[29], observada primeiramente na manganita $YMnO_3$, na qual a origem da ferroeletricidade ocorre devido a um alinhamento atômico não centro-simétrico. Nesse exemplo o poliedro MnO_5 (Fig.4.2d) sofre uma pequena rotação, afim de obter um melhor empacotamento atômico, que aproxima os íons de oxigênio do Y formando pequenos dipolos que resultam em uma polarização elétrica.

Por fim temos o ordenamento de carga, também conhecido como ferroeletricidade eletrônica, geralmente está associado com compostos que contenham metais de transição de diferentes valências[27]. Caso ocorra um ordenamento de cargas no qual os sítios e as ligações deixem de ser equivalentes, a simetria de inversão é quebrada e temos um sistema ferroelétrico. A figura 4.2 mostra um esquema simplificado para as diferentes origens da ferroeletricidade nos multiferróicos do tipo I.

4.1.2. Multiferróicos Tipo II

Nesse grupo, em virtude da ferroeletricidade ser originada a partir do magnetismo, o acoplamento entre ambos é forte. Geralmente, a ordem ferroelétrica está associada com ordenamentos do tipo antiferromagnético, o que implica em uma baixa temperatura de transição. Uma grande variedade de ordenamentos de spins (colinear ou não colinear) pode gerar a quebra de simetria necessária para o surgimento de um estado polarizado e é nesse ponto que entra a frustração magnética[30]. Uma explicação mais detalhada sobre frustração pode ser vista no apêndice A.

A frustração magnética é a responsável por induzir uma variação espacial na magnetização[31]. Como exemplo, tomemos uma cadeia unidimensional de spins Heisenberg com interação ferromagnética (FM) entre primeiros vizinhos e antiferromagnética (AF) entre segundos vizinhos. A interação AF irá frustrar um ordenamento FM e, caso a interação AF seja forte o suficiente ($J' > \frac{|J|}{4}$) o sistema irá atingir um estado

Figura 4.2.: Diferentes origens para a ferroelectricidade em multiferróicos tipo I. **a)** Ferroelectricidade devido a íons d^0 (setas verdes) e íons magnéticos d^n (setas vermelhas). **b)** O ordenamento "lone pair" do Bi^{3+} induz uma polarização elétrica. **c)** Ordenamento de cargas. Sítios e ligações não são equivalentes, resultando num ordenamento ferroelétrico. **d)** Ferroelectricidade geométrica. A rotação do polihedro MnO_5 cria dipolos entre as ligações $\text{Y} - \text{O}$. (adaptado de [26, 27])

Figura 4.3.: Espiral magnética para cadeia de spins Heisenberg. Para interação de troca FM ($J < 0$) entre primeiros vizinhos e AF ($J' > 0$) entre segundos vizinhos o estado fundamental corresponde a um ordenamento do tipo espiral magnética, sendo $\mathbf{Q}$ o vetor de onda e e_1 e e_2 o plano da espiral. (adaptado de [31])

de mínima energia possível através de um ordenamento magnético do tipo espiral (Fig. 4.3), descrito pela eq.4.6.

$$\mathbf{M} = M_0(e_1 \cos \mathbf{Q} \mathbf{x}_n + e_2 \sin \mathbf{Q} \mathbf{x}_n) \quad (4.6)$$

no qual $\mathbf{Q}$ é o vetor de onda, e e_1 e e_2 definem o plano da espiral. Sendo que a polarização elétrica ($\mathbf{P}$) é induzida, nesse tipo de ordenamento, através de uma relaxação da rede, por meio de uma interação Dzyaloshinskii–Moriya (DM)[32, 33], conforme a eq.4.7.

$$\mathbf{P} \propto \mathbf{e}_{ij} \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \quad (4.7)$$

sendo $\mathbf{e}_{ij}$ o vetor que conecta os sítios dos spins $\mathbf{S}_i$ e $\mathbf{S}_j$. Para a espiral da eq.4.6, o dipolo elétrico induzido seria ortogonal ao eixo de rotação dos spins (e_3) e ao vetor de onda. Esse tipo de ordenamento espiral induzindo a ferroeletricidade foi primeiramente abordado, do ponto de vista microscópico, por Katsura, Nagaosa, e Balatsky[32]. Em seguida, a partir de uma análise fenomenológica, por Mostovoy[34]. Katsura e colaboradores[32] consideraram que uma corrente de spin ($\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$) induzida entre dois spins acoplados não colinearmente (efeito Aharonov-Casher) seria capaz de gerar uma polarização elétrica. Na prática temos uma interação DM inversa, na qual dois spins não colineares acoplados empurram um átomo de oxigênio entre eles para fora do centro de simetria de cargas através de um deslocamento da rede[33] (Fig.4.4).

Uma outra forma de o magnetismo induzir a ferroeletricidade se dá a partir de

Figura 4.4.: Efeito da interação Dzyaloshinskii–Moriya (DM) na perovskita cúbica $RMnO_3$. Íons de oxigênio são deslocados para fora (espiral magnética no sentido horário) da cadeia de átomos devido à distorção da rede, o que induz o surgimento de um momento de dipolo elétrico.

estruturas de spins com ordenamentos colineares em materiais frustrados, através de um mecanismo conhecido como “*exchange striction*”. Consideremos uma cadeia de spins unidimensional do tipo Ising, com interação FM ($J < 0$) entre primeiros vizinhos e AF ($J' > 0$) entre segundos vizinhos. No caso de $J' > \frac{|J|}{2}$ teremos um estado fundamental de ordenamento do tipo UP-UP-DOWN-DOWN[35, 31] que quebra a simetria de inversão. Nesse ponto, a magnetostricção irá aproximar os spins paralelos entre si ao passo que estica as ligações entre spins antiparalelos, induzindo um estado polarizado.

4.2. Breve História do Efeito Magnetoelétrico

Em 1894, apenas com base em uma análise da simetria do sistema, Pierre Curie foi o primeiro a prever a possibilidade[36] de polarização elétrica de uma molécula com a aplicação de um campo magnético. Após alguns anos, em 1926, Debye[37], pela primeira vez, utiliza a expressão magnetoelétrico para descrever tal fenômeno. Mais alguns anos se passam até que, em 1957, Landau e Lifshitz[38] mostraram que somente para determinadas simetrias e estruturas magnéticas o coeficiente magnetoelétrico seria não nulo, ou seja, seria possível uma resposta magnetoelétrica. Em 1959, Dzyaloshinskii[39] previu a existência do efeito ME para o antiferromagneto Cr_2O_3

com base em considerações de simetria e, no ano seguinte Astrov[1] confirmou essa previsão ao observar experimentalmente um controle da magnetização a partir do campo elétrico. Na sequência Folen *et al.*[40] verificaram para este mesmo óxido um controle da polarização elétrica a partir de um campo magnético aplicado externamente.

Entretanto, devido ao fato do efeito ME ser extremamente fraco, por exemplo, para o Cr_2O_3 temos que $\alpha = 20mV/cmOe$ o que é equivalente ao alinhamento de um spin em um milhão sob um campo elétrico da ordem de $1MV/cm$, e o número de materiais ME ser pequeno houve um declínio nas pesquisas direcionadas sobre esse assunto após 1973. Somente a partir do ano 2000 com uma investigação teórica de Hill[4] e com o surgimento de materiais que apresentam um novo mecanismo para a ferroeletricidade[41, 29, 42, 43] o interesse nos materiais ME ressurgiu.

4.3. Acoplamento Magnetoelétrico

Materiais que apresentam algum tipo de acoplamento entre suas propriedades elétricas e magnéticas são conhecidos como materiais magnetoelétricos. Nesses materiais uma eventual ordem elétrica (magnética), desconsiderando-se o caso de um campo elétrico (magnético) externo aplicado, estará vinculada à presença de um campo magnético (elétrico).

4.3.1. Acoplamento Intrínseco

Para um material monofásico sob a influência de um campo elétrico E , um campo magnético H e uma tensão σ podemos reescrever a expressão geral da energia livre (dG) eq.4.1 do sistema como uma série de potências, sendo que a energia necessária para sair de um domínio no estado orientado G_A para um outro domínio G_B é dada por $\Delta G = G_A - G_B$ [44]:

$$\begin{aligned} \Delta G = & \Delta x_{(0)ij} \sigma_{ij} + \Delta P_{(0)i} E_i + \Delta M_{(0)i} H_i + \frac{1}{2} \Delta s_{ijkl} \sigma_{ij} \sigma_{kl} + \frac{1}{2} \Delta \chi_{ij}^E E_i E_j + \\ & \frac{1}{2} \Delta \chi_{ij}^M H_i H_j + \Delta d_{ijk} E_i \sigma_{jk} + \Delta Q_{ijk} H_i \sigma_{jk} + \Delta \alpha_{ij} H_j E_i + \frac{\Delta \beta_{ijk}}{2} H_j H_k E_i + \quad (4.8) \\ & \frac{\Delta \gamma_{ijk}}{2} E_j E_k H_i + \dots \end{aligned}$$

sendo β_{ijk} e γ_{ijk} coeficientes magnetoelétricos de segunda ordem. O tensor α_{ij} corresponde ao acoplamento ME linear, ao passo que β_{ijk} e γ_{ijk} correspondem ao efeito

ME bilinear[18]. Na equação (4.8) foi utilizada a convenção de soma de Einstein, ou seja, existe uma soma sobre os índices repetidos. Por conveniência, o fator 2 visto na equação 4.5 foi absorvido pelos tensores d_{ijk} , Q_{ijk} e α_{ij} em 4.8.

Apesar da relativa divergência entre as propriedades elétricas e magnéticas, resultado da diferença de comportamento observado entre carga e corrente com respeito a uma reversão temporal, o físico e matemático escocês James Clerk Maxwell foi capaz de unificar estas duas propriedades em um conjunto de equações conhecidas como equações de Maxwell, em sua homenagem. Com base nas equações de Maxwell é possível verificar que uma inversão temporal, substituição de $t \rightarrow -t$, mantém o campo elétrico $\mathbf{E}$ e a polarização $\mathbf{P}$ inalterados nas equações, porém a magnetização $\mathbf{M}$ e o campo magnético $\mathbf{H}$ mudam de sentido. Por outro lado, ao realizarmos uma inversão espacial, $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$, $\mathbf{E}$ e $\mathbf{P}$ sofrem uma mudança de sentido enquanto que $\mathbf{H}$ e $\mathbf{M}$ permanecem inalterados. Com base nisso e sabendo que α_{ij} é nulo em sistemas sem estrutura magnética encontramos que apenas algumas classes de simetria magnética[38, 44] possuem a estrutura magnética necessária para que seja possível o acoplamento entre ambas as propriedades elétrica e magnética, sendo que tal estrutura pode surgir por meio da aplicação de um campo magnético externo. Para o efeito ME linear tais classes de simetria são aquelas que mantêm o termo da energia livre, $E_i H_j$, invariante após as transformações de t e r , ou seja, as que apresentam simultaneamente uma quebra de simetria de reversão temporal e inversão espacial. A simetria $(t \rightarrow -t, \mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r})$ é conservada. Uma ilustração pode ser vista na figura 4.5.

