



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

RAIMUNDO BEZERRA MACEDO FILHO

ACOPLAMENTO SPIN-FÔNON EM PEROVSKITAS
DUPLAS ORDENADAS MULTIFERRÓICAS
INVESTIGADO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

FORTALEZA

2014

RAIMUNDO BEZERRA MACEDO FILHO

ACOPLAMENTO SPIN-FÔNON EM PEROVSKITAS
DUPLAS ORDENADAS MULTIFERRÓICAS
INVESTIGADO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

Tese apresentada à Coordenação de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Carlos William de Araújo Paschoal.

Coorientador: Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala.

FORTALEZA

2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca da Física

-
- M124a Macedo Filho, Raimundo Bezerra
 Acoplamento spin-fônon em perovskitas duplas ordenadas
 multiferróicas investigado por espectroscopia Raman/ Raimundo Bezerra
 Macedo Filho. – Fortaleza, 2014.
 104 f.: il. color; enc; 30cm.
- Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal do Ceará, Centro
 de Ciências, Departamento de Física, Coordenação de Pós-graduação em
 Física, Fortaleza, 2014.
 Orientador: Prof. Dr. Carlos William de Araújo Paschoal.
 Coorientador: Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala.
 Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.
 Inclui artigos submetidos e publicados referentes à tese.
1. Perovskita - transição ferromagnética. 2. Propriedades
 multiferróicas. 3. Síntese de estado sólido. 4. Acoplamento spin-fônon. 5.
 Raman, Espectroscopia de. I. Paschoal, Carlos William de Araújo. II.
 Ayala, Alejandro Pedro. III. Título.

CDD 538.44

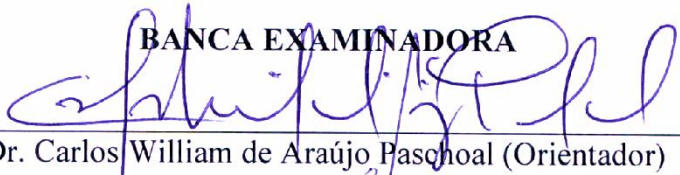
RAIMUNDO BEZERRA MACEDO FILHO

**ACOPLAMENTO SPIN-FÔNON EM PEROVSKITAS DUPLAS ORDENADAS
MULTIFERROICAS INVESTIGADO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN .**

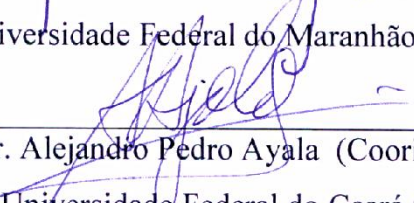
Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Doutor em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em 18 / 12 / 2014 .

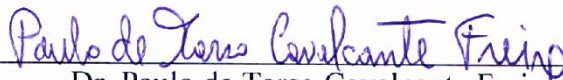
BANCA EXAMINADORA



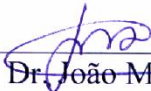
Dr. Carlos William de Araújo Paschoal (Orientador)
Universidade Federal do Maranhão (UFMA)



Dr. Alejandro Pedro Ayala (Coorientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)



Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire
Universidade Federal do Ceará (UFC)



Dr. João Maria Soares
Universidade Estadual do Rio Grande do Norte (UERN)



Dr. Manuel Henrique Lente
Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP)

In memoriam aos meus irmãos Acácio e Aderson.

AGRADECIMENTOS

A DEUS, em quem a fé é intrínseca ao homem. A verdadeira FÉ não precisa de corpo, e sim de alma.

A dois grandes amigos, o Prof. Alejandro Pedro Ayala e o Prof. Carlos William de Araujo Paschoal, cujas orientações excederam em tudo. O doutorado tem seu fim, mas a amizade, o respeito e a gratidão permanecem.

À Coordenação de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, em especial aos Profs. Josué Mendes, Paulo de Tarso, Antônio Gomes e Carlos Alberto. Entre prédios, equipamentos e papéis encontrei uma grande CASA.

Ao Instituto Federal do Maranhão (IFMA) por conceder o meu afastamento. Ensino, pesquisa e extensão são frutos de trabalhos alicerçados no conhecimento.

Ao Departamento de Física do IFMA, em especial aos Profs. Adalto Rodrigues, Paulo Mauriz, Joaquim Melo e Fábio Sales, pelo consentimento unânime para meu afastamento. O bem comum também se faz acolhendo os anseios individuais.

À minha esposa Mirley Layane por se tornar uma aluna de doutorado em Física. “As muitas águas não podem apagar este amor, nem os rios afogá-lo”.

Aos meus filhos Acácio e Acsa Ramily por evitar meu *stress* com muito cansaço nas brincadeiras em hora e fora de hora. Os frutos do amor é herança do SENHOR.

À minha mãe Zelinda por ter feito o melhor investimento para mim, a educação. Começar do pouco é muito para quem não tinha quase nada.

Aos Professores Euclimar Passos e José Ramos pelo apoio e conselhos durante esse “longo caminho”. Seguir um legado sempre traz a sã consciência do dever cumprido.

A dois anjos da Pós-Graduação, Rejane Ramos e Ana Cleide, pelo atendimento prestativo e eficiente. O bom censo é a chave da porta burocrática.

À Alcemira pela assistência nas medidas de raios X. Haja Guaraná Jesus para lhe recompensar.

Ao Prof. Alan Menezes pelo auxílio nos refinamentos de raios X. “O favor é melhor do que a prata e o ouro”.

Aos Profs. Gilberto Dantas e Ilde Guedes, e novamente ao Prof. Paulo de Tarso, pelas valiosas correções e sugestões em meu processo de qualificação. “Quando não há conselhos os planos se dispersam, mas havendo muitos conselheiros eles se firmam”.

Aos meus “irmãos” João Elias e Diego Augusto pela ajuda nos primeiros passos na síntese e nos muitos trabalhos em “serviços gerais”. Nem tudo é nosso, mas ao menos somos donos do nosso trabalho.

Aos meus amigos da Pós-Graduação Manoel Júnior, Bruno, Raffael & Vanessa, Gardênia, Pedro dos Remédios, Diego, Rodolpho, Flávio, Ariel, Rosivaldo e Aldo pela rotatividade dos conhecimentos adquiridos. Com união tudo se faz.

À Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão (FAPEMA) pela concessão da bolsa de doutorado. Investir em qualificação é colher frutos cem vezes mais.

Aos órgãos de fomento à pesquisa CAPES, CNPq, FUNCAP e FAPEMA pelo financiamento dos projetos vinculados ao tema nos grupos de pesquisa da UFC e UFMA. As conquistas dos avanços científicos e tecnológicos antes de terem lucros, tiveram muitos custos.

“Não deixes de fazer o bem a quem precisa,
estando em tuas mãos o poder de fazê-lo”.

Provérbios: cap. 3, v. 27.

RESUMO

Nesse estudo, investigamos a influência do tamanho do raio iônico do RE (terra-rara) na intensidade do acoplamento spin-fônon na família de perovskitas RE_2NiMnO_6 ($RE= Y, Nd$ e Gd), via espectroscopia Raman. Recentemente, cálculos *ab initio* usando a Teoria do Funcional de Densidade DFT (*Density-Functional Theory*), mostraram que compostos desta família podem apresentar propriedades multiferróicas. Além do mais, a perovskita La_2NiMnO_6 sofre uma transição ferromagnética muito próxima da temperatura ambiente, $T_C \sim 280K$. Neste cenário, sintetizamos as amostras pelo método de síntese de estado sólido convencional, e nossos resultados das análises dos difratogramas de raios X confirmaram para todas as amostras a fase monoclinica, pertencente ao grupo espacial $P2_1/n$ (C_{2h}^5). As medidas de espectroscopia Raman em função da temperatura, não apresentaram mudanças que sugerissem uma transição de fase estrutural. Porém, a frequência Raman do modo mais intenso do espectro de cada amostra, atribuído ao modo de estiramento simétrico dos octaedros de oxigênio, apresentou um desvio (anomalia) em função da temperatura, bem próximo da transição ferromagnética de cada composto. Sendo que, essa anomalia foi atribuída ao acoplamento spin-fônon, no entanto, a intensidade do acoplamento spin-fônon não mostrou dependência com o tamanho do raio iônico da RE . Portanto, sugerimos que o tamanho do raio iônico do RE não deva ser um parâmetro predominante (ou não influencia) na intensidade do acoplamento spin-fônon, sobretudo nas perovskitas duplas ordenadas da família RE_2NiMnO_6 .

Palavras-chaves: Perovskita Dupla, Síntese de Estado Sólido, Espectroscopia Raman, Acoplamento Spin-Fônon.

ABSTRACT

In this study, we investigated the influence RE (rare earth) ionic radius on the spin-phonon coupling in the RE_2NiMnO_6 ($RE = Y, Nd$ and Gd) double perovskites family by Raman spectroscopy. Recently, ab initio calculations based on the Density Functional Theory (DFT) showed that compounds of this family may have multiferroics properties. Furthermore, the La_2NiMnO_6 perovskite undergoes a ferromagnetic transition near to room temperature, $T_C \sim 280$ K. In this scenario, RE_2NiMnO_6 samples were synthesized by the conventional solid state method. The analysis of powder X-ray diffraction patterns confirmed the monoclinic phase for all samples belonging to the space group $P2_1/n$ (C_{2h}^5). Raman spectroscopy measurements as a function of temperature showed no changes that could suggest a structural phase transition. However, the Raman frequency of the most intense mode of the Raman spectrum, attributed to the symmetric stretching mode of the oxygen octahedra, showed a deviation (anomalies) very close to the ferromagnetic transition of each compound. This anomaly was associate with the spin-phonon coupling, however, the intensity of this coupling showed no significative dependence on the RE ionic radius. Based on these results it was suggested that the RE ionic radius should not be a predominant parameter on the intensity of the spin-phonon coupling, especially in the case of ordered RE_2NiMnO_6 double perovskites.

Keywords: Double Perovskite, Solid State Synthesis, Raman Spectroscopy, Spin-phonon coupling.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	6
2.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	6
2.2	ESPECTROSCOPIA RAMAN	9
2.3	PROPRIEDADES FERRÓICAS.....	13
3	PEROVSKITAS.....	18
3.1	PEROVSKITA IDEAL.....	18
3.2	PEROVSKITAS COMPLEXAS	23
4	PEROVSKITAS DUPLAS ORDENADAS $\text{RE}_2\text{NiMnO}_6$	29
4.1	PROPRIEDADES MULTIFERRÓICAS NAS PEROVSKITAS DUPLAS ORDENADAS $\text{RE}_2\text{NiMnO}_6$	29
4.2	TEORIA DE GRUPO E ESPECTROSCOPIA RAMAN NAS PEROVSKITAS $\text{RE}_2\text{NiMnO}_6$	36
4.3	ACOPLAMENTO SPIN-FÔNON NAS PEROVSKITAS $\text{RE}_2\text{NiMnO}_6$	42
5	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS PEROVSKITAS DUPLAS $\text{RE}_2\text{NiMnO}_6$ (RE= Nd, Gd e Y)	46
5.1.1	SÍNTESE DAS PEROVSKITAS $\text{RE}_2\text{NiMnO}_6$ (RE= Nd, Gd e Y)	46
5.2	ESTRUTURA CRISTALINA DAS PEROVSKITAS $\text{RE}_2\text{NiMnO}_6$ (RE= Nd, Gd e Y).....	49
5.3	CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DAS PEROVSKITAS $\text{RE}_2\text{NiMnO}_6$ (RE= Nd, Gd e Y)	57
5.4	ACOPLAMENTO SPIN-FÔNON NAS AMOSTRAS $\text{RE}_2\text{NiMnO}_6$ (RE= Nd, Gd e Y).....	59
6	CONCLUSÕES	79
7	REFERÊNCIAS.....	80
8	APÊNDICE - APARATO EXPERIMENTAL.....	86
8.1	PROCESSO DE SÍNTESE	86
8.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	88
8.3	ESPECTROSCOPIA RAMAN	89
9	ANEXOS.....	93