Para obtermos a relação direta entre a polarização elétrica como função do campo magnético ($P_i(\mathbf{H})$) e a magnetização em função do campo elétrico ($M_i(\mathbf{E})$), considerando um sistema livre de tensão ($\sigma = 0$), basta tomarmos as derivadas parciais da energia livre, eq.(4.8), com relação ao campo elétrico E_i e ao campo magnético H_i , respectivamente. Tomando, em seguida, $\mathbf{E} = 0$ tais relações termodinâmicas nos fornecem:

$$P_i(\mathbf{H}) = -\frac{\partial G(\mathbf{E}, \mathbf{H})}{\partial E_i} = P_{(0)i} + \alpha_{ij} H_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j H_k + \dots \quad (4.9)$$

que caracteriza a dependência da polarização elétrica com o campo magnético. Analogamente, para $\mathbf{H} = 0$ temos:

$$M_i(\mathbf{E}) = -\frac{\partial G(\mathbf{E}, \mathbf{H})}{\partial H_i} = M_{(0)i} + \alpha_{ji} E_j + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} E_j E_k + \dots \quad (4.10)$$

que expressa a relação entre a magnetização e o campo elétrico externo. Nem sempre o tratamento acima é a melhor opção ao se trabalhar com multiferróicos, isto porque χ_{ij}^E e χ_{ij}^M apresentam histerese, criando uma dependência com a história do material.

Figura 4.5.: Simetria de reversão temporal e inversão espacial em ferríticos. **a)** Ferromagnético. Classicamente o momento magnético local $\mathbf{m}$ pode ser representado por uma carga em movimento circular. Uma inversão espacial não produz efeito sobre $\mathbf{m}$, entretanto uma reversão temporal inverte o sentido do movimento e, consequentemente de $\mathbf{m}$. **b)** Ferroelétrico. Um dipolo elétrico local $\mathbf{p}$ pode ser representado por uma carga assimetricamente alocada em uma célula unitária com carga total nula. Apesar da não dependência temporal, uma inversão espacial alterna $\mathbf{p}$. **c)** Multiferróico. Não possui simetria de reversão temporal ou inversão espacial. (adaptado de [3])

Uma alternativa é utilizar os campos resultantes no lugar de campos externos. Em determinados casos é válida a aproximação dos campos resultantes pela polarização e magnetização[45]. Alguns trabalhos em mecanismos microscópicos baseados na mecânica quântica, ao invés dos macroscópicos com uma abordagem termodinâmica, tentam encontrar modelos teóricos mais precisos para descrever sistemas ferríticos[46, 47], o que não é tão simples tendo em vista que a complexidade da Hamiltoniana cresce rapidamente com o número de orbitais envolvidos.

A partir da Hamiltoniana perturbada[48] é possível mostrar que o sistema será termodinamicamente estável somente se

$$\alpha_{ij}^2 < \chi_{ii}^E \chi_{jj}^M \quad (4.11)$$

com χ^E e χ^H as susceptibilidades elétrica e magnética, respectivamente. Analisando a equação acima (eq.4.11) verificamos que o efeito magnetoelétrico, em tese, deverá ser maior para materiais com alta permissividade elétrica e alta permeabilidade magnética. Dos compostos que apresentam o efeito ME, os ferroelétricos (ϵ grande) e os ferromagnéticos (μ grande) são os que possuem maiores coeficientes de acoplamento ME, para os multiferróicos (materiais ferroelétricos e ferromagnéticos) esses valores são ainda maiores. Em uma análise mais profunda vemos que, diferentemente de α_{ij} que

é limitado pela equação 4.11, os termos de ordem superior não apresentam qualquer tipo de restrição. Para campos externos intensos β_{ijk} e γ_{ijk} , por exemplo, podem ser dominantes sobre o termo linear.

4.3.2. Acoplamento Extrínseco

Devido ao baixo número de materiais multiferróicos monofásicos conhecidos, o interesse na pesquisa e desenvolvimento de multiferróicos compósitos[49] cresceu. Ao contrário dos multiferróicos monofásicos, nos compósitos o acoplamento entre as ordens ocorre de forma indireta, ou seja, as propriedades elétrica e magnética são acopladas uma a outra de forma mecânica, através de uma tensão (*strain*). Como exemplo, tomemos um compósito bifásico formado por um material piezoelétrico imerso em uma matriz magnetostrictiva, neste caso, ao aplicarmos um campo magnético sobre o sistema a fase magnetostrictiva irá sofrer uma deformação que acarretará numa tensão sobre a fase piezoelétrica resultando em uma polarização elétrica diferente da inicial (efeito ME direto). Um esquema simplificado é mostrado abaixo:

$$ME_D = \frac{\text{magnético}}{\text{mecânico}} \times \frac{\text{mecânico}}{\text{elétrico}} \quad (4.12)$$

$$ME_I = \frac{\text{elétrico}}{\text{mecânico}} \times \frac{\text{mecânico}}{\text{magnético}}$$

ME_D é o efeito ME direto e ME_I é o efeito ME indireto. Para o efeito magnetoelétrico indireto, um campo elétrico externo irá deformar a fase piezoelétrica que, por sua vez, transmitirá uma tensão para a fase magnetostrictiva induzindo uma magnetização. Nesses casos o acoplamento é extrínseco e ocorre através de uma interação elástica entre as fases. Diferentemente do efeito intrínseco, a intensidade do acoplamento extrínseco não é limitada, podendo ser muitas ordens de grandeza superior a encontrada em sistemas monofásicos. Existindo uma grande variedade de ferroelétricos e ferromagnéticos à temperatura ambiente, se torna relativamente simples a confecção de multiferróicos que apresentem magnetoeletricidade em altas temperaturas, essenciais para futuras aplicações tecnológicas. Nos compósitos magnetoelétricos o acoplamento pode ser mediado de outras formas além da tensão[49], como através de um acúmulo de cargas na interface entre as duas fases[50], *exchange bias*[51, 52], ou ainda através de junções túnel ferroelétrica com eletrodos ferromagnéticos[53]. O tipo de design do compósito varia bastante, sendo escolhido de forma a maximizar o efeito ME[54].

5

Descrição Experimental

Neste capítulo será descrito o procedimento experimental para a caracterização magnética e dielétrica das amostras estudadas juntamente com sua preparação. Para a caracterização magnética foi utilizado um Magnetômetro de Amostra Vibrante (*Vibrating Sample Magnetometer* - VSM) em conjunto com um criostato que permitiu a realização de medidas de magnetização em função do campo magnético e da temperatura. Medidas de susceptibilidade magnética foram feitas através de um magnetômetro SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*), e medidas de capacidade térmica foram tomadas com o uso de um PPMS (*Physical Property Measurement System*) da Quantum Design. As medidas de permissividade elétrica foram realizadas com o auxílio de uma ponte de capacitância Andeen-Hagerling modelo AH2500A.

5.1. Medidas Magnéticas

5.1.1. Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM)

O Magnetômetro de Amostra Vibrante (Fig. 5.1) tem seu princípio de funcionamento baseado na lei da indução de Faraday, onde uma força eletromotriz induzida surge sobre um condutor sempre que houver uma variação de fluxo magnético. Ao se magnetizar uma amostra através de um campo magnético estacionário, e agitá-la entre uma espira de metal o fluxo do campo da amostra sobre a espira irá variar, gerando uma corrente induzida na bobina que pode ser medida e relacionada com o campo da amostra pela equação abaixo.

$$V(t) = \sum_n \int_S \frac{\partial \mathbf{B}(t)}{\partial t} \cdot d\mathbf{S} \quad (5.1)$$

onde n é o numero de voltas da espira e S sua área. Com o VSM foram obtidas medidas de magnetização e susceptibilidade DC.

A amostra é presa na extremidade de uma haste que está conectada a um transdutor que oscila a $82.7Hz$ e com uma amplitude de até $16mm$, ao ser exposta a um campo magnético estacionário, uniforme e paralelo ao movimento da haste induz um momento magnético que gera uma variação de fluxo nas bobinas de detecção, criando um sinal com a mesma frequência com que a amostra vibra e proporcional a sua amplitude. Infelizmente, altos campos magnéticos interferem no transdutor o que faz com que sua frequência e amplitude mudem conforme o campo varia, entretanto para a precisão que necessitamos estas alterações podem ser desprezadas.

O VSM utilizado trabalha com duas bobinas de detecção ligadas em série e conectadas a um amplificador lock-in que fornece um sinal com a mesma frequência do sinal de entrada AC, gerado pela variação de fluxo magnético, para ser lido por um computador. Para se maximizar o sinal medido a amostra deve ser posicionada exatamente no centro das bobinas. Quanto maior for o número de bobinas de detecção, menor será o ruído devido ao não alinhamento da amostra. A disposição das bobinas utilizadas (Fig. 5.1) não é a mais adequada em função de gerar um maior ruído, porém devido ao pequeno diâmetro do espaço da amostra este arranjo é o único possível.

Produção de Altos Campos Magnéticos Estacionários

Para a obtenção da magnetização em função do campo foi utilizado um solenóide formado por duas bobinas, uma de Ni_3Sn tratado com uma forma de aço inoxidável

Figura 5.1.: Design de um Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM). (adaptado de [55])

e outra de $NiTi$ protegida com alumínio anodizado. Mantendo-se a bobina a uma temperatura de $4K$ pode-se atingir um campo da ordem de $18T$, e a $2K$ chega-se em $20T$. A homogeneidade do campo possui um desvio de 0.001% na região até $25mm$ ao redor do centro.

Calibração do VSM

O método para calibração do VSM consiste em utilizar uma amostra paramagnética de referência, no caso o $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (sulfeto de amônio e ferro III decahidratado – $M.M. = 482,19202u.m.a.$), obter uma curva de magnetização em função do campo magnético a uma dada temperatura e, ajustar os dados experimentais com a equação 2.7.

5.1.2. SQUID

Atualmente os sensores SQUID (*Superconductor Quantum Interference Device*) são os mais sensíveis entre os dispositivos existentes para medidas de campo magnético, possuindo uma sensibilidade da ordem de $10^{-18}T$ [11]. Existem dois tipos, o SQUID DC (corrente direta) e o RF (rádio frequência) ou AC (corrente alternada). O sistema

utilizado para a obtenção dos dados corresponde a um SQUID DC, modelo MPMS XL-7 da Quantum Design, operando em um criostato de ^4He que atinge temperaturas de 2 a 400K e campos magnéticos da ordem de 7T. Foram obtidas medidas de magnetização e susceptibilidade AC em função do campo e da temperatura.

Para se entender o funcionamento de um sensor SQUID é preciso, primeiramente, conhecer o efeito de quantização do fluxo magnético, o efeito Josephson e a interferência quântica. O fenômeno da supercondutividade na grande maioria dos supercondutores de baixas temperaturas é bem descrito pela teoria BCS, conhecida assim devido a seus autores, Bardeen, Cooper e Schrieffer[56]. Ela se baseia na atração que dois elétrons sofrem devido à vibrações da rede, para esse par de elétrons acoplados por um fônon se dá o nome de par de Cooper.

Agora imaginemos um anel supercondutor acima de sua temperatura crítica e na presença de um campo magnético. Se resfriarmos esse anel abaixo de T_C o fluxo dentro dele permanecerá "aprisionado" (constante) e será quantizado, isto porque os pares Cooper não sofrem um espalhamento aleatório, o que implica em uma coerência de fase da função de onda permitindo a quantização do fluxo magnético no anel. Caso tenhamos uma supercorrente (corrente de pares Cooper) fluindo ao longo do anel, devido a coerência da função de onda ($\Psi(0) = \Psi(2\pi)$) pode-se concluir que o fluxo magnético Φ deve ser quantizado e da forma[57, 58]:

$$\Phi = n\phi_0 = \frac{nh}{2e} \quad (5.2)$$

onde n é um inteiro, h a constante de Planck, e a carga elementar e ϕ_0 o quanta de fluxo magnético.

Se, nesse anel, introduzíssemos dois pedaços de um material isolante (Fig. 5.2) e fino o bastante a ponto de ocorrer uma superposição das funções de onda das supercorrentes de cada um dos lados, irá ocorrer o tunelamento de pares Cooper[59]. O mais interessante nesse efeito é que a supercorrente tunela através da junção supercondutor-isolante-supercondutor mesmo que nenhuma diferença de potencial seja aplicada (efeito Josephson DC). Entretanto, caso seja aplicado um potencial constante na junção, aparecerá uma supercorrente alternada (efeito Josephson AC). Pelo fato de existirem duas junções Josephson (supercondutor-isolante), a corrente que flui através de uma delas irá interferir na outra. A partir dessa interferência podemos mostrar que o valor médio da diferença de potencial $\bar{V}$ está diretamente relacionado com o fluxo magnético externo gerado pela amostra magnetizada atravessando o anel e com a corrente de

Figura 5.2.: Esquema simplificado de um SQUID DC. O fluxo magnético gerado pela amostra é detectado pelo gradiômetro e acoplado ao SQUID através de uma indutância mútua $M = \sqrt{L_i \cdot L}$. (adaptado de [61])

polarização I através da expressão[60]:

$$\bar{V}(\Phi, I) = \frac{R}{2} \sqrt{I^2 - [2I_c \cos(\frac{\pi\Phi}{\phi_0})]^2} \quad (5.3)$$

sendo I_c a corrente crítica (corrente a partir da qual o material deixa de ser supercondutor), Φ o fluxo magnético causado pela amostra magnetizada e R a resistência elétrica de uma das junções. Analisando a equação acima vemos que $\bar{V}$ é periódica em Φ , tendo como período um quanta de fluxo magnético, permitindo quantificar a magnetização.

Para a tomada de dados foi utilizado um MPMS XL-7 da Quantum Design, operando em um criostato de 4He que atinge temperaturas de 2 a 400K e campos magnéticos da ordem de 7T mantendo uma sensibilidade de $6.10^{-7} emu$. Foram obtidas medidas de magnetização e susceptibilidade AC em função do campo e da temperatura.

5.2. Medidas de Calorimetria

As medidas de calorimetria foram realizadas em um sistema PPMS da Quantum Design, com o qual foi possível obter a capacidade térmica do material a pressão constante através de relaxação térmica.

Uma certa quantidade de calor é fornecido a uma potência constante por um intervalo

de tempo fixo e mede-se a mudança na temperatura, na sequência a amostra é deixada resfriar por um mesmo intervalo de tempo que durou o pulso de calor. Considerando que a amostra e o suporte estejam na mesma temperatura durante todo o processo, um modelo simples que relaciona a temperatura T da amostra como função do tempo t é dado pela expressão:

$$C_{total} \frac{dT}{dt} = -K_W(T - T_b) + P(t) \quad (5.4)$$

onde T_b é a temperatura do banho térmico, K_W é a condutância térmica dos fios e $P(t)$ é a potência aplicada. Como na etapa de resfriamento a potência é nula, a solução da equação diferencial 5.4 é do tipo:

$$T(t) = T_b + (T_0 - T_b)e^{-\frac{K_W t}{C_{total}}} \quad (5.5)$$

sendo T_0 a temperatura inicial, com isso podemos obter a capacidade térmica da amostra+suporte. Para a capacidade térmica da amostra basta realizar uma medida do suporte (sem a amostra) e subtrair sua contribuição de C_{total} .

Figura 5.3.: Esquema simplificado de montagem da amostra no calorímetro.

Um esquema da montagem para a realização da medida pode ser visto na figura 5.3. A amostra é fixada ao suporte com graxa de vácuo para gerar um bom acoplamento térmico com a plataforma que permanece em contato térmico com a amostra, com o banho térmico e com o aquecedor. A plataforma é ligada ao banho térmico através de fios conectores que garantem o acoplamento térmico e é envolvida em uma blindagem térmica a fim de evitar qualquer tipo de contribuição indesejada ao aquecimento da amostra.

5.3. Medidas de Permissividade Elétrica

A permissividade elétrica das amostras foi obtida através de medidas de capacitância e perda (componente da impedância defasada em 90° com a capacitância) com o auxílio de uma ponte de capacitância (ponte de Wheatstone) Andeen-Hagerling modelo AH2500A que opera a $1kHz$ com tensão de excitação de até $15V$ mantendo uma resolução de $5.10^{-7}pF$ e medindo perdas tão baixas quanto $3.10^{-7}nS$.

Figura 5.4.: Circuito básico da ponte de capacitância e esquema de montagem da amostra. (adaptado do manual do equipamento)

Formada por quatro capacitores, seu princípio de funcionamento é bastante simples (Fig. 5.4). Temos dois capacitores (C_1 e C_2) de capacitância fixa, um de capacitância variável (C_V) e um quarto capacitor de capacitância desconhecida (C_X), no caso nossa amostra. Uma diferença de potencial V é aplicada ao circuito enquanto mede-se o potencial entre os pontos a e b . C_V é sintonizado até que o circuito seja balanceado, o que corresponde à menor tensão encontrada entre os pontos a e b , nessa condição podemos relacionar a capacitância e resistência desconhecida com os valores conhecidos. Por exemplo, para a capacitância teríamos:

$$C_X = \frac{C_1 C_V}{C_2} \quad (5.6)$$

Para manter um controle da temperatura e do campo magnético o equipamento foi utilizado em conjunto com o criostato de $20T$ [5.1.1] e com o MPMS XL-7[5.1.2]. Em virtude da dimensão dos dois criostatos, a contribuição da vareta utilizada (correspondendo a um capacitor em série com a amostra) para inserir a amostra no centro do solenóide precisou ser subtraída da capacitância total.

As amostras possuíam, em geral, espessuras da ordem de $1mm$ e os contatos aproximadamente circulares com diâmetro de aproximadamente $0.5mm$ foram feitos com tinta prata. Utilizamos ainda para finalização dos contatos elétricos fios de ouro de $0.05mm$ de diâmetro. Quando operando em conjunto com o MPMS o próprio software

do equipamento (MultiVu) era responsável por fazer a leitura dos parâmetros da ponte através de uma porta GPIB com um pequeno programa escrito por mim e desenvolvido em Delphi. Para usar a ponte de capacitância no criostato de $20T$ foi necessário escrever um programa para a aquisição dos dados. O programa foi feito em LabView, sua interface e o diagrama de blocos pode ser visto no apêndice B.

5.4. Preparação das Amostras

As amostras em estudo são cerâmicas policristalinas de $GdCrTiO_5$, $Nd_{1-x}La_xCrTiO_5$ ($x = 0.1$ e 0.2) e $Nd_{1-x}Y_xCrTiO_5$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$ e 0.5). Foram sinterizadas pela Doutora Sueli Hatsumi Masunaga do grupo de Transições de Fase e Supercondutividade do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica do IF-USP por reação de estado sólido e, posteriormente prensadas em pastilhas com espessura da ordem de $1mm$. Ao analisarmos os difratogramas não foi encontrado nenhum pico extra, indicando a ausência de uma eventual fase espúria. Também não parece existir qualquer tipo de texturização em nossas amostras, uma vez que um novo processo de moagem não alterou a constante de Curie do material. Para o caso da amostra dopada com lantânio, em virtude do maior raio iônico, só foi possível ir até valores de $x = 0.2$, além disso surgia uma nova fase.

6

Resultados

Com o objetivo de tentar entender o mecanismo responsável pelo efeito magnetoelétrico no composto $ACrTiO_5$ (A^{3+} - um terra-rara ou ítrio) foram realizadas medidas de magnetização em função do campo, susceptibilidade magnética e capacidade térmica nas amostras $NdCrTiO_5$ e $GdCrTiO_5$, bem como medidas de permissividade elétrica em função da temperatura. Em seguida, verificou-se de que forma uma diluição/-substituição do íon A^{3+} interfere nas propriedades dielétrica e magnética do material, para isso foram analisadas amostras de $Nd_{1-x}Y_xCrTiO_5$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$ e 0.5) e $Nd_{1-x}La_xCrTiO_5$ ($x = 0.1$ e 0.2). Todas as amostras analisadas eram policristalinas e, após sinterizadas através de reação do estado sólido e posteriormente prensadas em pastilhas com espessura da ordem de 1mm eram submetidas à difração de raios-X para assegurar a existência de uma única fase.