LISTA DE ILUSTRAÇÕES E GRÁFICOS

Figura 1: Ilustração das relações entre as propriedades ferróicas primárias, em especial os multiferróicos e magnetoelétricos. Extraída e modificada da referência [2].	1
Figura 2: Evolução do número de publicações e citações envolvendo o termo “multiferroic”, nos títulos dos artigos. Pesquisamos na base de dados Web of Knowledge, em julho de 2014.	2
Figura 3: Representação do modelo de espalhamento de raios X, segundo Bragg.	7
Figura 4: Representação do modelo de espalhamento de raios X, segundo van Laue.....	8
Figura 5: A equivalência das formulações de Bragg e von Laue,	9
Figura 6: Representação do espalhamento Raman. a) Stokes, b) Rayleigh e c) Anti-Stokes.	11
Figura 7: Espectro nas bandas Stokes, Rayleigh e Anti-Stokes.	12
Figura 8: Formas pictóricas das três propriedades ferróicas primárias. a) Ferromagnetismo, b) Ferroeletricidade, c) Ferroelasticidade [66].	13
Figura 9: Ferrotoroidicidade. a) Domínios ferrotoroide, sentido anti-horário (+) e horário (-); b) Visão em perspectiva da ferrotoroidicidade; c) Possível histerese da ferrotoroidicidade.....	14
Figura 10: Parâmetros importante na curva de histerese.	14
Figura 11: Representação das curvas da suscetibilidade em função da temperatura para três estados magnéticos: a) Paramagnético, b) Ferromagnético, c) Antiferromagnético.	16
Figura 12: Representação das curvas do inverso da susceptibilidade $\chi - 1$ em função da temperatura. a) Para a fase paramagnética, b) Fase ferromagnética, c) Fase antiferromagnética.	17
Figura 13: Formas pictóricas da perovskita cúbica ideal. a) Ressalta o empacotamento do octaedro TiO_6 dentro do cubo de vértices ocupados por Sr no SrTiO_3 ; b) Mostra o cátion de Sr coordenado por 12 átomos de oxigênio e	

nos vértices do cubo octaedro TiO_6 ; c) Realça o átomo de Sr dentro da cavidade cubo-octaedral (são expostos apenas 6 dos 8 octaedros).....19

Figura 14: Ilustrações das distâncias das ligações e dos limites dos raios iônicos dos átomos da perovskita ideal. a) As distâncias das ligações A-X e B-X, dos átomos A, B e X; b) Limites hipotético dos raios iônicos dos átomos A e X, no plano xy; c) Limite hipotético dos raios iônicos dos átomos B e X, no plano yz.21

Figura 15: Os três tipos possíveis de rotações dos octaedros. a) fase neutra (o); b) em fase (+); c) duas formas subsequentes de rotações fora de fase (-).....22

Figura 16: Exemplos de dois sistemas de rotações octaedrais em perovskita simples. a) em fase, $a^+a^+c^+$; b) fora de fase, $a^+a^-c^-$. Retirada da referência [30]....23

Figura 17: Diversos tipos de substituições na perovskita $\text{Ba}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3^{2-}$. Adaptada da referência [1].24

Figura 18: Representação pictórica da perovskita dupla ordenada $\text{Ca}_2\text{TiSiO}_6$ em várias perspectivas. a) no plano yz, eixo [100]; b) no plano xz, eixo [010]; c) no plano xy, eixo [001].....26

Figura 19: Representação pictórica da perovskita dupla ordenada $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ em várias perspectivas. a) no plano yz, eixo [100]; b) no plano xz, eixo [010]; c) no plano xy, eixo [001].....26

Figura 20: Relações de grupo-subgrupo entre os grupos espaciais das perovskitas simples ABO_3 . As transições de fase de 2ª ordem são representadas por linhas contínuas e de 1ª ordem por linhas tracejadas.....28

Figura 21: Relações hierárquicas de grupo-subgrupo entre os grupos espaciais das perovskitas duplas ordenadas. As transições de fase de 2ª ordem são representadas por linhas contínuas e de 1ª ordem por linhas tracejadas.29

Figura 22: Dependência da temperatura crítica ferromagnética (Transição ferromagnética para paramagnética) em função do fator de tolerância, das perovskitas duplas $\text{RE}_2\text{NiMnO}_6$ (RE=La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho e Y). Extraímos da referências [38].....31

Figura 23: Dependência da constante dielétrica em função do fator de tolerância, das perovskitas duplas $\text{RE}_2\text{NiMnO}_6$ (RE=Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho e Y). Extraímos da referências [38].31

- Figura 24: Curvas de magnetização das amostras $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ na forma de filmes finos, a amostra ordenada possui uma maior magnetização e exibe apenas uma transição ferromagnética. Extraída da referência [14].32
- Figura 25: Representação gráfica da interação de supertroca.33
- Figura 26: A interação de Supertroca para a ligação $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$.
 Interação ferromagnética: a) Ligação entre orbitais ocupado e vazio, com ângulo de 180° e b) Ligação entre orbitais semipreenchidos, com ângulo de 90° ; c) Antiferromagnética ligação entre orbitais ocupado e vazio, com ângulo de 180° .
34
- Figura 27: Mecanismos geradores da ferroeletricidade. a) Tem origem nos orbitais d vazios (d^0), os íons de orbitais d não vazios ($d^{n \neq 0}$) ativa o ferromagnetismo; b) Surgir de pares de elétrons solitários no íon Bi^{3+} , do composto $\text{Bi}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_3^{2-}$; c) Por ordenamento de cargas; d) Aspectos geométricos, através de inclinação do arranjo MnO_5 do composto YMnO_3 , assim, formando dipolos elétricos $\text{O}^{(-)}-\text{Y}^{(+)}$. Referência [3].35
- Figura 28: Modos vibracionais livres do grupo molecular octaedral BO_6 . Figura retirada da referência [54].39
- Figura 29: Espectro Raman das perovskitas duplas $\text{Ln}_2(\text{BB}')\text{O}_6$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd}$ e $\text{B;B}' = \text{Ni, Co; Mn}$). Extraído da referência [38].41
- Figura 30: Estudo da magnetização e do acoplamentos spin-fônons da amostra $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$, na forma de filmes finos. a) Perfis das curvas de magnetização das amostras ordenada, mista e desordenada; b) Perfis das curvas dos acoplamentos spin-fônons das amostras, investigado por espectroscopia Raman. i) desordenada, ii) mista e iii) ordenada. Extraída da referência [14].43
- Figura 31: (a) A variação nas frequências dos fônons (ω) em função da temperatura, na amostra $\text{Tb}_2\text{NiMnO}_6$. A linha vertical tracejada preta indica a posição da temperatura crítica, $T_c \sim 111\text{K}$. (b) A FWHM para o pico em 645 cm^{-1} , onde a linha contínua representa a região anômala. A inserção mostra as curvas que correspondem aos picos de 490 e 509 cm^{-1} , aonde estes não mostram uma alteração significativa.44
- Figura 32: Fluxograma do processo de síntese através da síntese de estado sólido convencional. O ciclo envolvendo moagem, peneiração e calcinação foi repetido 10 vezes.47

Figura 33: Pastilha cerâmica sobre uma massa de sacrifício (pó da amostra), de forma a evitar que a pastilha cole no fundo do cadinho de alumina.....	48
Figura 34: Ajuste do pico mais intenso da amostra Gd_2NiMnO_6 , o qual só foi possível considerando a fase monoclinica.....	50
Figura 35: DRX, em pó. Da perovskita Y_2NiMnO_6 , com uma fase residual Y_2O_3 (#) menor que 4%; e mais uma pequena fase residual de NiO (*).	51
Figura 36: DRX, em pó, da perovskita Nd_2NiMnO_6 . O nosso refinamento indicou uma pequena fase residual de NiO (*).	51
Figura 37: DRX, em pó. a) Da perovskita Y_2NiMnO_6 , com uma fase residual Y_2O_3 (#) menor que 4%; b) Da perovskita Nd_2NiMnO_6 ; c) Da perovskita Gd_2NiMnO_6 . Todos os nossos refinamentos indicaram uma pequena fase residual de NiO (*).	52
Figura 38: Representação das estruturas das amostras RE_2NiMnO_6 (RE= Y, Nd e Gd): a) Y_2NiMnO_6 ; b) Nd_2NiMnO_6 ; c) Gd_2NiMnO_6 . Representadas nos planos: i) yz; ii) xz; iii) xy.	53
Figura 39: Ângulo de inclinação octaedral em função do fator de tolerância, para as perovskitas RE_2NiMnO_6 (RE=La, Nd, Gd e Y).	55
Figura 40: DRX da amostra YNMO em função da temperatura numa faixa entre 127K a 588K. Não foram observadas mudanças nos espectros. Os picos assinalados se referem ao óxido de ítrio YO_3 (#) e ao óxido de níquel NiO (*), já mencionados.	56
Figura 41: Curvas de magnetização em função da temperatura das amostras RE_2NiMnO_6 (RE= Y, Nd e Gd). a) Para um campo externo de 100 Oe; b) Para um campo externo de 5000 Oe, as curvas para ZFC (Zero-Field-Cooled) e FC (Field-Cooled) se sobrepõem, diferentemente das curvas para o campo externo de 100 Oe.	57
Figura 42: Inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura das amostras RE_2NiMnO_6 (RE= Y, Nd e Gd), submetidas a dois campos magnéticos externos com intensidade de 100 e 5000 Oe. As setas indicam as temperaturas de transição ferromagnética.	58
Figura 43: Ciclos de histereses das amostras RE_2NiMnO_6 (RE=Nd, Gd e Y), realizadas à temperatura de 10K.	58

Figura 44: Espectros Raman da amostra NNMO à temperatura de 40K. A linha contínua representa o resultado da deconvolução dos picos, através de um conjunto de lorentzianas.....60

Figura 45: Espectros Raman da amostra GNMO à temperatura de 40K. A linha contínua representa o resultado da deconvolução dos picos, através de um conjunto de lorentzianas.....61

Figura 46: Espectros Raman da amostra YNMO à temperatura de 20K. A linha contínua representa o resultado da deconvolução dos picos, através de um conjunto de lorentzianas.....62

Figura 47: Espectro Raman do óxido de ítrio (Y_2O_3). Em destaque o pico de maior intensidade em 377cm^{-1} , o qual não observamos no espectro Raman da amostra YNMO. Retirada da referência [59].63

Figura 48: Evolução do espectro Raman em função da temperatura para a amostra $\text{Nd}_2\text{NiMnO}_6$ (NNMO), num intervalo de temperatura de 40 K até 300 K.65

Figura 49: Evolução do espectro Raman em função da temperatura para a amostra $\text{Gd}_2\text{NiMnO}_6$ (GNMO), num intervalo de temperatura de 40 K até 300 K.66

Figura 50: Evolução do espectro Raman em função da temperatura para a amostra Y_2NiMnO_6 (YNMO), num intervalo de temperatura de 20 K até 850 K.67

Figura 51: Dependência das posições das frequências dos fônons com a temperatura, de dois modos observados para YNMO. a) A inserção mostra a dependência da banda mais intensa do espectro Raman (652 cm^{-1}) com a temperatura no limite do comportamento anarmônico comparado com $(M(T)/M_{\text{Máx}})^2$ (feita a partir da referência [61]), e a temperatura de Curie-Weiss $T_c \sim 100\text{ K}$ foi determinada por meio de medições da suscetibilidade magnética [61]. b) dependência da banda em 493 cm^{-1} do espectro Raman com a temperatura.....68

Figura 52: Evolução da frequência em função da temperatura do modo mais intenso de cada amostra. a) Da amostra NNMO, em 658 cm^{-1} ; b) Da amostra GNMO, em 650 cm^{-1} . As anomalias nas frequências na faixa de transição ferromagnética, são atribuídas ao acoplamento spin-fônon.....69