6.1. Considerações a Respeito da Estrutura Cristalina -

$NdCrTiO_5$

Difração de raios-X (Fig. 6.1) e nêutrons (realizadas por Jason S. Gardner no NIST/USA) mostram uma estrutura cristalina ortorrômbica com grupo espacial $Pbam$ e parâmetros de rede e estrutura magnética equivalentes ao reportado por Buisson[8]. A célula unitária deste material é ilustrada na figura 6.2.

Figura 6.1.: Difratoograma do $NdCrTiO_5$ à temperatura ambiente.

Para a amostra em questão temos que os íons Cr^{3+} estão localizados no sítio $4f$ (posições Wyckoff), o Ti^{4+} no sítio $4h$ e o Nd^{3+} está situado no sítio $4g$.

Figura 6.2.: Célula unitária do $NdCrTiO_5$.

Difração de nêutrons abaixo de $3K$ revelaram que o sistema apresenta a estrutura magnética vista na figura 6.3, que consiste no momento magnético do Cr^{3+} orientado ao longo do eixo cristalográfico c em um ordenamento do tipo AF (antiferromagnético), enquanto que os momentos do Nd^{3+} encontram-se no plano ab formando um ângulo de aproximadamente 12° com o eixo b e ordenados dois a dois de forma AF.

No gráfico da figura 6.4 temos a intensidade de contagens em função da temperatura para o espalhamento dos nêutrons, revelando que em $20K$ e $10K$ ocorrem dois alinhamentos distintos.

Figura 6.3.: Estrutura cristalina e magnética do $NdCrTiO_5$. Momento magnético do Cr^{3+} está orientado ao longo do eixo cristalográfico c , enquanto que os momentos do Nd^{3+} encontram-se no plano ab .

Figura 6.4.: Evolução com temperatura dos parâmetros de ordem magnéticos. A intensidade mostrada é proporcional ao quadrado da magnetização. Medidas realizadas por Jason S. Gardner - NIST/USA

Ao analisarmos a estrutura da amostra não fica evidente nenhum tipo de simetria capaz de frustrar algum eventual ordenamento magnético, conforme discutido no apêndice A, sugerindo que a origem da frustração nesse sistema se deve às interações magnéticas e não a geometria da rede. Tomando como referência o Cr^{3+} , temos as interações entre vizinhos vistas na figura 6.5, com $J1$ a interação entre primeiros vizinhos, $J2$ entre segundos vizinhos e assim por diante. Com base em sua estrutura magnética (Fig. 6.3) temos que $J1$ ($2.88\text{\AA}$) e $J4$ ($5.76\text{\AA}$) são AF. Como os spins do Cr^{3+} se encontram no eixo c e os spins do Nd^{3+} no plano ab fica difícil avaliar o tipo de interação de troca existente entre $Cr - Nd$. Uma possibilidade seria que o campo interno no sítio do Nd^{3+} devido aos Cr^{3+} ordenados seja nulo, o que poderia explicar os dois alinhamentos vistos na figura 6.4, juntamente com o fato das duas subredes se alinharem em planos distintos.

Figura 6.5.: Estrutura cristalina e interações entre Cr^{3+} e átomos vizinhos no NdCrTiO_5 .

Se considerarmos somente as interações entre primeiros e segundos vizinhos J_1 e J_2 ($3.38\text{\AA}$) teremos duas estruturas distintas (Fig. 6.6). Tomando-se de forma isolada a rede do Cr temos um ordenamento AF do tipo G (Fig. 2.4).

Figura 6.6.: Estrutura cristalina e magnética e interações entre primeiros e segundos vizinhos para o Cr^{3+} .

Para o átomo de Nd^{3+} teremos as interações entre vizinhos mostradas na figura 6.7. Interações $Cr - Nd$ ($J1-3.38\text{\AA}$ e $J3-3.43\text{\AA}$) não serão discutidas em virtude da complexidade em se avaliar o tipo de interação de troca existente entre eles. Considerando somente a rede formada por átomos de neodímio, temos que $J2-3.68\text{\AA}$ e $J4-4.03\text{\AA}$ são AF e FM, respectivamente (Fig. 6.8).

Analisando os ordenamentos magnéticos com a disposição dos átomos na rede (Fig. 6.2 e 6.6) não está evidente nenhum mecanismo de *exchange striction*, isto porque existe uma simetria estrutural que não parece ser quebrada por alguma das ordens magnéticas presentes, ou seja, qualquer eventual deslocamento de átomos de Cr ou Nd (ocasionando deslocamentos nos O^{2-} ou Ti^{4+} conectados a eles) devido a atração/repulsão entre spins paralelos/antiparalelos ocorrerá de forma simétrica resultando em uma polarização elétrica nula para a rede. Em uma análise semelhante Hwang[6] chegou a esta mesma conclusão, e termina dizendo não acreditar se tratar de um material multiferróico, sendo a polarização observada relacionada ao efeito magnetoeletrônico linear.

Figura 6.7.: Estrutura cristalina e interações entre vizinhos para o Nd^{3+} .

Figura 6.8.: Rede magnética do Nd^{3+} .

6.2. Caracterização do Magnetoelétrico $NdCrTiO_5$

Na figura 6.9 temos a magnetização em função do campo magnético aplicado para uma temperatura de $2K$ obtida através do VSM. A amostra não apresenta saturação, indicando que campos da ordem de $18T$ não são suficientemente fortes para superar as interações presentes no sistema, porém nota-se um ponto de inflexão em aproximadamente $8.5T$. Também não são observados nenhuma histerese e magnetização remanente, comportamento esse, dentro do esperado para um sistema AF.

Figura 6.9.: Magnetização em função do campo magnético aplicado para o $NdCrTiO_5$ em $T = 2K$.

Na susceptibilidade magnética em função da temperatura (Fig. 6.10) observamos uma mudança de inclinação da curva por volta de $T_1 = 20K$ seguida de um máximo em torno de $12K$. A anomalia em T_1 também é vista em medidas de calor específico. Ao retirarmos do calor específico a contribuição da rede (restando apenas a contribuição magnética C_m) e tomarmos a razão C_m/T (Fig. 6.10), notamos um segundo pico, por

volta de $7K$, no ponto de inflexão da susceptibilidade o que sugere estar diretamente relacionado ao máximo observado em $\chi(T)$. A anomalia em T_1 parece estar relacionada ao efeito ME, conforme reportado por Greenblatt[5] e Hwang[6].

Figura 6.10.: Susceptibilidade magnética e contribuição magnética do calor específico em função da temperatura para o $NdCrTiO_5$ para $H = 0.05T$ e $0T$ respectivamente.

Na figura 6.11 temos a permissividade elétrica efetiva (ϵ' e ϵ'') em função da temperatura para diferentes campos. Sob um campo magnético aplicado temos o surgimento de um pico na permissividade, na mesma região de temperatura na qual ocorre a transição T_1 observada tanto para a susceptibilidade quanto para o calor específico. Conforme se intensifica o campo magnético notamos a diminuição de T_1 em medidas de permissividade elétrica e calor específico. Este comportamento é esperado, tendo em vista que a energia de interação AF tem que superar não apenas a energia térmica do sistema, mas também a energia fornecida através do campo aplicado, isso indica que a anomalia na permissividade está intimamente relacionada ao ordenamento AF que ocorre em T_1 . O pico observado em $\epsilon'(T)$ cresce até por volta de $H = 10T$, quando então começa a diminuir e se torna mais alargado, indicando uma transição mais difusa. É sabido pela literatura[6, 7] que esta transição está associada ao surgimento de uma polarização elétrica.

Figura 6.11.: Permissividade elétrica efetiva em função da temperatura para o $NdCrTiO_5$ em diferentes campos magnéticos. *Insert:* perda dielétrica (ϵ'') para alguns campos.

Com base nos dados acima foi possível obter um diagrama de fases para o $NdCrTiO_5$ (Fig. 6.12), com $C_1(T)$ e $C_2(T)$ os picos observados na capacidade térmica, $\epsilon'(T)$ o pico na permissividade elétrica, $M(H)$ o ponto de inflexão da curva de magnetização obtido a partir do máximo em dM/dH e $\chi(T)$ representando T_1 e o máximo na susceptibilidade magnética. Este diagrama indica de forma clara que a transição AF em T_1 está relacionada ao pico na permissividade (início da polarização elétrica[6]). Ao mesmo tempo a segunda transição magnética em $T_2 = 7K$ não acarreta em nenhuma mudança nem na permissividade nem na polarização elétrica[7].

Figura 6.12.: Diagrama de fases do $NdCrTiO_5$. $C_1(T)$ e $C_2(T)$ correspondem aos picos da curva de calor específica, $\epsilon'(T)$ o pico na permissividade, $M(H)$ o ponto de inflexão da curva de magnetização em função do campo e $\chi(T)$ representando a transição T_1 e o máximo na susceptibilidade magnética.

6.3. Efeitos de Diluição da rede Nd^{3+}

6.3.1. $Nd_{1-x}Y_xCrTiO_5$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$ e 0.5)

Através da figura 6.3 vemos duas estruturas magnéticas distintas, uma formada por átomos de Cr e outra por átomos de Nd , de forma a criar duas subredes magnéticas. Com o intuito de se compreender o papel de cada subrede na transição de fase que origina o efeito magnetoeletrico, realizou-se uma substituição de parte dos átomos de Nd^{3+} por Y^{3+} (não magnético).

Figura 6.13.: Magnetização em função do campo magnético aplicado para o $\text{Nd}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrTiO}_5$ ($x = 0$ e 0.5) em $T = 2\text{ K}$.