Figura 53: Modelo interatômico massa-mola.71

Figura 54: Esquema da interação de supertroca.....	71
Figura 55: Representação do acoplamento spin-fônon.	72
Figura 56: Comparativo das curvas normalizadas em $T(T_c)$ e $w(T=0)$, do modo Raman mais intenso das amostras RE_2NiMnO_6 ($RE=La, Pr, Nd, Gd$ e Y). A linha contínua representa o ajuste proposto por Balkanski et al. [17], prolongada até a temperatura $T=0$ K. A linha tracejada é um guia para melhor visualizar a anomalia no número de onda de cada amostra.....	78
Figura 57: Almofariz com pistilo, ambos de ágata.....	86
Figura 58: Peneira inox. Malha com abertura de $150\mu m$ (mesh 100).....	86
Figura 59: Cadinho navícula de alumina.	87
Figura 60: Forno mufla EDG 1800, com limite máximo temperatura de $1200^\circ C$	87
Figura 61: Forno de micro-ondas EDG Sinter-1700, com limite máximo de temperatura de $1700^\circ C$	88
Figura 62: Goniômetro circular duplo do difratômetro de raios X da Bruker, D8 Advance.....	89
Figura 63: Espectrômetro Jobin-Yvon T64000, com uma linha de laser de argônio como fonte de excitação operando a $514,5$ nm.	90
Figura 64: Esquema do Espectrômetro Jobin-Yvon T64000.....	90
Figura 65: Sistema de refrigeração de ciclo fechado de hélio: (a) vista completa (b) detalhe do dedo frio sem a “camisa”.....	91
Figura 66: Forno de fabricação caseira, para as medições de espectroscopia Raman de altas temperaturas.....	92
Figura 67: Diagrama de instalação do sistema de controle de temperatura do forno de fabricação caseira, utilizado nas medidas Raman para altas temperaturas. Extraída da referência [6].....	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: As três propriedades ferróicas primárias e suas características físicas.	13
Tabela 2: Posições cristalográficas ocupadas pelos íons na perovskita cúbica, Pm3m	18
Tabela 3: Combinações das valências dos íons da estrutura ABO_3	20
Tabela 4: Configurações possíveis das valências dos cátions B' e B'' , para as valências $2+$ e $3+$ do cátion A , na perovskita dupla $A^{2+,3+}B'_{1/2}B''_{1/2}O_3$	25
Tabela 5: Grupos espaciais de perovskitas simples e duplas 1:1 para os possíveis sistemas de inclinações dos octaedros, segundo a notação de Glazer.	27
Tabela 6: Regras de Goodenough-Kanamorin para interação de Supertroca, na formação de um estado ferromagnético ou antiferromagnético.	33
Tabela 7: Grau de hibridização na interação de supertroca da ligação $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{3+}$	34
Tabela 8: Análise de grupo fator para o grupo espacial $P2_1/n$ (C_{2h}^5), das perovskitas duplas $A_2B'B''O_6$	36
Tabela 9: Diagrama de correlação dos modos internos dos octaedros, para as perovskitas duplas ordenadas $A_2B'B''O_6$, do grupo espacial $P2_1/n$ (C_{2h}^5). Retirado da referência [54].	38
Tabela 10: Distribuição dos graus de liberdade das perovskitas ordenadas 1:1, para os grupos espaciais $Fm3m$ (O_h^5) e $P2_1/n$ (C_{2h}^5). Extraído da referência [54].	40
Tabela 11: Óxidos e reações química das amostras da família de perovskitas RE_2NiMnO_6 ($RE=Nd, Gd$ e Y). Todos os óxidos são de fabricação da Sigma- Aldrich.	46
Tabela 12: Resumo dos processos de síntese das amostras da família de perovskitas RE_2NiMnO_6 ($RE=Nd, Gd$ e Y).	49
Tabela 13: Resumo dos parâmetros de rede e refinamento das amostras RE_2NiMnO_6 ($RE=Nd, Gd$ e Y) e da amostra La_2NiMnO_6 [57].	54
Tabela 14: Classificação dos modos Raman para as amostras NNMO, GNMO e YNMO. Os números de ondas para a amostra LCMO é mostrada para completeza.	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CCD	—	<i>Charge Coupled Device</i>
Co	—	Cobalto
DFT	—	<i>Density-Functional Theory</i>
Exp.	—	Experimental
FC	—	<i>Field-Cooled</i>
FWHM	—	<i>Full Width at Half Maximum</i>
<i>Gd</i>	—	Gadolínio
<i>GNMO</i>	—	<i>Gd₂NiMnO₆</i>
GULP	—	<i>General Utility Lattice Program</i>
LDC	—	<i>Lattice Dynamic Calculations</i>
<i>LNMO</i>	—	<i>La₂NiMnO₆</i>
$M_{(s)i}$	—	Coefficiente de magnetização espontânea
<i>Mn</i>	—	Manganês
<i>Nd</i>	—	Neodímio
<i>Ni</i>	—	Níquel
<i>NiO</i>	—	Óxido de Níquel
<i>NNMO</i>	—	<i>Nd₂NiMnO₆</i>
$P_{(s)i}$	—	Coefficiente de polarização espontânea
<i>PNMO</i>	—	<i>Pr₂NiMnO₆</i>
PTC	—	<i>Positive Temperature Coefficient</i>
RE	—	Terra-rara (<i>Rare Earth</i>)
REF.	—	Referência
RI	—	Raio iônico
t	—	Fator de Tolerância
T_C	—	Temperatura Crítica
<i>TNMO</i>	—	<i>Tb₂NiMnO₆</i>
<i>Y</i>	—	Ítrio
Y_2O_3	—	Óxido de Ítrio
<i>YNMO</i>	—	<i>Y₂NiMnO₆</i>
ZFC	—	<i>Zero-Field-Cooled</i>
$\mathcal{E}_{(s)ij}$	—	Coefficiente de deformação espontânea

1 INTRODUÇÃO

Os materiais que apresentam propriedades ferróicas são extensivamente investigados devido suas aplicações tecnológicas, em especial nos dispositivos de armazenamento de dados [1]. Aqueles, que apresentam pelo menos duas propriedades ferróicas primárias¹ na mesma fase estrutural, constituem os materiais multiferróicos, e atraem cada vez mais pesquisadores por possibilitarem uma gama maior de aplicações tecnológicas, especialmente em spintrônica. Pois, além de coexistir as propriedades ferróicas de forma independentes (multiferróicos tipo I), alguns podem apresentar acoplamentos nos parâmetros de ordem ferróicas primárias (multiferróicos tipo II) [2–4].

No caso dos multiferróicos tipo II, podemos mencionar os materiais que exibem acoplamento entre o ferromagnetismo e a ferroeletricidade, os chamados magnetoelétricos [2]. Sua aplicação nos dispositivos de armazenamento de dados, traz a possibilidade de que os dados sejam gravados eletricamente, e lidos magneticamente, explorando o que há de melhor nas duas tecnologias [3]. Na Figura 1 ilustramos as relações entre essas propriedades.

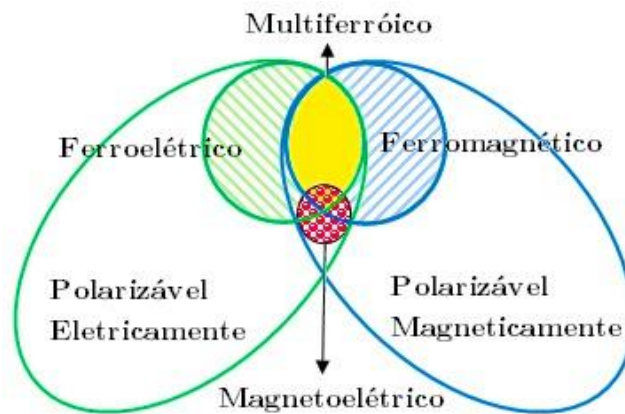


Figura 1: Ilustração das relações entre as propriedades ferróicas primárias, em especial os multiferróicos e magnetoelétricos. Extraída e modificada da referência [2].

¹ Ferróicos primários: ferromagnetismo, ferroeletricidade e ferroelasticidade.

Entretanto, como ilustramos na Figura 1, os materiais magnetoeletricos não necessariamente devam ser multiferróicos, no entanto, devem apresentar acoplamento entre as propriedades que sejam polarizáveis magneticamente e eletricamente. Além do mais, os materiais multiferróicos tipo I, embora apresentem grandes ordenamentos magnéticos e elétricos, mas contudo exibem um acoplamento fraco. De modo que, constitui um grande desafio, para os materiais multiferróicos tipo I, exibir um forte acoplamento das ordens ferróicas, sem contudo perder suas características positivas. Sendo que, o inverso é aplicado aos multiferróicos tipo II.

Nesse cenário, a partir de 2004 as pesquisas em termos dos multiferróicos vem constantemente crescendo. Na Figura 2 apresentamos essa evolução, através dos artigos publicados contendo em seus títulos o termo “*multiferroic*”, realizado na base de dados *Web of Knowledge*, em julho de 2014.

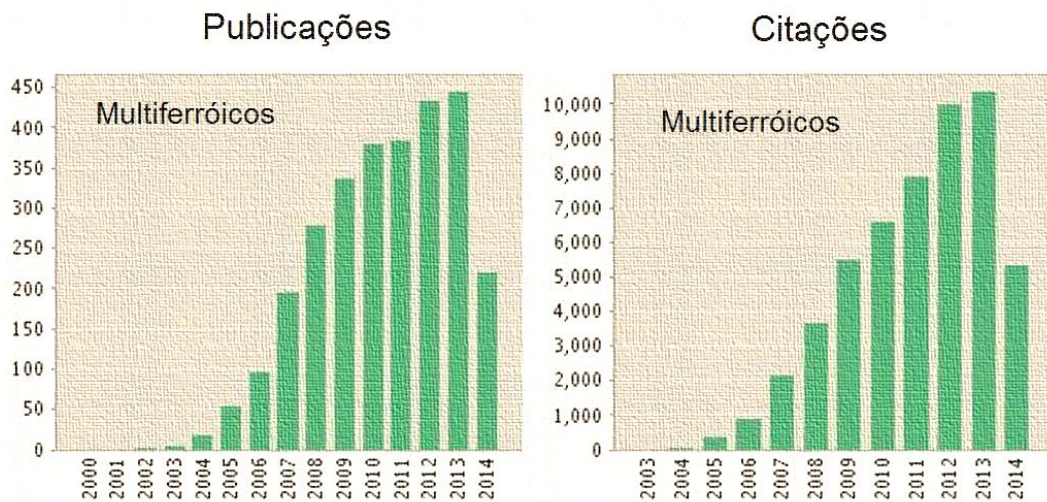


Figura 2: Evolução do número de publicações e citações envolvendo o termo “*multiferroic*”, nos títulos dos artigos. Pesquisamos na base de dados *Web of Knowledge*, em julho de 2014.

Neste panorama, os óxidos complexos com estrutura perovskitas, cuja estequiometria é ABX_3 , sendo A e B cátions e X um ânion (em geral o oxigênio), exercem um papel fundamental, visto que é o sistema modelo para

avaliar do porquê tão poucos materiais magnéticos são ferroelétricos, e vice-versa. Assim, quebrando o paradoxo dos orbitais $d^0 \times d^{n \neq 0}$, o qual afirma que para ser ferroelétrico um material deve ter seus íons com orbitais atômicos vazios (d^0), enquanto para ser ferromagnético deve ter um orbital com $n \neq 0$ ($d^{n \neq 0}$). Esse paradoxo, foi investigado por Ramesh e Spaldin em 2007 [5]. Normalmente, o ferromagnetismo vem da interação entre íons magnéticos distribuídos na estrutura cristalina, enquanto a ferroeletricidade pode vir de vários fatores: como deslocamentos de íons ($BaTiO_3$), ordenamento de carga ($LuFeO_4$), pares isolados de Bi^{3+} e Pb^{2+} ($BiFeO_3$), ou por fatores geométricos ($YMnO_3$).

Além disso, em meio às diversas perovskitas investigadas dentro do tema multiferróico, as perovskitas duplas, cuja fórmula estequiométrica é $A(B'_\frac{1}{2}B''_\frac{1}{2})O_3$, formada através da substituição do íon B na perovskita simples ABO_3 , por dois íons B' e B'' , um magnético e o outro que dá origem à ferroeletricidade, dando origem a um sistema de ordens ferróicas independentes, como é o caso da perovskita $Pb(Fe_\frac{1}{2}Nb_\frac{1}{2})O_3$ [6]. Este tipo de perovskita dupla, dependendo do tamanho do raio e da carga dos íons B' e B'' pode ser ordenada, com os íons B' e B'' alternado ao longo dos três eixos, sendo por isso conhecido como ordenamento $NaCl$ (ou *rock salt*). Nesse caso, a estequiometria é regularmente escrita na forma $A_2B'B''O_6$, indicando que os íons B' e B'' estão nos sítios com mesma simetria, porém diferentes entre si.

Além do mais, as manganitas de terra-raras (RE - *Rare Earth*) apresentam uma intensa interação entre as propriedades magnética e elétrica, que geram fenômenos físicos interessantes, tanto em *bulk* (pastilha) cerâmico [7–10], como em nanopartículas [11,12], e ainda em filmes finos [13,14]. Dentre esses, podemos citar o fenômeno da magnetorresistência gigante, observado em

perovskita a base de $LaMnO_3$, dopada com estrôncio (Sr) [8]. Sua característica marcante, é uma grande variação na resistência em função do campo magnético aplicado, nesse caso, é observado uma redução na resistividade em função do aumento do campo magnético aplicado. Também, foi observada a propriedade magnetodielétrica colossal na perovskita dupla ordenada La_2NiMnO_6 ($LNMO$) [7]. Sua característica é análoga à magnetorresistência. Ainda, recentemente, trabalhos com base em cálculos *ab initio* usando a Teoria do Funcional de Densidade DFT (*Density-Functional Theory*), mostraram que compostos da família RE_2NiMnO_6 podem apresentar propriedades multiferróicas [15,16]. De modo que, essa descoberta motivou um grande interesse nessas manganitas com estruturas perovskitas ordenadas, a base de RE , na forma estequiométrica RE_2NiMnO_6 .

Aliás, paralelamente, há um interesse contínuo no entendimento do acoplamento spin-fônon observado nas perovskitas ordenadas RE_2NiMnO_6 , que acopla o ordenamento magnético (spin) com o estado vibracional da rede cristalina (fônon). Seu comportamento característico, apresenta uma anomalia na curva típica da anarmonicidade dos fônons [17]. Caso essa anomalia, seja uma redução na frequência do fônon (amolecimento) o ordenamento magnético é estabilizado pela vibração da rede, ou pode ocorrer um aumento na frequência do fônon (endurecimento), e neste caso, a vibração da rede desestabiliza o ordenamento magnético. Assim, o acoplamento spin-fônon pode estabilizar ou desestabilizar o ordenamento magnético, e consequentemente influenciar nas propriedades magnéticas desses materiais.

Em particular, diversos trabalhos analisaram os parâmetros que influenciam na intensidade do acoplamento spin-fônon nas perovskitas duplas ordenadas da família RE_2NiMnO_6 [14,18–22]. Os resultados apontam dois parâmetros, o primeiro inclui o grau de ordenamento das amostras, e o segundo

o tamanho do raio iônico de RE , e consequentemente a distância entre os spins, que é apresentada como um dos parâmetros predominantes. Também, em 2009 LUO *et. al.* [23], investigaram o efeito magnetocalórico na perovskita La_2NiMnO_6 , e justificaram o baixo valor encontrado devido ao acoplamento spin-fônon nessa amostra. Esse efeito, é representado pela grande variação da entropia, induzida por campo magnético. O grande interesse nessa propriedade, visa revolucionar a engenharia de refrigeração convencional, com base na aplicação da técnica de refrigeração magnética.

Para tanto, a espectroscopia Raman é largamente aplicada no estudo do acoplamento spin-fônon em vários compostos cerâmicos e filmes finos [14,18–21,24–27]. De modo que, nosso principal objetivo neste trabalho é investigar o efeito do raio iônico de RE na intensidade do acoplamento spin-fônon nas perovskitas duplas ordenadas da família RE_2NiMnO_6 , via espectroscopia Raman. Nessa investigação, escolhemos as perovskitas com $RE = Nd, Gd$ e Y , as quais sintetizamos através da síntese de estado sólido convencional.

Quanto a divisão do nosso trabalho, subdividimos em três partes: a primeira parte envolve os capítulos 2, 3 e 4. No capítulo 2 descrevemos a fundamentação teórica, e no capítulo 3 discutimos as estruturas das perovskitas simples e complexas, já no capítulo 4 tratamos somente da estrutura das perovskitas duplas ordenadas da família RE_2NiMnO_6 . Na segunda parte, envolvem os capítulos 5 e 6. Nos capítulos 5 apresentamos os nossos resultados e discussões, e no capítulo 6 as nossas conclusões. E na terceira parte e última, finalizamos com o capítulo 7, e nele concentramos o apêndice contendo os aparatos experimentais.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo descrevemos os princípios teóricos das técnicas utilizadas na caracterização das amostras.

2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Uma fonte de raios X emite energia de aproximadamente 12 keV, e essa energia corresponde a uma radiação de comprimento de onda na ordem de um angstrom ($1\text{\AA}=10^{-10}\text{ m}$), a qual é equivalente as distâncias interatômicas. Assim, a radiação na região dos raios X pode ser usada como uma sonda eletromagnética para o estudo da estrutura de sólidos cristalinos usando o fenômeno de difração. A distribuição de raios X espalhados por cristais pode ser analisada de dois pontos de vista, de acordo com Bragg e von Laue, sendo que o último explora a rede recíproca.

Segundo Bragg o fenômeno do espalhamento de raios X num cristal é devido a planos paralelos de íons, que formam a rede cristalina, separados por uma distância d . Duas condições básicas são necessárias para a observação de um máximo de interferência: que os raios X tenham reflexão especular nos planos, e que os raios refletidos sofram interferência construtiva. Observando dois feixes refletidos em planos paralelos, a diferença de caminho é exatamente $2d\sin\theta$, com θ sendo o ângulo de incidência. Como mostramos na Figura 3.

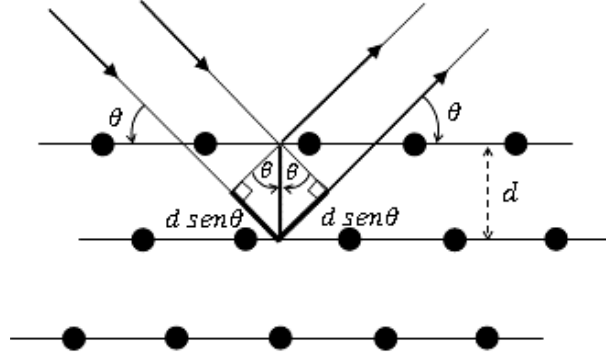


Figura 3: Representação do modelo de espalhamento de raios X, segundo Bragg.

Da condição de Bragg, para que os raios interfiram construtivamente, é necessário que a diferença de caminho seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação incidente, ou seja.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

onde n é um inteiro e representa a ordem da reflexão incidente. Assim, para um comprimento de onda fixo da radiação, obtida através de monocromadores, sob a variação do ângulo de incidência, para ângulos específicos, teremos máximos de interferência. A partir destas posições e da geometria, que define os diversos valores de d , obtemos a estrutura do cristal.

Porém, segundo van Laue o cristal é composto de conjuntos de íons ou átomos distribuídos nos sítios R de uma rede de Bravais, e cada um reirradia a radiação incidente em todas as direções, de modo que, não há planos da rede preferencial e nenhuma reflexão especular seja imposta. E que apenas os raios refletidos, dos pontos da rede, que interfiram construtivamente produzirão picos acentuados. Como ilustramos na Figura 4.

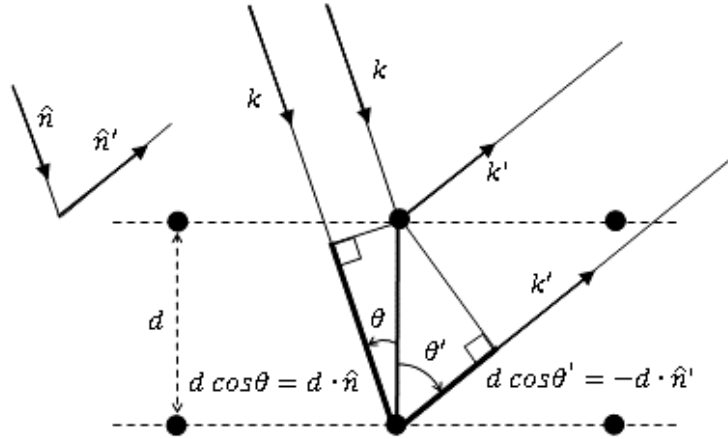


Figura 4: Representação do modelo de espalhamento de raios X, segundo van Laue.

Se a radiação incide ao longo de uma direção $\vec{K} = 2\pi\hat{n}/\lambda$ será observado, desde que a diferença de caminho dos dois raios sejam um múltiplo de λ , com um vetor de onda $\vec{K}' = 2\pi\hat{n}'/\lambda$, sendo.

$$d \cos \theta + d \cos \theta' = \vec{d} \cdot (\hat{n} - \hat{n}') \quad (2)$$

Para que haja uma interferência construtiva, temos que:

$$\vec{d} \cdot (\hat{n} - \hat{n}') = m\lambda \quad \text{ou} \quad \vec{d} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi m \quad (3)$$

onde m é um inteiro. Como os sítios da rede estão equidistantes pelo vetor \vec{R} da rede de Bravais, e que todos os raios espalhados sofram interferência construtiva simultaneamente para todos os valores de d que pertençam a rede de Bravais, logo teremos.

$$\vec{R} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi m \quad (4)$$

Assim, a interferência construtiva só ocorrerá quando $\vec{K} = \vec{k}' - \vec{k}$ seja um vetor da rede recíproca, que é a condição de Laue. A equivalência das

formulações de Bragg e von Laue exige que \vec{k} e \vec{k}' formem o mesmo ângulo θ com o plano perpendicular a \vec{K} , como mostramos na Figura 5.

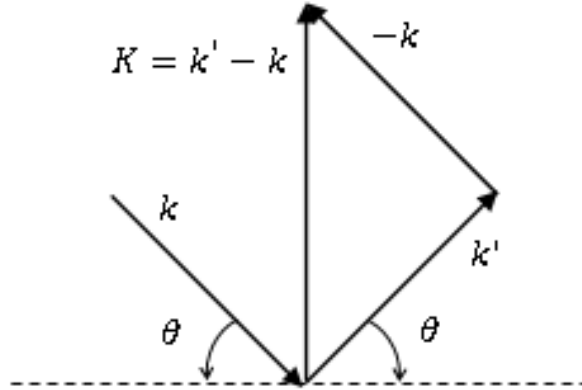


Figura 5: A equivalência das formulações de Bragg e von Laue,

Assim, o espalhamento de raios X segundo Laue é equivalente a uma reflexão de Bragg da família de planos de rede direta, perpendiculares ao vetor \vec{K} da rede recíproca, com o ângulo de Bragg θ .

2.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Quando uma fonte luminosa monocromática interage com a matéria, no caso mais simples de uma molécula diatômica, o campo elétrico da onda eletromagnética pode induzir uma variação do momento de dipolo devido ao espalhamento inelástico, tal que:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (5)$$

onde α é polarizabilidade, podendo ser desenvolvida em série de Taylor em função da única coordenada interna normal do sistema, q . Assim, para pequenos deslocamentos de q e conseqüentemente pequena variação. Temos, então:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q + \dots \quad (6)$$

De modo que, o momento de dipolo induzido pode ser representado como:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \vec{E}_0 \left\{ \begin{array}{l} \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_v)t] \\ + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_v)t] \end{array} \right\} \quad (7)$$

sendo $q = q_0 \cos(2\pi\nu_v t)$ e $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_v t)$, onde ν_v é a frequência da vibração e ν_0 da radiação incidente. Analisando cada termo do lado direito da equação, temos que:

Equação	Tipo de espalhamento	Efeito
$\alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$	Espalhamento Elástico	<i>Rayleigh</i>
$\frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \vec{E}_0 \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_v)t]$	Espalhamento Inelástico	Raman <i>Anti-Stokes</i>
$\frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \vec{E}_0 \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_v)t]$		Raman <i>Stokes</i>

Para haver espalhamento Raman *Stokes* e *Anti-Stokes* é necessário que o termo $\left(\frac{d\alpha}{dq} \right)$ não seja nulo, ou seja, é necessário que haja variação da polarizabilidade em função do deslocamento da coordenada q no ponto de equilíbrio. Logo.

$$\left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 \neq 0 \quad (8)$$

De igual modo, o momento de transição induzido em termos tensoriais, é definido como:

$$\vec{P}_{mn} = \vec{E} \cdot (\alpha_{ij})_{mn} \quad (9)$$

onde $(\alpha_{ij})_{mn}$ representam as componentes do tensor de polarizabilidade. Assim, temos que:

$$(\alpha_{ij})_{mn} = \int \psi_m \alpha_{ij} \psi_n d\tau \quad (10)$$

Que em série de Taylor fica:

$$(\alpha_{ij})_{mn} = (\alpha_{ij})_0 \int \psi_m \psi_n d\tau + \left(\frac{d\alpha_{ij}}{dq} \right)_0 \int \psi_m q \psi_n d\tau \quad (11)$$