Ao analisarmos a magnetização em função do campo magnético para diferentes concentrações de ítrio (Fig. 6.13) observamos uma diminuição em M , o que é esperado ao se retirar átomos magnéticos do sistema. Na figura 6.14 observamos que a magnitude da susceptibilidade magnética é diminuída conforme se aumenta a concentração de ítrio, mesmo comportamento visto na magnetização. Quanto mais diluída fica a rede do Nd , maior se torna $|\theta_{CW}|$ (ver tabela 6.1). Como θ_{CW} é proporcional à integral de troca J , podemos concluir que a diluição da rede gera um aumento da intensidade da interação AF média, o que é consistente com a diminuição da magnetização. Por outro lado, notamos pouca variação de T_1 e T_2 com a diluição, o que indica a complexidade do comportamento das interações magnéticas neste material.

Figura 6.14.: Susceptibilidade magnética em função da temperatura para o $Nd_{1-x}Y_xCrTiO_5$ ($x = 0, 0.1, 0.3$ e 0.5) a $H = 500 Oe$.

Para $T \gg T_C$, podemos concluir, através das expressões 2.10, 2.11 e 2.17 que $1/\chi$ é linear. Ajustando a curva (no sistema cgs) nessa região obtemos que o momento efetivo, em unidades de μ_B é dados por:

$$\mu_{ef} = 2.827\sqrt{\chi T} = \sqrt{\frac{7.992}{b}} \quad (6.1)$$

onde b é o coeficiente angular da reta ajustada (Fig. 6.15). Com θ_{CW} sendo o ponto onde a reta ajustada toca o eixo da temperatura ($a + b\theta_{CW} = 0$). A partir das medidas de $\chi(T)$ montou-se a tabela 6.1. O índice de frustração f indica o grau de competição entre as interações de troca do sistema.

Figura 6.15.: Exemplo de ajuste linear utilizado para cálculo do momento efetivo e θ_{CW} .

Tabela 6.1.: Tabela com os valores do momento magnético efetivo por fórmula unitária calculado para o $Nd_{1-x}Y_xCrTiO_5$ a partir dos dados experimentais, momento efetivo teórico, θ_{CW} e índice de frustração magnética (utilizando como T_C a mudança de inclinação da susceptibilidade magnética).

Amostra	μ_{ef} experimental ($\mu_B/f.u.$)	μ_{ef} teórico ($\mu_B/f.u.$)	θ_{CW} (K)	índice de frustração f
$NdCrTiO_5$	5.2	5.22	-112.5	5.5
$Nd_{0.9}Y_{0.1}CrTiO_5$	4.62	5.09	-121.3	6.1
$Nd_{0.7}Y_{0.3}CrTiO_5$	4.21	4.85	-135.5	6.8
$Nd_{0.5}Y_{0.5}CrTiO_5$	3.88	4.60	-145.4	7.7

Na figura 6.16 temos a permissividade elétrica efetiva em função da temperatura para diferentes campos da amostra $x = 0.1$, sendo seu comportamento similar ao composto $x = 0$. Sob efeito de um campo magnético externo, tanto ϵ' quanto ϵ'' , apresentam um pico localizado na mesma temperatura na qual ocorre a transição T_1 observada na curva de susceptibilidade (Fig. 6.14) e calor específico (Fig. 6.10).

Figura 6.16.: Permissividade elétrica efetiva em função da temperatura para o $\text{Nd}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{CrTiO}_5$ em diferentes campos magnéticos.

O mesmo comportamento observado para $x = 0.1$ também é visto nas demais concentrações, conforme figuras 6.17, 6.18 e 6.19.

Figura 6.17.: Permissividade elétrica efetiva em função da temperatura para o $\text{Nd}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{CrTiO}_5$ em diferentes campos magnéticos.

Figura 6.18.: Permissividade elétrica efetiva em função da temperatura para o $\text{Nd}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{CrTiO}_5$ em diferentes campos magnéticos.

Figura 6.19.: Permissividade elétrica efetiva em função da temperatura para o $\text{Nd}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{CrTiO}_5$ em diferentes campos magnéticos.

Sabendo que para o caso de $x = 0$ a variação da permissividade elétrica está relacionada com a variação da polarização elétrica e, assumindo que esse comportamento é mantido para $x \neq 0$ é possível observar uma tendência na diminuição da variação da polarização com o campo conforme se aumenta a concentração de ítrio na amostra (Fig. 6.20). A variação em ϵ' foi calculada a partir da relação abaixo:

$$\Delta\epsilon = \frac{\epsilon'(7T) - \epsilon'(0T)}{\epsilon'(0T)} \cdot 100 \quad (6.2)$$

onde $\epsilon'(0T)$ e $\epsilon'(7T)$ é a permissividade elétrica a campo nulo e $7T$, respectivamente.

Figura 6.20.: Temperatura de transição AF do $Nd_{1-x}Y_xCrTiO_5$ e variação da permissividade elétrica em T_1 em função de x para um campo de $7T$.

6.3.2. $Nd_{1-x}La_xCrTiO_5$ ($x = 0.1$ e 0.2)

Difração de raios-X (Fig. 6.21) mostra uma estrutura cristalina semelhante à do $NdCrTiO_5$, também não é visto nenhuma fase adicional.

Na figura 6.22 temos a magnetização em função do campo magnético aplicado para uma temperatura de $2K$ obtidas com o auxílio do SQUID. Aqui vemos um comportamento oposto ao caso do ítrio. Para $x = 0.1$ a magnetização sofre uma pequena queda enquanto que, para $x = 0.2$ a magnetização volta a crescer. Mesmo comportamento visto para a magnetização em função da temperatura (Fig. 6.23). Como o La^{3+} é não magnético e θ_{CW} está aumentando com x , esperava-se uma diminuição sistemática da magnetização com a diluição, o que não ocorreu.

Na susceptibilidade (Fig. 6.23) duas transições são visíveis, no caso, uma mudança na inclinação de $\chi(T)$ por volta de $T_1 = 17K$ seguida de um máximo em $T_2 = 11K$. Fica evidente uma maior interação dos átomos de La com o sistema, em comparação com o Y , devido a uma queda da ordem de $1K$ na transição vista em T_2 e de $3.5K$ na transição T_1 ($x = 0.2$ em relação a $x = 0$). Uma hipótese é a de que essa variação esteja

Figura 6.21.: Difratoograma do $La_{0.2}Nd_{0.8}CrTiO_5$ à temperatura ambiente.

relacionada a uma maior distorção da rede pelo La^{3+} . Medidas de $\chi(T)$ forneceram os resultados da tabela 6.2.

Figura 6.22.: Magnetização em função do campo magnético aplicado para o $Nd_{1-x}La_xCrTiO_5$ ($x = 0, 0.1$ e 0.2) em $T = 2K$.

Figura 6.23.: Susceptibilidade magnética em função da temperatura para o $Nd_{1-x}La_xCrTiO_5$ ($x = 0, 0.1$ e 0.2) a $H = 500Oe$.

Tabela 6.2.: Tabela com os valores do momento magnético efetivo por fórmula unitária calculado para o $Nd_{1-x}La_xCrTiO_5$ a partir dos dados experimentais, momento efetivo teórico, θ_{CW} e índice de frustração magnética (utilizando como T_C a mudança de inclinação da susceptibilidade magnética).

Amostra	μ_{ef} experimental ($\mu_B/f.u.$)	μ_{ef} teórico ($\mu_B/f.u.$)	θ_{CW} (K)	índice de frustração f
$Nd_{0.9}La_{0.1}CrTiO_5$	4.98	5.09	-125.5	6.9
$Nd_{0.8}La_{0.2}CrTiO_5$	4.88	4.98	-132.7	8.0

Figura 6.24.: Contribuição magnética do calor específico em função da temperatura para o $La_{0.1}Nd_{0.9}CrTiO_5$ para $H = 0T$.

Na contribuição magnética do calor específico da amostra $La_{0.1}Nd_{0.9}CrTiO_5$ em função da temperatura (Fig. 6.24) é possível notar três anomalias (Tab. 6.3). Ao compararmos $\chi(T)$ com $C_m(T)$ vemos que as transições em T_b e T_c estão associadas a alguma ordem magnética de longo alcance, provavelmente se trata dos dois ordenamentos vistos na difração de nêutrons (Fig. 6.4), para o caso em que $x = 0$.

No gráfico da figura 6.25 temos a permissividade elétrica em função da temperatura sob diferentes campos para $x = 0.1$. Da mesma forma que para a amostra dopada com

Tabela 6.3.: Tabela com os valores das temperaturas onde ocorre algum tipo de transição para o $Nd_{0.9}La_{0.1}CrTiO_5$. T_C em $\chi(T)$ foi escolhido como sendo o ponto de inflexão após atingir o máximo em T_2 .

	T_a (K)	T_b (K)	T_c (K)
$C_m(T)$	20.1	17.9	6.7
$\chi(T)$	-	18.5	6.4
$\epsilon'(T)$	20.5	18.6	-

Y^{3+} , quando submetida a um campo magnético externo temos um pico na curva $\epsilon'(T)$ (acompanhado de um pico em $\epsilon''(T)$) na mesma temperatura onde ocorre a mudança de inclinação de $\chi(T)$ (T_b). Entretanto, no caso do La , o pico na permissividade relativo à variação observada na susceptibilidade vem acompanhado de um segundo pico em $T_a = 20.5K$, numa temperatura um pouco acima, que parece estar relacionado com o pico no calor específico ($T = 20.1K$). Como o primeiro pico na permissividade (T_a) não é acompanhado de nenhuma alteração em $\chi(T)$ e, considerando T_b como sendo gerado por alguma variação na polarização elétrica da amostra (como é o caso do $NdCrTiO_5$), sua origem não parece estar ligada a uma ordem magnética, mas possivelmente a alguma mudança estrutural.

Considerando que não haja polarização até a temperatura T_b , a primeira anomalia em $\epsilon'(T)$ (T_a) pode estar relacionada ao Efeito Magnetodielétrico[62], que corresponde a uma variação na constante dielétrica ocasionada pelo surgimento de um ordenamento magnético ou sob aplicação de um campo magnético externo, sem que esteja vinculada a uma polarização elétrica não nula. Por outro lado, caso o pico em T_a esteja relacionado com um novo arranjo da polarização elétrica, uma possível explicação é que a polarização sofra uma reorientação ("polarization flop"), como visto no $TbMnO_3$ [41] ou, esteja sendo suprimida/favorecida o que resulta em uma nova variação de $\mathbf{P}$ conforme observado no $DyMnO_3$ [63], resultando em uma outra anomalia. O que seria extremamente interessante e, ao mesmo tempo intrigante, já que a polarização não estaria vinculada a uma ordem magnética. Medidas de polarização elétrica poderiam elucidar esta questão.

Para $x = 0.2$, $\epsilon'(T)$ também apresenta um segundo pico (Fig. 6.26), porém mais alargado e com uma menor variação da permissividade durante a transição.

Figura 6.25.: Permissividade elétrica efetiva em função da temperatura para o $\text{Nd}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{CrTiO}_5$ em diferentes campos magnéticos.

Figura 6.26.: Permissividade elétrica efetiva em função da temperatura para o $\text{Nd}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{CrTiO}_5$ em diferentes campos magnéticos.

Com base nos valores obtidos para as transições observadas em curvas $M(T)$, $\chi_{AC}(T)$ e $\epsilon'(T)$ montou-se os diagramas de fase abaixo:

Figura 6.27.: Diagrama de fases do $Nd_{1-x}La_xCrTiO_5$ ($x = 0.1$ e 0.2).

6.4. Propriedades Magnéticas e Dielétricas do

$GdCrTiO_5$

Na susceptibilidade magnética AC (Fig. 6.28 e Fig. 6.30) pode-se notar dois picos, um por volta de $T_2 = 0.9K$ e outro em $T_1 = 11K$. Entretanto, a primeira transição (T_1) parece ser induzida por campo, já que em medidas a campo nulo não é possível observar nenhuma anomalia e, ao aumentarmos H o pico se torna mais definido. Também foi observado que para medidas de magnetização DC em função da temperatura somente a transição T_2 ocorre, até campos da ordem de $7T$ não é visto nenhum pico em T_1 . Um maior valor de magnetização é observado, quando comparado com a amostra $NdCrTiO_5$, seguindo a tendência vista na magnetização em função do campo. Isso provavelmente se deve a um enfraquecimento das interações AF, o que é suportado pelos dados da tabela 6.4, na qual temos uma temperatura de Curie-Weiss muito menor (em módulo) do que para o $NdCrTiO_5$.

Figura 6.28.: Susceptibilidade magnética AC em função da temperatura para o $GdCrTiO_5$ a $H_{DC} = 0T$ e $h_{AC} = 2Oe$ oscilando a $f = 155Hz$, onde é possível ver um pico em $T_2 = 0.9K$.

Em medidas de susceptibilidade magnética AC (Fig. 6.29) em função do campo aplicado para temperaturas abaixo de T_2 é possível observar um pico por volta de

Tabela 6.4.: Tabela com os valores do momento magnético efetivo por fórmula unitária calculado para o $GdCrTiO_5$ a partir dos dados experimentais, momento efetivo teórico, θ_{CW} e índice de frustração magnética (utilizando como T_C o máximo na susceptibilidade magnética).

Amostra	μ_{ef} calculado ($\mu_B/f.u.$)	μ_{ef} teórico ($\mu_B/f.u.$)	θ_{CW} (K)	índice de frustração f
$GdCrTiO_5$	8.09	8.83	-3.4	3.9

$H = 0.8T$ que vai se tornando mais evidente e sendo deslocado para campos maiores conforme se diminui a temperatura, comportamento característico de um sistema antiferromagnético. Isso indica que a transição T_2 está relacionada a uma ordem antiferromagnética.

Figura 6.29.: Susceptibilidade magnética AC a 155Hz em função do campo aplicado para o $GdCrTiO_5$ em diferentes temperaturas.

Figura 6.30.: Susceptibilidade magnética AC em função da temperatura para o $GdCrTiO_5$ a $H_{DC} = 2T$ e $h_{AC} = 1Oe$ oscilando a $f = 0.5Hz$, onde é possível ver um pico em $T_1 = 11K$.

Voltando ao caso do $NdCrTiO_5$, se compararmos a curva de susceptibilidade AC com as duas ordens distintas observadas por difração de nêutrons (Fig. 6.4) e, supondo que a mudança de inclinação em χ esteja relacionada com o surgimento da primeira ordem e que o máximo seja referente à segunda ordem magnética estabelecida, teremos que em uma dada temperatura entre T_1 e T_2 um dos estados presentes no sistema estará desordenado (já que ainda não se atingiu a temperatura de transição (T_2) do segundo ordenamento). Utilizando-se da mesma linha de raciocínio para o $GdCrTiO_5$ vemos que o primeiro ordenamento deve ocorrer por volta de $11K$ enquanto que o segundo em torno de $0.9K$, ou seja, a curva de magnetização em função do campo da figura 6.31 foi obtida no intervalo de temperatura em que uma das subredes magnéticas está num estado não ordenado, ou seja, o campo aplicado teria de vencer apenas a energia térmica do sistema e não as interações de troca, o que permitiu que um campo magnético relativamente baixo alinhasse todos os spins dessa subrede.

A dependência com o campo da magnetização pode ser vista na figura 6.31. Diferentemente das amostras anteriores, aqui a magnetização apresenta saturação em $6.6\mu_B/f.u.$

Figura 6.31.: Magnetização em função do campo magnético aplicado para o $GdCrTiO_5$ em diferentes temperaturas. Pontos representam os dados experimentais, linhas o ajuste desses dados pela equação 2.7.

Se nós considerarmos que o Cr^{3+} possui momento de spin $S = 3/2$ e que o gadolínio possui spin $S = 7/2$, um alinhamento completo de todos os spins do sistema resultaria em uma magnetização de saturação de $10\mu_B/f.u.$ ($3\mu_B$ referentes ao Cr^{3+} e $7\mu_B$ referentes ao Gd^{3+}). O fato da saturação ocorrer em $6.6\mu_B/f.u.$ sugere que o Gd^{3+} é o responsável por essa contribuição. O que indicaria que, para o $NdCrTiO_5$, a subrede do Cr^{3+} é a primeira a se orientar. Tal resultado também demonstra um fraco acoplamento entre as duas subredes, bem como sugere que o papel da rede do cromo no efeito magnetoeletrico observado no $NdCrTiO_5$ é bem maior do que se imaginava já que a permissividade e a polarização elétrica parecem não se importar em qual estado de ordenamento magnético a rede Nd^{3+} se encontra.

Figura 6.32.: Momento magnético em função de H/T para diferentes temperaturas.

Em temperaturas mais afastadas de T_2 , mas ainda abaixo de T_1 , a amostra $GdCrTiO_5$ parece apresentar um comportamento paramagnético, como é possível ver no gráfico M versus H/T da figura 6.32 (conforme discutido em [11]) e confirmado pelo bom ajuste com a equação 2.7 obtido nas curvas a $14K$ e $16K$. O fato da saturação não ser atingida em $7\mu_B$ sugere a presença de uma pequena anisotropia.

Na figura 6.33 temos o calor específico da amostra em função da temperatura para três campos distintos, na qual surge uma anomalia em $T_1 = 10K$. Ao compararmos com $\chi(T)$ vemos que estas transições parecem estar relacionadas com alguma ordem magnética, é possível que sejam os dois ordenamentos vistos na difração de nêutrons (Fig. 6.4) (conforme discussão acima) do $NdCrTiO_5$. Aqui nota-se um comportamento oposto ao da susceptibilidade AC. A campo nulo vemos um pequeno pico em T_1 que acaba por desaparecer em campos da ordem de $H = 3T$.

A permissividade elétrica apresenta um pico próximo a $T = 9K$ (Fig. 6.34), que parece estar relacionado com o pico em T_1 visto na susceptibilidade AC (Fig. 6.30).

Figura 6.33.: Calor específico em função da temperatura para o $GdCrTiO_5$ em diferentes campos.

Demonstrando um comportamento similar ao $NdCrTiO_5$, conforme se aumenta o campo manético o pico fica mais intenso, até cerca de $16T$ e, então começa a diminuir. Nesse caso porém, a temperatura de transição em que ocorre o pico é afetada muito pouco pelo campo, sofrendo um deslocamento de cerca de $1K$ em $\Delta H = 18T$. O mesmo ocorre para a perda dielétrica (Fig. 6.35).

Figura 6.34.: Parte real da permissividade elétrica efetiva em função da temperatura para o $GdCrTiO_5$ em diferentes campos magnéticos.

Figura 6.35.: Parte imaginária da permissividade elétrica efetiva em função da temperatura para o $GdCrTiO_5$ em diferentes campos magnéticos.

Com base nos dados acima foi possível construir o diagrama de fases a seguir.

Figura 6.36.: Diagrama de fases do $GdCrTiO_5$.

7

Discussão

A partir de medidas de difração de nêutrons verificamos a existência de dois ordenamentos distintos (Fig. 6.4) que parecem estar relacionados com a mudança de inclinação da susceptibilidade em T_1 (Fig. 6.10) e com o máximo em T_2 , para o $NdCrTiO_5$, diferentemente do que se acreditava [8, 6, 7]. Nossos dados sugerem que o fato da rede do Cr^{3+} se alinhar em T_1 não induz um alinhamento simultâneo na rede do Nd^{3+} . Tanto o $NdCrTiO_5$ como o $GdCrTiO_5$ possuem o mesmo comportamento do tipo antiferromagnético, o mesmo tipo de anomalia na permissividade elétrica e a mesma estrutura cristalina, com base nisso podemos supor que, assim como no caso do Nd , as duas anomalias em χ vistas na amostra de Gd estão relacionadas com dois ordenamentos magnéticos distintos, sendo que neste último a anomalia em T_1 parece ser induzida por campo (Fig. 6.28 e 6.30), mas só é vista em medidas de magnetização AC e calor específico. Porém, o comportamento do calor específico é o oposto (Fig. 6.33), a transição observada em T_1 tende a desaparecer com o aumento do campo. Em geral, anomalias vistas no calor específico e não na susceptibilidade indicam uma transição estrutural, entretanto o fato de uma transição ser favorecida com o campo e a outra não demonstra um comportamento mais complexo do que se imaginava.