Novamente, para que seja ativo no Raman *Stokes* e *Anti-Stokes*, temos que:

$$\left(\frac{d\alpha_{ij}}{dq} \right)_0 \neq 0 \quad (12)$$

e,

$$\int \psi_m q \psi_n d\tau \neq 0 \quad (13)$$

A primeira condição exige que se tenha uma variação de pelo menos um dos componentes do tensor de polarizabilidade em função da coordenada q , no ponto de equilíbrio. E a segunda condição obedece à regra de seleção para o oscilador harmônico ($\Delta v = \pm 1$), onde os sinais de “+” e “−” se referem ao Raman *Stokes* e *Anti-Stokes*, respectivamente. Assim, quando o fóton interage com a molécula ele passa para um estado intermediário (virtual) voltando para o estado fundamental ou vibracional. De forma resumida, temos então:

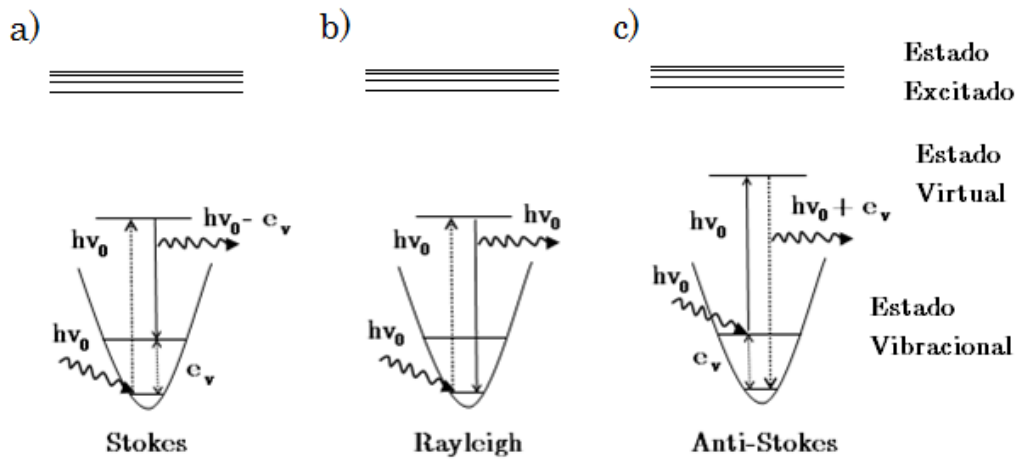


Figura 6: Representação do espalhamento Raman. a) Stokes, b) Rayleigh e c) Anti-Stokes.

A intensidade Raman é proporcional ao quadrado do tensor de polarizabilidade e da quarta potência da frequência da radiação espalhada, que está relacionada com a probabilidade de transição, logo,

$$I_{mn} = \left(\frac{16\pi^2}{9c^4}\right) I_0 v^4 \sum_i \sum_j \left| (\alpha_{ij})_{mn} \right|^2 \quad (14)$$

Para o espalhamento *Anti-Stokes* o fóton interage com a molécula já no estado excitado, assim, pela distribuição de Boltzmann as bandas apresentam menor intensidade em comparação com as bandas *Stokes*. Definida como:

$$\frac{I_A}{I_S} = \left(\frac{v_0 + v_V}{v_0 - v_V}\right)^4 \exp\left(-\frac{e_V}{kT}\right) \quad (15)$$

Logo, para frequências vibracionais muito altas as bandas *Anti-Stokes* apresentam intensidades difíceis de serem detectadas.

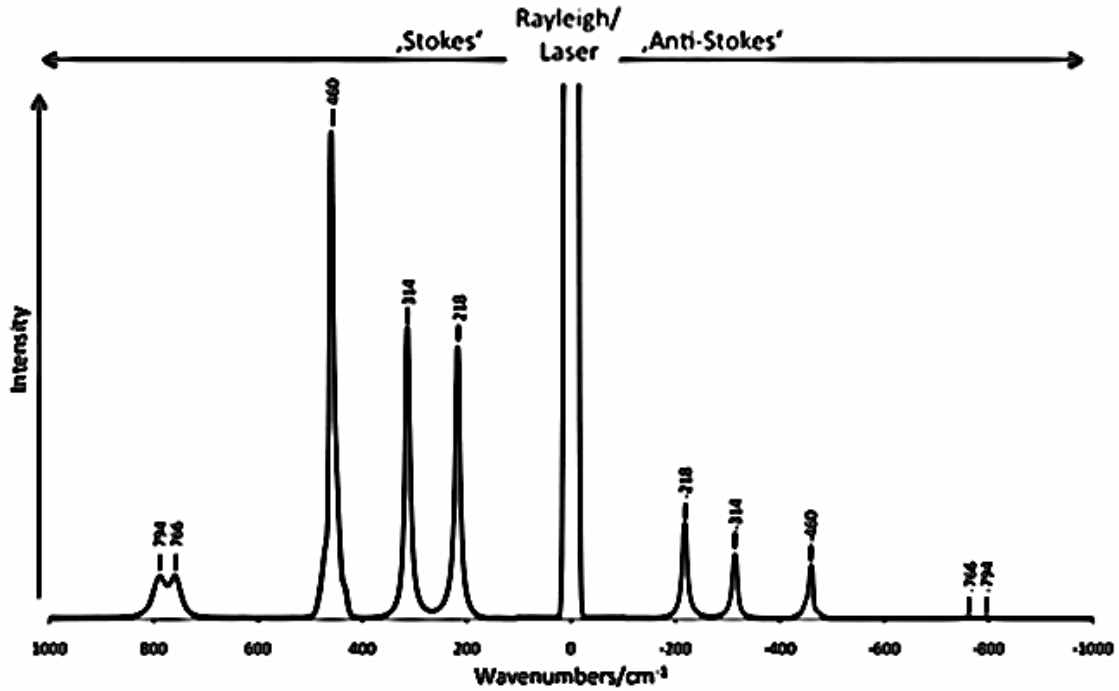


Figura 7: Espectro nas bandas Stokes, Rayleigh e Anti-Stokes.

2.3 PROPRIEDADES FERRÓICAS

Em geral, temos três propriedades ferróicas primárias²: Ferromagnetismo, ferroeletricidade, ferroelasticidade [66]. Na Figura 8, representamos pictoricamente as três propriedades, com ênfase em suas respectivas histereses. E, na Tabela 1, descrevemos as características físicas das propriedades ferróicas primárias.

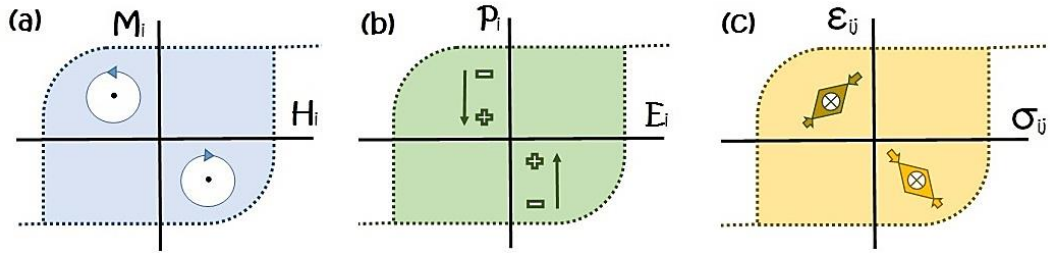


Figura 8: Formas pictóricas das três propriedades ferróicas primárias. a) Ferromagnetismo, b) Ferroeletricidade, c) Ferroelasticidade [66].

Tabela 1: As três propriedades ferróicas primárias e suas características físicas.

Ferróico Primário	Característica Física	Coefficiente
Ferromagnetismo	Magnetização espontânea	$M_{(s)i}$
Ferroeletricidade	Polarização espontânea	$P_{(s)i}$
Ferroelasticidade	Deformação espontânea	$\epsilon_{(s)ij}$

Não obstante, às três propriedades ferróicas primárias estejam bem estabelecidas, uma quarta propriedade ferróica é discutida, a ferrotoroidicidade [3,66–68]. Esta nova propriedade ferróica envolve um alinhamento espontâneo de vórtices magnéticos, um momento toroidal espontâneo ($T_{(s)i}$). A expectativa é que consista num magnetoelétrico intrínseco, ou seja, que a magnetização possa ser controlada por campos eléctricos, e vice-versa. Logo, com grandes aplicações tecnológicas. Porém, ainda não foi reportado nenhuma histerese, que é uma

² Exibe apenas uma ordem ferróica.

marca registrada de qualquer estado ferrítico primário. Na Figura 9 exemplificamos esta propriedade.

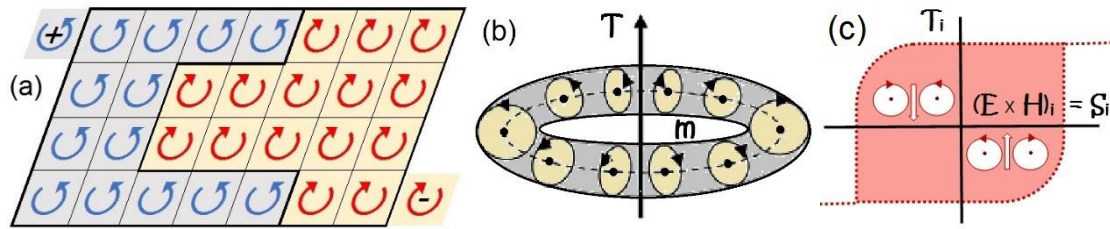


Figura 9: Ferrotoroidicidade. a) Domínios ferrotoroide, sentido anti-horário (+) e horário (-); b) Visão em perspectiva da ferrotoroicidade; c) Possível histerese da ferrotoroicidade.

Numa abordagem simplista, descrevemos os parâmetros importantes na curva de histerese, a priori, para a propriedade ferromagnética. Em primeiro lugar, devemos aceitar uma saturação da magnetização, pois por maior que seja o campo magnético aplicado haverá um limite de ordenamento dos spins, e consequentemente um valor máximo na magnetização. Outro parâmetro importante, envolve uma magnetização remanescente, que mesmo após a retirada do campo magnético aplicado permanece uma magnetização residual, que é responsável pelo surgimento da histerese. E por fim, é necessário termos um campo magnético coercitivo capaz de reverter a magnetização remanescente. Tal qual mostramos na Figura 10.

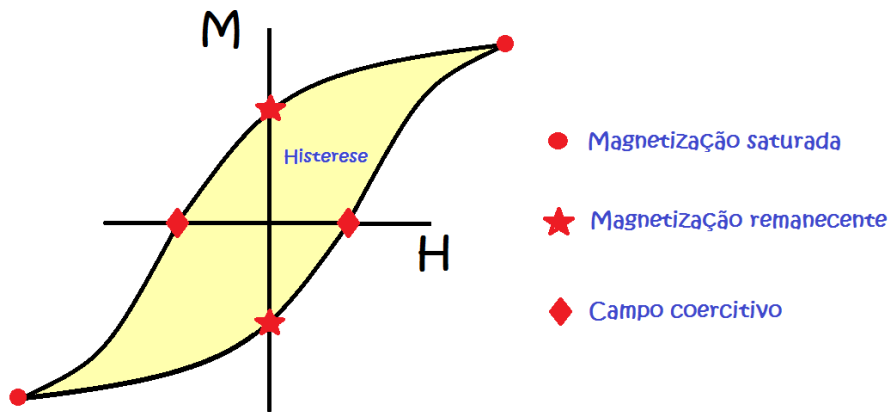


Figura 10: Parâmetros importante na curva de histerese.