Conforme observado em medidas de magnetização em função do campo (Fig. 6.31) e susceptibilidade (Fig. 6.30), no $GdCrTiO_5$, temos um alinhamento da rede do Cr^{3+} em T_1 , seguido de um intervalo de temperatura na qual temos $Cr_{AF} - Gd_{NO}$ (NO - não ordenado) e, um posterior alinhamento da rede do Gd^{3+} em T_2 resultando num estado $Gd_{AF} - Cr_{AF}$, talvez o mesmo ordenamento visto na figura 6.3 para o Nd . Suspeita-se que para temperaturas próximas de $14K$ o Gd^{3+} esteja num estado paramagnético (Fig. 6.32), entretanto não é possível afirmar, uma vez que as curvas nessa faixa de temperatura não apresentam saturação, podendo assim divergir uma da outra para campos maiores, apesar de não parecer ser esse o caso. Devido ao caráter similar das amostras vamos supor que o mesmo esteja ocorrendo para os demais compostos. Nesse cenário fica evidente que quem dirige o mecanismo responsável pelo efeito magnetoeletrico é a subrede magnética do cromo.

Tendo em vista que o pico na permissividade elétrica parece estar relacionado com uma ordem magnética, ao se aplicar campo a intensidade do pico aumenta enquanto o campo aplicado estiver favorecendo o ordenamento que o originou. No momento em que o campo magnético se torna forte o suficiente para começar a suprimir a ordem magnética estabelecida a transição observada em ϵ' também começa a ser suprimida, se tornando mais difusa, conforme observado nas figuras 6.11 e 6.34.

Ao diluirmos a rede do neodímio com ítrio não é observada nenhuma diferença significativa além da queda na variação da permissividade elétrica (Fig. 6.20), entretanto, no caso da diluição com lantânio as interações mudam bastante. Ao doparmos com La^{3+} surge um segundo pico, em T_a , na curva da permissividade elétrica (Fig. 6.25) que parece não estar relacionado com nenhuma ordem magnética, conforme pode ser visto na tabela 6.3. Sabendo que uma anomalia na susceptibilidade magnética está relacionada com uma alteração no grau de liberdade dos spins, ao passo que uma anomalia na permissividade elétrica está vinculada a uma mudança no grau de liberdade de cargas, podemos concluir que o surgimento desse novo pico em ϵ' se deve a alguma mudança estrutural do sistema ou uma mudança no acoplamento elétron-rede, seja como for, não parece estar relacionado a uma ordem magnética de longo alcance. Talvez estejamos lidando com um material magnetoeletrico e magnetodielétrico. Medidas de polarização elétrica poderiam auxiliar nessa questão. Durante a realização desta dissertação obtivemos algumas medidas de polarização, porém o campo elétrico de que dispunhamos era muito pequeno, não sendo suficiente para chegar próximo de uma saturação.

Outro fato curioso observado ao se dopar com lantânio foi uma queda, tanto na magnetização em função do campo (Fig. 6.22) como em função da temperatura (Fig.

6.23), para $x = 0.1$, mas um aumento de ambos (quando comparados com $x = 0.1$) para $x = 0.2$. Apesar dos dados da tabela 6.2 mostrarem um claro aumento da interação de troca AF. O *La* possui um raio iônico maior que o *Y*, talvez isso esteja causando uma distorção na rede, de forma a quebrar a anisotropia do sistema, favorecendo um aumento de M mesmo com J_{AF} maior. Medidas de difração de raios-X (Fig. 6.21) não mostram nenhuma inomogeneidade, ou seja, a presença de uma fase espúria não parece ser a responsável pelo surgimento do segundo pico em ϵ (Fig. 6.26 e 6.25).

Voltando ao caso do $NdCrTiO_5$, um ponto importante aqui é o fato da polarização elétrica observada estar relacionada apenas com a transição T_1 [6] e, esta transição corresponder a um alinhamento independente da rede do Cr^{3+} , o que parece ser suportado por nossos dados (Fig. 6.32), ao menos para o caso do $GdCrTiO_5$. Supondo que o mesmo ocorra para a amostra com *Nd*, ou seja, a rede magnética do *Cr* se alinhe em $T_1 = 20K$ e a rede do *Nd* em $T_2 = 7K$, a polarização tem sua origem na rede do *Cr*. Porém, ao se dopar com ítrio a altura relativa do pico observado na permissividade cai (Fig. 6.20), indicando que as duas subredes, ao menos no que diz respeito a polarização, não estão tão desacopladas.

Por outro lado, vamos supor que, as duas transições não sejam referentes a alinhamentos isolados de cada uma das redes, mas sim a um ordenamento seguido de uma reorientação de spins. Sendo assim, em T_1 as duas redes se ordenam conjuntamente e, em T_2 uma nova orientação surge para as duas. Sendo este o caso, os mecanismos de *exchange striction* ou espiral magnética parecem não ser os responsáveis pela polarização, uma vez que a segunda transição deveria ser sentida também pela polarização. Se as duas ordens existentes suportam um dos mecanismos citados acima e, sendo a mudança estrutural que gerou a polarização resultado direto destas ordens, no intervalo de reorientação entre T_1 e T_2 deveria existir alguma anomalia em $\epsilon(T)$. Uma possibilidade seria as duas redes se orientando em T_1 e somente uma delas se reorientando em T_2 .

Medidas de polarização elétrica poderiam esclarecer se o pico observado em $\epsilon'(T_1)$ no $GdCrTiO_5$ e em $\epsilon'(T_a)$ no $La_xNd_{1-x}CrTiO_5$ correspondem a uma polarização elétrica ou a apenas uma flutuação de spins[64]. Uma análise de raios-X de alta resolução estrutural, ou ainda, medidas de polarização elétrica em um monocristal, poderiam ajudar a entender de que forma a estrutura é afetada em virtude da aplicação do campo magnético e em que direção a polarização está sendo induzida. Para constatar se as duas transições observadas nas amostras de *Nd* e *Gd* correspondem a um alinhamento cooperativos das duas subredes, poderia ser feito um estudo detalhado de difração de raios-X usando luz síncrotron, o que esclareceria em definitivo a origem das variações de momento magnético observadas na figura 6.4.

Inicialmente, devido ao alto índice de frustração ($f > 1$), acreditávamos se tratar de um material multiferróico tipo II no qual a polarização era resultado do surgimento de uma ordem ferroelétrica. Entretanto, não está claro de que forma a ferroeletricidade poderia se estabelecer nestes materiais, principalmente ao se levar em consideração o fato dos nossos dados sugerirem um ordenamento das subredes magnéticas em temperaturas distintas sendo justamente a subrede de Cr , que possui um ordenamento de spins mais simples, associada a anomalia da permissividade elétrica. Conforme discutido acima, outras informações seriam necessárias para esclarecermos este ponto. De qualquer forma, nossos resultados nos levam à hipótese de que esta família de materiais é melhor descrita como pertencendo a categoria dos magnetoelétricos não multiferroicos.

8

Conclusão

Neste trabalho comprovamos a existência do surgimento de duas ordens magnéticas distintas na amostra $NdCrTiO_5$. Nossos dados sugerem fortemente que, diferentemente do que se acreditava, a rede magnética do Cr^{3+} e do Nd^{3+} adquirem orientação magnética em temperaturas distintas, ou seja, o momento magnético do cromo não induz um ordenamento dos spins do neodímio. Também constatamos que o $GdCrTiO_5$, ao que tudo indica, se encontra num estado paramagnético (apresentando uma pequena anisotropia), mesmo após a rede do Cr^{3+} se orientar, evidenciando um fraco acoplamento entre as duas subredes magnéticas. Porém, o efeito magnetoelétrico parece ser sensível a variações na rede do Nd^{3+}/Gd^{3+} . Além disso verificamos que diluir a rede do neodímio com ítrio parece não ter nenhum efeito significativo além da tendência de supressão do pico na permissividade elétrica, ao passo que uma diluição com íons La^{3+} induz uma nova anomalia, tanto na permissividade como no calor específico. Do mesmo modo, averiguamos que campos magnéticos suficientemente fortes parecem atrapalhar a transição referente ao pico observado na permissividade elétrica.

Frustração Magnética

A ideia de frustração em sistemas magnéticos está relacionada com a incapacidade que o sistema possui de minimizar, ao mesmo tempo, todas as suas interações de troca entre pares de spins primeiros vizinhos devido a uma competição de interações FM e AF ou a geometria da rede na qual os spins estão dispostos[30]. Em sistemas frustrados ordenamentos peculiares podem surgir ao se tentar minimizar a energia, como vidros de spin, espirais magnéticas, etc. Abaixo é feito um breve resumo a respeito de frustração geométrica em virtude de uma maior facilidade de compreensão quando comparada com a frustração magnética devida à mistura de interações.

Na figura A.1 podemos ver dois tipos de redes de spins, a quadrada e a triangular. Se considerarmos apenas spins do tipo Ising, ou seja, que o único conjunto de valores possíveis para spins é $\{+1, -1\}$, então observa-se que para a rede quadrada (Fig. A.1a) com interações do tipo ferromagnética ou antiferromagnética todas as interações entre primeiros vizinhos podem ser satisfeitas e o sistema atinge seu estado de mínima energia.

Na rede triangular (Fig. A.1b) nota-se a incapacidade em se satisfazer todas as interações entre primeiros vizinhos, uma interação é frustrada, como consequência o sistema

Figura A.1.: (a) rede quadrada com interação de troca ferromagnética e antiferromagnética. (b) rede triangular com interação de troca antiferromagnética e seus estados degenerados.

está em um estado de degenerescência seis. A maior parte dos materiais magnéticos quando são resfriados até temperaturas nas proximidades de Θ_{CW} (temperatura de Curie-Weiss) costuma apresentar algum tipo de anomalia na curva de susceptibilidade magnética ou calor específico indicando uma transição de fase correspondente ao estabelecimento de uma ordem magnética de longo alcance. Tal ordenamento ocorre devido ao fato de que, quando a temperatura do material se aproxima de Θ_{CW} a energia que tende a desorientar o sistema ($k_B T$), devido à flutuação térmica, se torna menor que a energia de interação de troca (JS^2) entre os spins, o que permite ao sistema atingir seu estado de mínima energia.

Figura A.2.: Curvas do inverso da susceptibilidade magnética para materiais que apresentam interação de troca antiferromagnética. (adaptado de [30])

Materiais magnéticos geometricamente frustrados (Fig. A.1b) por apresentarem um

grande número de estados degenerados, que cresce exponencialmente com o número de spins na rede[65] para spins tipo Ising, e essa alta degenerescência impede que uma ordem magnética de longo alcance seja atingida até temperaturas muito menores que Θ_{CW} . Uma representação do comportamento de materiais frustrados e não frustrados pode ser visto na figura A.2.

Uma forma de se determinar o nível de frustração de um material é através do índice de frustração f definido por[30]:

$$f = \frac{|\Theta_{CW}|}{T_C} \quad (\text{A.1})$$

sendo T_C a temperatura de um eventual ordenamento magnético. Quanto maior for o valor de f , mais frustrado é o sistema.

Devido ao alto grau de degenerescência de materiais frustrados podemos observar fenômenos extremamente interessantes nesses sistemas, tais como uma entropia residual[66] em temperaturas da ordem de até milikelvin, surgimento de monopólos magnéticos (quase-partículas) em gelos de spins[67], entre outros[68].

B

Software de Aquisição

Programa de aquisição de dados (READAH2500A, H and T SUSC.vi), utilizado para ler os parâmetros da ponte de capacitância AH2500A quando operado no criostato de $20T$ e código fonte em Delphi inserido na rotina de análise do software MultiVu quando a ponte era utilizada no MPMS.

Figura B.1.: Fluxograma do diagrama de blocos do programa.

Figura B.2.: Painel de configurações do programa de aquisição de dados para a ponte de capacitância. 1) Caminho onde o arquivo de dados está sendo salvo. 2) Intervalo de tempo entre duas medidas consecutivas. 3) Dados do cabo coaxial utilizado para calibração da ponte. 4) Valores da última medida. 5) Botão para interromper a aquisição de dados.

Figura B.3.: Painel gráfico do programa de aquisição de dados para a ponte de capacitância. 1) Gráfico dos dados obtidos. 2) Legenda. 3) Seleção do eixo X. 4) Botão para interromper a aquisição de dados.

```
{arquivo com o código a ser carregado no MultiVu}
library EDCPrmFC_AH2500;

uses
  SysUtils, Classes, Windows, Dialogs, MpmsUnit,
  MpmsExports, MpmsOleDll, MpmsDefinitions;

var
  ExitProcSave : Pointer;

numBytes : Integer;
AH2500 : string;
success : Boolean;
success2 : Boolean;

function Initialize : Integer; cdecl;

begin
  try
    {inicialização da ponte e ajuste das configurações para a medida}
    success := Mpms.Send(28, 'VOLTAGE 15 ');
    success2 := Mpms.Send(28, 'FO 0.1.1.1.1.0.0.1 ');

    Result := Good;

  except {Do not modify code in this exception handler}
    on EAbort do
      begin
        Result := Bad;
      end;
    end;
  end;

end;

function ExecuteEDC(const measureText : pChar) : Integer; cdecl;
```

```
begin
  try

    Mpms.SetDataFile('GdCr22'); {nome do arquivo}
    Mpms.SetPlotItems(MV_FIELD or MV_TEMP);
    {comando enviado à ponte para execução da medida}
    numBytes := Mpms.SendRead(28, 'SINGLE', AH2500);
    success := Mpms.WriteData(AH2500);

    Result := Good;

  except
    on EAbort do
      begin
        Result := Bad;
      end;
    end;
  end;
end;

function Finish : Integer; cdecl;

exports
  Initialize ,
  ExecuteEDC ,
  Finish;

procedure EDCExitProc;

begin
  ExitProc := ExitProcSave;
end;

begin
  ExitProcSave := ExitProc;
  ExitProc := @EDCExitProc;
end.
```

Referências Bibliográficas

- [1] D. N. Astrov, *Soviet Physics JETP-USSR* **11**, 708 (1960).
- [2] M. Fiebig, *Journal of Physics D: Applied Physics* **38**, R123–R152 (2005).
- [3] W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott, *Nature* **442**, 759 (2006).
- [4] N. A. Hill, *The Journal of Physical Chemistry B* **104**, 6694 (2000).
- [5] M. Greenblatt, R. Hornreich, B. Sharon, *Journal of Solid State Chemistry* **10**, 371 (1974).
- [6] J. Hwang, E. S. Choi, H. D. Zhou, J. Lu, P. Schlottmann, *Physical Review B* **85**, 024415 (2012).
- [7] J. Saha, G. Sharma, S. Patnaik, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **360**, 34 (2014).
- [8] G. Buisson, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **31**, 1171–1183 (1970).
- [9] A. P. Guimarães, *Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos* (Edusp, 2009), first edn.
- [10] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford Master Series in Condensed Matter Physics (Oxford University Press Inc., 2001), first edn.
- [11] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley & Sons, Inc., 2005), 8th edn.
- [12] M. I. Darby, *British Journal of Applied Physics* **18**, 1415 (1967).
- [13] J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond* (John Wiley & Sons, Inc., 1963), first edn.

- [14] I. E. Dzyaloshinskii, *Soviet Physics Journal of Experimental and Theoretical Physics* **5**, 1259 (1957).
- [15] T. Moriya, *Physical Review* **120**, 91 (1960).
- [16] K. Huang, *Statistical Mechanics* (John Wiley & Sons, Inc., 1963).
- [17] E. S. R. Gopal, *Specific Heats at Low Temperatures* (Springer US, 1966).
- [18] R. E. Newnham, *Properties of Materials : Anisotropy, Symmetry, Structure* (Oxford University Press, 2005), first edn.
- [19] W. D. Callister, *Materials Science and Engineering: An Introduction* (John Wiley & Sons, Inc., 2007), 7th edn.
- [20] B. Bhushan, *Maxwell–Wagner Effect* (Springer Netherlands, 2012), 4th edn.
- [21] S. A. Morris, *Food and Package Engineering* (John Wiley & Sons, Inc., 2011), first edn.
- [22] H. Schmid, *Ferroelectrics* **162**, 317 (1994).
- [23] N. A. Spaldin, M. Fiebig, *Science* **309**, 391 (2005).
- [24] D. Khomskii, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **306**, 1 (2006).
- [25] G. A. Smolenskii, A. I. Agranovskaia, S. N. Popov, V. A. Isopov, *Soviet Physics - Technical Physics* **3**, 1981 (1958).
- [26] D. Khomskii, *Physics* **2**, 20 (2009).
- [27] J. van den Brink, D. Khomskii, *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**, 434217 (2008).
- [28] R. Seshadri, N. A. Hill, *Chemistry of Materials* **13**, 2892–2899 (2001).
- [29] B. B. V. Aken, T. T. M. Palstra, A. Filippetti, N. A. Spaldin, *Nature Materials* **3**, 164 (2004).
- [30] A. P. Ramirez, *Annual Review of Materials Science* **24**, 453 (1994).
- [31] S. W. Cheong, M. Mostovoy, *Nature Materials* **6**, 13 (2007).
- [32] H. Katsura, N. Nagaosa, A. V. Balatsky, *Physical Review Letters* **95**, 057205 (2005).

- [33] I. A. Sergienko, E. Dagotto, *Physical Review B* **73**, 094434 (2006).
- [34] M. Mostovoy, *Physical Review Letters* **96**, 067601 (2006).
- [35] Y. J. Choi, *et al.*, *Physical Review Letters* **100**, 047601 (2008).
- [36] P. Curie, *Journal de Physique Théorique et Appliquée* **3** (1894).
- [37] P. Debye, *Zeitschrift für Physik* **36**, 300 (1926).
- [38] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media*, vol. 8 of *Course of Theoretical Physics* (Pergamon, 1960), first edn.
- [39] I. E. Dzyaloshinskii, *Soviet Physics JETP-USSR* **10**, 628 (1959).
- [40] V. J. Folen, G. T. Rado, E. W. Stalder, *Physical Review Letters* **6**, 607 (1961).
- [41] T. Kimura, *et al.*, *Nature* **426**, 55 (2003).
- [42] N. Hur, *et al.*, *Nature* **429**, 392 (2004).
- [43] G. Lawes, *et al.*, *Physical Review Letters* **95**, 087205 (2005).
- [44] H. Schmid, *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**, 434201 (2008). *Dedicated to the memory of Edgar Ascher (1921–2006).
- [45] T. Lottermoser, *et al.*, *Letters to Nature* **430**, 541 (2004).
- [46] W. Zhong, D. Vanderbilt, K. M. Rabe, *Physical Review B* **52**, 6301 (1995).
- [47] C. Zhong, Q. Jiang, *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, 8605 (2002).
- [48] W. F. Brown, R. M. Hornreich, S. Shtrikman, *Physical Review* **168**, 574–577 (1968).
- [49] J. Ma, J. Hu, Z. Li, C. Nan, *Advanced Materials* **23**, 1062–1087 (2011).
- [50] H. J. A. Molegraaf, *et al.*, *Advanced Materials* **21**, 3470–3474 (2009).
- [51] V. Laukhin, *et al.*, *Physical Review Letters* **97**, 227201 (2006).
- [52] V. Skumryev, *et al.*, *Physical Review Letters* **106**, 057206 (2011).
- [53] V. Garcia, *et al.*, *Science* **327**, 1106 (2010).

- [54] C.-W. Nan, M. I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, G. Srinivasan, *Journal of Applied Physics* **103**, 031101 (2008).
- [55] S. Foner, *Review of Scientific Instruments* **30**, 548 (1959).
- [56] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Physical Review* **108**, 1175 (1957).
- [57] R. Doll, M. Näbauer, *Physical Review Letters* **7**, 51 (1961).
- [58] S. Olariu, I. I. Popescu, *Reviews of Modern Physics* **57**, 339 (1985).
- [59] R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics*, vol. III (Addison-Wesley, 1964).
- [60] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity* (Dover Publications, 2004), 2 edn.
- [61] M. B. Ketchen, *IEEE Transactions on Magnetics* **17**, 387 (1981).
- [62] G. Lawes, *et al.*, *Progress in Solid State Chemistry* **37**, 40–54 (2009).
- [63] T. Kimura, G. Lawes, T. Goto, Y. Tokura, A. P. Ramirez, *Physical Review B* **71**, 224425 (2005).
- [64] G. Lawes, A. P. Ramirez, C. M. Varma, M. A. Subramanian, *Physical Review Letters* **91**, 257208 (2003).
- [65] G. H. Wannier, *Physical Review* **79**, 357 (1950). Errata: *Physical Review B* **7**, 5017 – Published 1 June 1973.
- [66] W. F. Giaque, M. F. Ashley, *Physical Review* **43**, 81 (1933).
- [67] S. T. Bramwell, M. J. P. Gingras, *Science* **294**, 1495 (2001).
- [68] J. S. Gardner, M. J. P. Gingras, J. E. Greedan, *Reviews of Modern Physics* **82**, 53 (2010).