De igual modo, fizemos uma abordagem matemática sucinta para as propriedades magnéticas: Ferromagnetismo, antiferromagnetismo e paramagnetismo. Assim sendo, a magnetização (M) produzida por campo magnético externo (H) pode ser definida por:

$$M = \chi H \therefore \chi = \frac{M}{H} \quad (16)$$

onde χ representa a susceptibilidade magnética. Para um material paramagnético a susceptibilidade paramagnética χ_P é representada pela lei de Curie, e depende inversamente da temperatura, tal que:

$$\chi_P = \frac{C}{T} \quad (17)$$

onde C é a constante de Curie. Porém, se considerarmos a existência de uma magnetização intrínseca do material, originada por um campo molecular H_{Mol} (proporcional), na aproximação do campo médio. Assim, teremos:

$$H_{Mol} = \lambda M \therefore \lambda = \frac{H_{Mol}}{M} \quad (18)$$

onde λ é uma constante que não depende da temperatura. Logo, a resultante do campo efetivo será determinada pela soma do campo interno e externo. Então:

$$M = \chi_P (H_{Ext} + H_{Int}) \therefore M = \chi_P (H_{Ext} + \lambda M) \quad (19)$$

Sabendo que $\chi_P = C/T$, temos que:

$$MT = C (H_{Ext} + \lambda M) \therefore \chi = \frac{C}{(T - \lambda C)} \quad (20)$$

Como χ apresenta uma singularidade em $T = \lambda C$, logo, se χ for infinita, mesmo que o campo aplicado se anule, teremos uma magnetização finita. E definindo $T_C = \lambda C$, onde T_C é a temperatura de Curie, a qual separa o fase ferromagnética da fase paramagnética, pois se $T > T_C$ toda magnetização espontânea se anula, de modo que, teremos:

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (21)$$

Esta equação representa a lei de Curie-Weiss. De forma semelhante, podemos definir uma relação matemática análoga para a fase antiferromagnética, em que os spins se encontram alinhados em duas sub-redes com ordenamentos iguais, mais em sentidos opostos. Assim, a resultante da magnetização é nula, mesmo na temperatura de ordenamento. Portanto, a equação análoga é definida por:

$$\chi = \frac{C}{T - T_N} \quad (22)$$

onde, T_N representa a temperatura de Néel, a cima da qual o ordenamento nas duas sub-redes se anulam, e conseqüentemente passando para a fase paramagnética. Na Figura 11 representamos as curvas da suscetibilidade em função da temperatura para os estados paramagnético, ferromagnético e antiferromagnético.

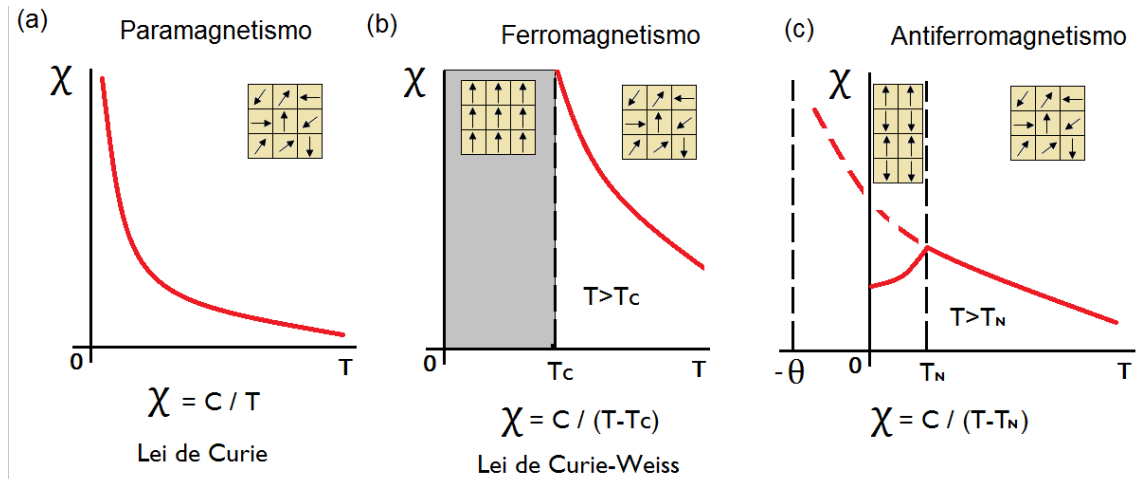


Figura 11: Representação das curvas da suscetibilidade em função da temperatura para três estados magnéticos: a) Paramagnético, b) Ferromagnético, c) Antiferromagnético.

Uma outra forma de definir os estados magnéticos é tomando o inverso da susceptibilidade χ^{-1} . Para a fase paramagnética o ajuste intercepta a origem,

e nas fases ferromagnética e antiferromagnética os ajustes interceptam o eixo positivo e negativo das abscissas, respectivamente. Como mostramos na Figura 12.

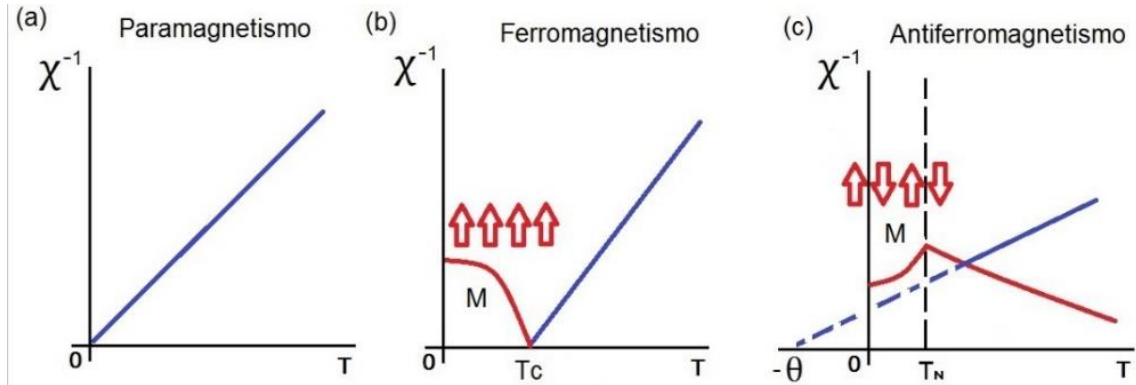


Figura 12: Representação das curvas do inverso da susceptibilidade χ^{-1} em função da temperatura. a) Para a fase paramagnética, b) Fase ferromagnética, c) Fase antiferromagnética.

3 PEROVSKITAS

Neste capítulo discutimos as estruturas das perovskitas simples e complexa, além de algumas de suas propriedades.

3.1 PEROVSKITA IDEAL

O termo perovskita (*perovskite*) foi usado pela primeira vez, quando um mineralogista alemão Gustav Rose (1798-1873), ao investigar o titanato de cálcio ($CaTiO_3$), batizou sua estrutura cristalina de perovskita em homenagem a um dignitário russo chamado Lev Alexeievich Perovsky (1792-1856) [28]. A estequiometria das perovskitas é representada pela fórmula ABX_3 , onde A e B são cátions e X um ânion, normalmente oxigênio, flúor ou cloro. A perovskita ideal tem uma estrutura cúbica, cuja simetria pertencente ao grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (O_h^1), a qual é adotada pelo titanato de estrôncio ($SrTiO_3$) a temperatura ambiente [1]. Na perovskita ideal os átomos estão arranados de tal forma que o cátion A está nos vértices do cubo e o cátion B fica centrado nos octaedros (BX_6) formados pelo ânion X no centro do cubo. Na Tabela 2 apresentamos as coordenadas das posições cristalográficas da perovskita cúbica ($Pm\bar{3}m$).

Tabela 2: Posições cristalográficas ocupadas pelos íons na perovskita cúbica, $Pm\bar{3}m$.

Íon	Sítio	Simetria	Coordenadas
A	1a	$m\bar{3}m$	0, 0, 0
B	1b	$m\bar{3}m$	$\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$
X	3c	$4/m\bar{m}m$	0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$

Como exemplo, plotamos na Figura 13 a estrutura do $SrTiO_3$ enfatizando várias formas representativas de sua estrutura cristalina. Na Figura 13a,

destacamos a representação clássica do empacotamento do octaedro TiO_6 dentro do cubo, cujos vértices são ocupados por átomos de estrôncio (Sr). Na Figura 13b, enfatizamos o átomo de Sr coordenado por doze átomos de oxigênio, e com apenas um, dos oito octaedros TiO_6 centrado no vértice do cubo. E ainda, na Figura 13c, realçamos o átomo de Sr dentro da cavidade cubo-octaedral, com apenas seis dos oito octaedros TiO_6 .

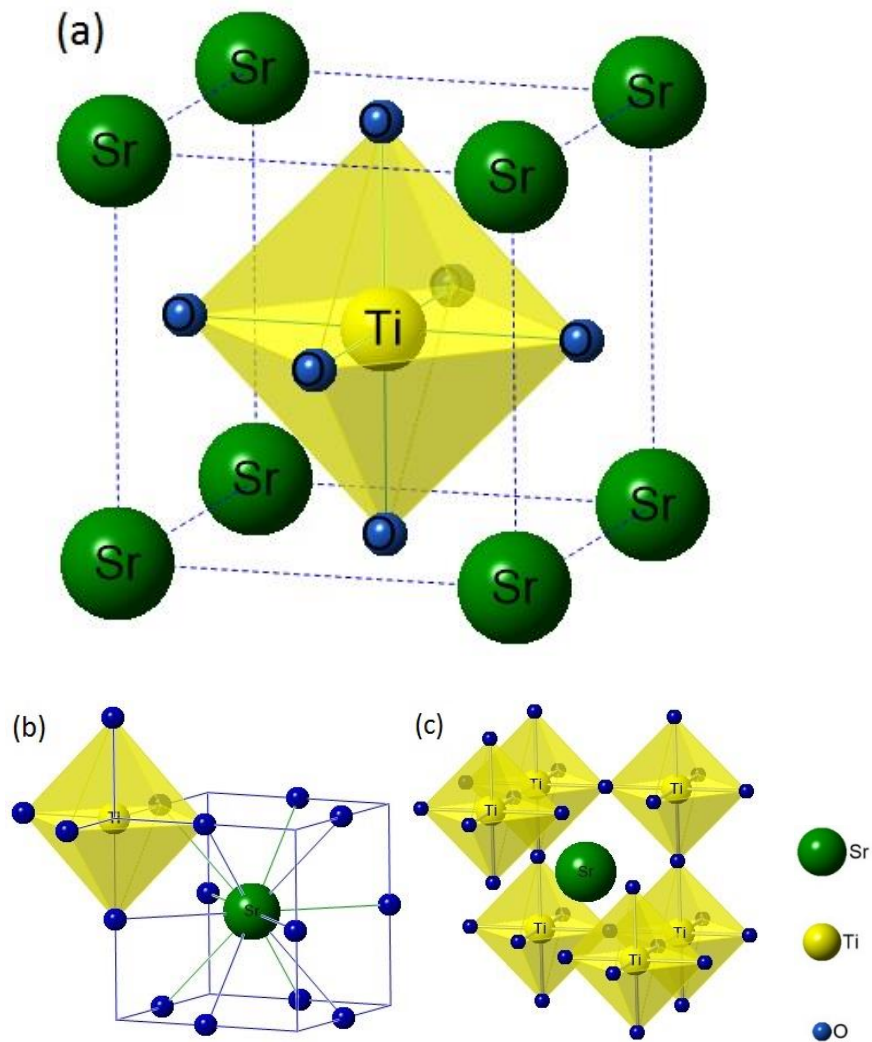


Figura 13: Formas pictóricas da perovskita cúbica ideal. a) Ressalta o empacotamento do octaedro TiO_6 dentro do cubo de vértices ocupados por Sr no $SrTiO_3$; b) Mostra o cátion de Sr coordenado por 12 átomos de oxigênio e nos vértices do cubo octaedro TiO_6 ; c) Realça o átomo de Sr dentro da cavidade cubo-octaedral (são expostos apenas 6 dos 8 octaedros).

As valências dos cátions A e B da estrutura ABX_3 , sendo X o oxigênio (O), podem ter várias combinações, de tal forma, que a soma das valências de A e B seja igual a $6+$. Essa combinação permite uma variedade de materiais com propriedades físicas distintas e diversas aplicações tecnológicas [1]. Como exemplos, podemos citar o $BaTiO_3$, que tem aplicações em capacitores e PTC's (*Positive Temperature Coefficient*); o $SrTiO_3$ aplicado em dispositivos de micro-ondas sintonizáveis; o $BaZrO_3$ aplicado em ressonadores dielétricos; o $BaRuO_3$ aplicado em resistores; o $LaFeO_3$ aplicados como sensores de NO_x , e $YAlO_3$, usado como matriz de laser, entre outros materiais com diversas aplicações industriais [1]. De forma geral, na Tabela 3 mostramos as combinações das valências dos cátions A e B .

Tabela 3: Combinações das valências dos íons da estrutura ABO_3 .

Íon	Valência		
A	1+	2+	3+
B	5+	4+	3+
O^*	2-		

*Oxigênio

Normalmente, a estrutura ideal conhecida como aristotípica, nomenclatura definida por Magaw [29], é distorcida em condições normais de temperatura e pressão, devido às mudanças no tamanho do raio iônico dos íons constituintes, dentro do limite tolerado pela estrutura cúbica da perovskita. A capacidade de comportar os íons no limite em que se tocam, e ainda assim, permanecer numa estrutura aristotípica é regida pelo fator de tolerância (t). Esse parâmetro é puramente geométrico, pois envolve apenas os raios iônicos dos íons, foi proposto por Goldschmidt [1], sendo definido por:

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(R_A + R_X)}{(R_B + R_X)} \quad (23)$$

Na Figura 14 mostramos a representação esquemática dos raios dos íons A, B e X, bem como das distâncias das ligações $D_{A-X-A} = \sqrt{2}a = 2(R_A + R_X)$ e $D_{B-X-B} = a = 2(R_B + R_X)$ que define a equação 23, com base na estrutura cúbica cujo parâmetro de rede é definido por a .

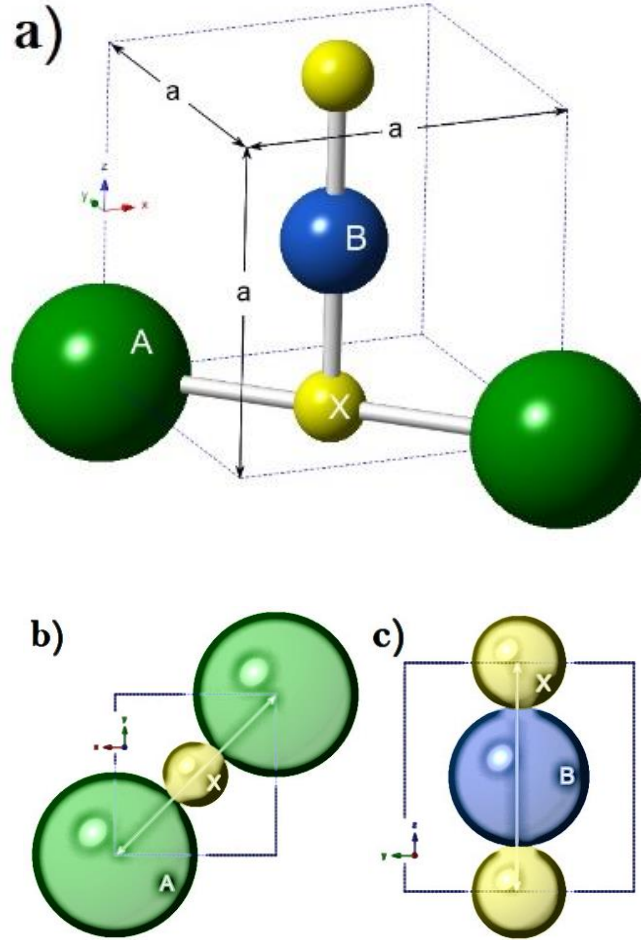


Figura 14: Ilustrações das distâncias das ligações e dos limites dos raios iônicos dos átomos da perovskita ideal. a) As distâncias das ligações A-X e B-X, dos átomos A, B e X; b) Limites hipotético dos raios iônicos dos átomos A e X, no plano xy; c) Limite hipotético dos raios iônicos dos átomos B e X, no plano yz.

No limite em que os átomos se tocam, t será igual a 1. Assim, t expressa o quanto a célula cúbica comporta os íons, pois define um limite de quão grande os íons podem ser e, ainda manterem o parâmetro de rede a . Na prática, a estrutura cúbica é possível dentro da faixa $0,985 < t < 1,000$. Para valores

diferentes dessa faixa, a estrutura sofre tensões que são compensadas pela inclinação dos octaedros e, conseqüentemente, novas simetrias aparecem. As novas simetrias são conectadas à simetria cúbica por relação de grupo-subgrupo. Assim, o tamanho do cátion A , em conjunto com o tamanho da cavidade cubo-octaedral (rede cúbica – BO_3), induz inclinações nos octaedros. De modo que, as estruturas que derivam da estrutura aristotípica, as quais são chamadas de heptotípicas, podem ser descritas com base apenas na rotação dos octaedros, na maioria dos casos.

Essa nomenclatura, que descreve a estrutura de matérias com estrutura perovskita distorcida por rotações de octaedros foi proposto por Glazer [29]. Ela se baseia em três letras (a , b e c) que representam os três eixos cristalográficos e três subscritos (o , $+$ e $-$) que representam os três tipos de rotações dos octaedros. Como os octaedros são conectados pelos vértices, em uma determinada coluna de octaedros, eles estão livres para girar em fase ($+$) ou fora de fase ($-$), ou ainda permanecer neutra (o). Na Figura 15 exemplificamos os três tipos de rotações dos octaedros.

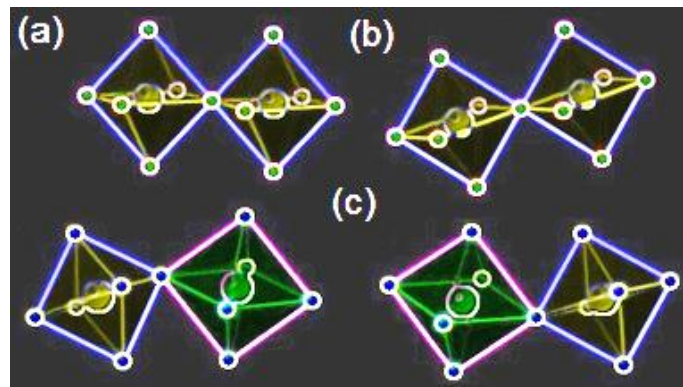


Figura 15: Os três tipos possíveis de rotações dos octaedros. a) fase neutra (o); b) em fase ($+$); c) duas formas subseqüentes de rotações fora de fase ($-$).

Entretanto, em um plano de octaedros, a rotação de um octaedro em um sentido implica diretamente na rotação de seus vizinhos em um sentido oposto,

por conta do vínculo no plano. Caso uma rotação seja igual para dois eixos distintos, ambos são representados pela mesma letra. Na Figura 16, apresentamos dois exemplos de rotações octaedrais ao longo do eixo perpendicular à folha de papel, assumindo como sendo o eixo c . Assim, na rotação em fase, olhando a partir de um eixo (coluna de octaedros) teremos todos os octaedros nesta coluna rotacionados no mesmo sentido, como mostramos na Figura 16a.

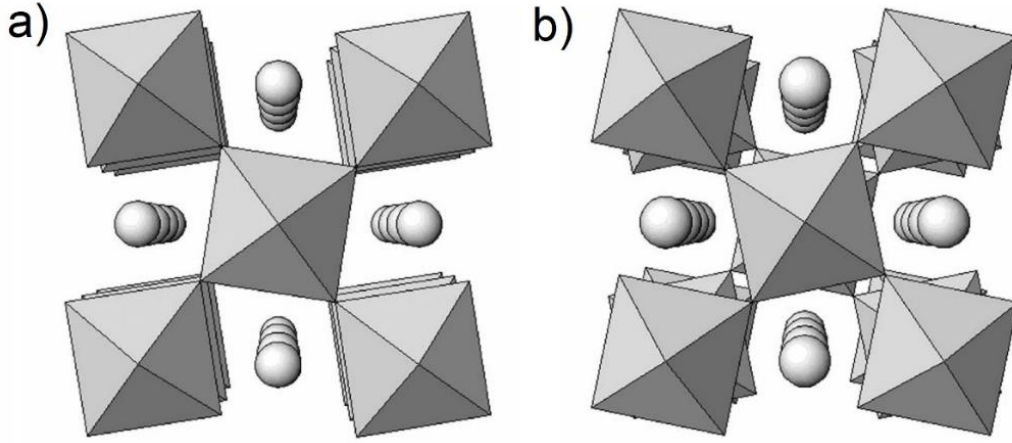


Figura 16: Exemplos de dois sistemas de rotações octaedrais em perovskita simples. a) em fase, $a^0a^0c^+$; b) fora de fase, $a^0a^0c^-$. Retirada da referência [30].

3.2 PEROVSKITAS COMPLEXAS

A estrutura cristalina da perovskita simples pode ser manipulada através de substituições nos cátions A e B por outros cátions, dando origem às perovskitas complexas, cuja fórmula estequiométrica é representada pela equação $A'_yA''_{1-y}B'_xB''_{1-x}X$, onde os cátions A e B podem ser substituídos cada um por dois outros cátions. Assim, as perovskitas complexas possibilitam uma gama muito grande de novos materiais com várias propriedades físicas e aplicações tecnológicas. Como exemplos, temos o $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, o $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, o $Ba((Co,Zn)_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, o $Sr(Al_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ e o $Sr(Al_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ com aplicações em dielétricos para micro-ondas; o $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ aplicado como capacitores,

transdutores e piroelétricos; o $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ e o $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ usado como atuadores e AFM, entre outros materiais com diversas aplicações industriais [1]. Na Figura 17, apresentamos as configurações e substituições possíveis na perovskita simples $Ba^{2+}Ti^{4+}O_3^{2-}$ gerando novas perovskitas complexas, duplas e perovskitas com ânion de flúor (F).

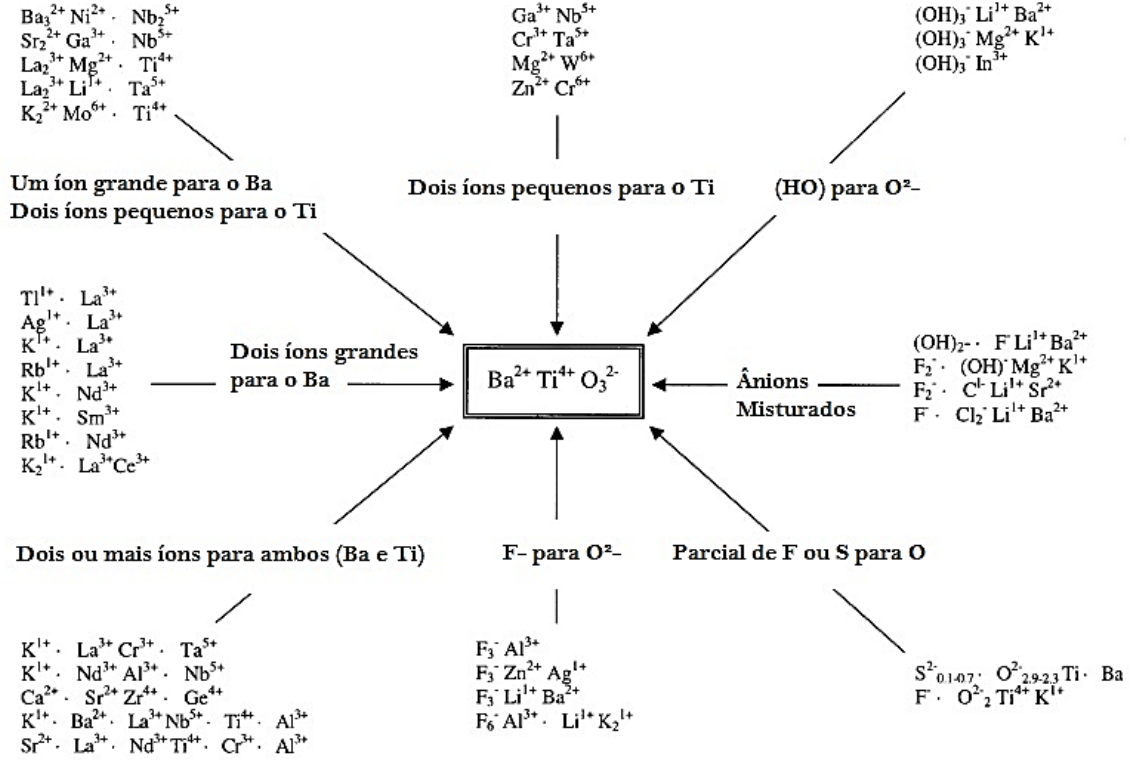


Figura 17: Diversos tipos de substituições na perovskita $Ba^{2+}Ti^{4+}O_3^{2-}$. Adaptada da referência [1].

Em virtude, dessa grande variedade de perovskitas complexas restringimos para $y = 0$, ou seja, apenas substituições no cátion B , e ainda, mais específico para $x = 1/2$ reduzindo a equação $A'_yA''_{1-y}B'_xB''_{1-x}X$ para $AB'_1B''_1X$, que configura as perovskitas duplas [31] e, dependendo da valência do cátion A podemos combinar os cátions B' e B'' de várias formas. Na Tabela 4, montamos duas combinações considerando as valências 2+ e 3+ para o cátion A , e

tomando o caso particular com o oxigênio no sítio do ânion (X), de forma que, a equação $AB'_{\frac{1}{2}}B''_{\frac{1}{2}}X$ torna-se $A^{2+,3+}B'_{\frac{1}{2}}B''_{\frac{1}{2}}O_3$.

Tabela 4: Configurações possíveis das valências dos cátions B' e B'' , para as valências $2+$ e $3+$ do cátion A , na perovskita dupla $A^{2+,3+}B'_{1/2}B''_{1/2}O_3$.

A^{2+}		A^{3+}		O (Oxigênio)
B'	B''	B'	B''	
1+	7+	1+	5+	2-
2+	6+	2+	4+	
3+	5+	3+	3+	
4+	4+			

Nessas substituições, os cátions B' e B'' podem estar aleatoriamente distribuídos no sítio B da estrutura protótipo, ou dependendo dos tamanhos dos raios iônicos e dos valores das valências dos cátions, podem ser distribuídos ordenadamente de forma alternada no sítio B ($B'-B''-B'-B''-...-B'-B''-B'-B''$). Esse ordenamento é chamado 1:1 ou do tipo $NaCl$ (Cloreto de Sódio), e a perovskita passa a ser chamada comumente de perovskita dupla ordenada (ou *rock salt*). Nesse caso, a estequiometria é regularmente escrita na forma $A_2B'B''O_6$, indicando que os íons B' e B'' estão nos sítios com mesma simetria, porém diferentes entre si.

Além disso, as perovskitas duplas $A_2B'B''O_6$, possuem configurações mais favoráveis para o ordenamento quando a diferença de cargas dos cátions B'^{n+} e B''^{m+} ($m-n$) é maior ou igual a 2 [31,32]. Com exceções de algumas perovskitas, como por exemplo a Ba_2PrPtO_6 e a $CaLaMnCoO_6$, que possuem estruturas ordenadas para valores menores que 2 [31]. Na prática, a maioria dos compostos apresentam uma estrutura parcialmente ordenada, sendo o ordenamento fundamentalmente dependente das condições dos processos de sínteses desses materiais [13,14,33–36]. De forma pictórica, na Figura 18 e na

Figura 19 representamos as estruturas das perovskitas duplas ordenadas Ca_2TiSiO_6 ($Fm\bar{3}m$ ou O_h^5) e La_2NiMnO_6 ($P2_1/n$ ou C_{2h}^5), respectivamente. Nas direções x , y e z , dando ênfase para as rotações octaedrais.

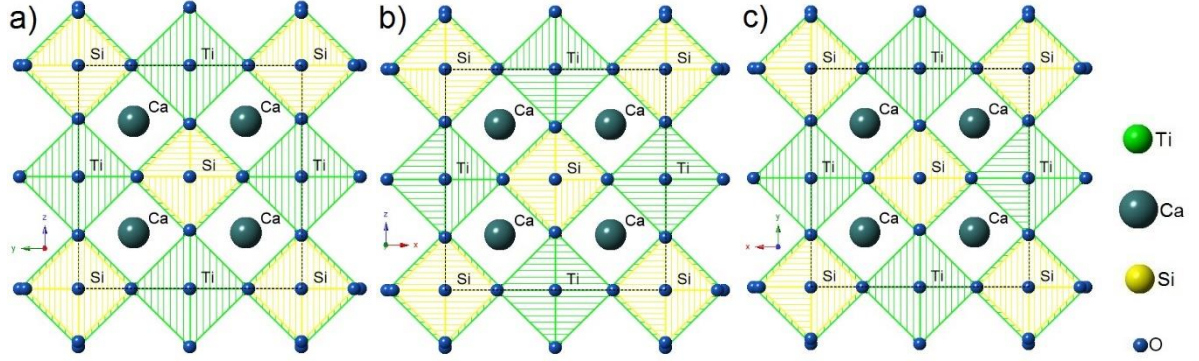


Figura 18: Representação pictórica da perovskita dupla ordenada Ca_2TiSiO_6 em várias perspectivas. a) no plano yz , eixo $[100]$; b) no plano xz , eixo $[010]$; c) no plano xy , eixo $[001]$.

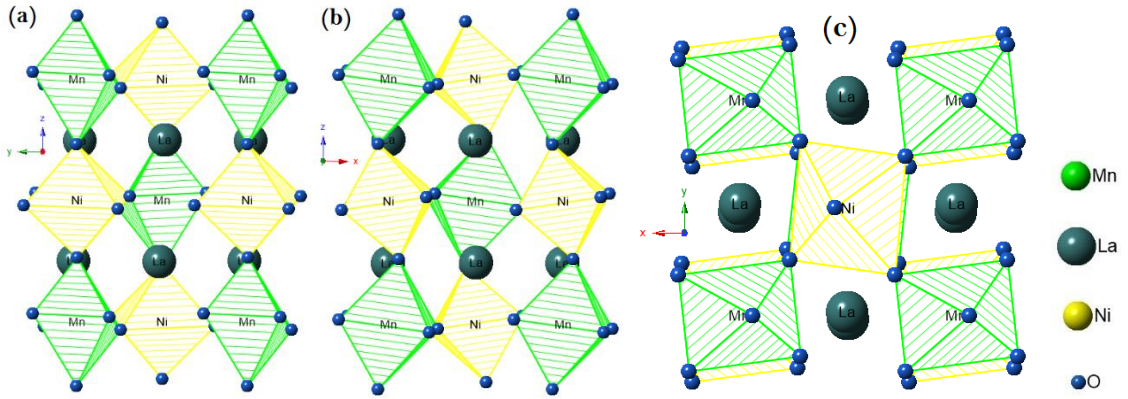


Figura 19: Representação pictórica da perovskita dupla ordenada La_2NiMnO_6 em várias perspectivas. a) no plano yz , eixo $[100]$; b) no plano xz , eixo $[010]$; c) no plano xy , eixo $[001]$.

Como podemos observar, na Figura 18 a estrutura cúbica (tipificada por Ca_2TiSiO_6) não apresenta nenhuma inclinação octaedral nos três eixos cristalográficos, de modo que, os octaedros TiO_6 e SiO_6 estão perfeitamente alinhados. No entanto, na Figura 19 a estrutura monoclinica (tipificada por La_2NiMnO_6) apresenta nos eixos $[100]$ e $[010]$ os octaedros rotacionados fora de fase e no eixo $[001]$ em fase. Assim, na notação de Glazer podemos classificamos

as perovskitas Ca_2TiSiO_6 e La_2NiMnO_6 , em relação às rotações octaedrais, como sendo $a^0a^0a^0$ e $a^-a^-c^+$, respectivamente [37]. De modo geral, na Tabela 5 temos a correspondência entre os grupos espaciais das perovskitas simples e duplas 1:1 e seus possíveis sistemas de rotações dos octaedros, seguindo a notação de Glazer [29], para todas as 23 estruturas heptotípicas encontradas.

Tabela 5: Grupos espaciais de perovskitas simples e duplas 1:1 para os possíveis sistemas de inclinações dos octaedros, segundo a notação de Glazer.

Nº	Sistema de rotação	Representação	Perovskita	
			Simples	Ordenada 1:1
1	Três inclinações	$a^+b^+c^+$	$Immm$	$Pnnn$
2		$a^+b^+b^+$	$Immm$	$Pnnn$
3		$a^+a^+a^+$	$Im\bar{3}$	$Pn\bar{3}$
4		$a^+b^+c^-$	$Pmnm$	$P2/c$
5		$a^+a^+c^-$	$P4_2/nmc$	$P4_2/n$
6		$a^+b^+b^-$	$Pmnm$	$P2/c$
7		$a^+a^+a^-$	$P4_2/nmc$	$P4_2/n$
8		$a^+b^-c^-$	$P2_1/m$	$P1$
9		$a^+a^-c^-$	$P2_1/m$	$P1$
10		$a^+b^-b^-$	$Pnma$	$P2_1/n$
11		$a^+a^-a^-$	$Pnma$	$P2_1/n$
12		$a^-b^-c^-$	$F\bar{1}$	$F\bar{1}$
13		$a^+b^-b^-$	$I2/a$	$F\bar{1}$
14		$a^-a^-a^-$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}$
15	Duas inclinações	$a^0b^+c^+$	$Immm$	$Pnnn$
16		$a^0b^+b^+$	$I4/mmm$	$P4_2/nnm$
17		$a^0b^+c^-$	$Cmcm$	$C2/c$
18		$a^0b^+b^-$	$Cmcm$	$C2/c$
19		$a^0b^-c^-$	$I2/m$	$I1$
20		$a^0b^-b^-$	$Imma$	$I2/m$
21	Uma inclinação	$a^0a^0c^+$	$P4/mbm$	$P4/mnc$
22		$a^0a^0c^-$	$I4/mcm$	$I4/m$
23	Inclinação nula	$a^0a^0a^0$	$Pm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$

Em virtude, da distribuição alternada dos octaedros $B'O_6$ e $B''O_6$ ao longo dos eixos cristalográficos da perovskita dupla ordenada, o fator de

tolerância (t) deve ser reescrito considerando um raio iônico médio para os dois cátions B' e B'' , relativos às duas posições octaedrais alternadas e, t passa a ser definido por:

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{R_A + R_X}{\left(\frac{R_{B'} + R_{B''}}{2} \right) + R_X} \right] \quad (24)$$

O dobramento da perovskita ideal pela substituições dos cátions no sítio B leva a uma outra estrutura cúbica, mas pertencente ao grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (O_h^5), de modo que, a nova célula unitária fica com o dobro da aresta, e consequentemente fica com o volume 8 vezes maior, do que, da célula unitária da perovskita ABO_3 . Nesse caso, as rotações dos octaedros dão origem a simetrias diferentes daquelas das perovskitas simples, como antes mostramos na Tabela 5. Nas Figura 20 e Figura 21 montamos as relações de grupo-subgrupo entre as simetrias das perovskitas simples e ordenadas 1:1, respectivamente. As transições indicadas por linhas contínuas são de 2ª ordem e as de 1ª são representadas por linhas tracejadas.

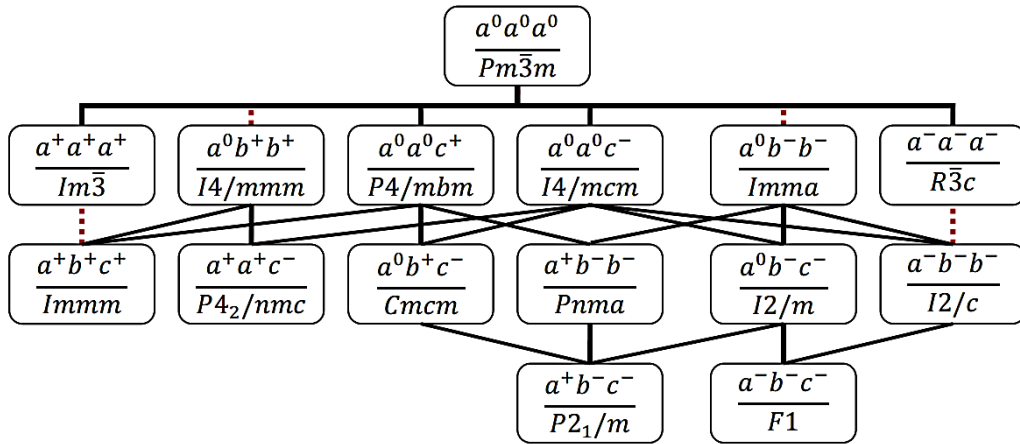


Figura 20: Relações de grupo-subgrupo entre os grupos espaciais das perovskitas simples ABO_3 . As transições de fase de 2ª ordem são representadas por linhas contínuas e de 1ª ordem por linhas tracejadas.

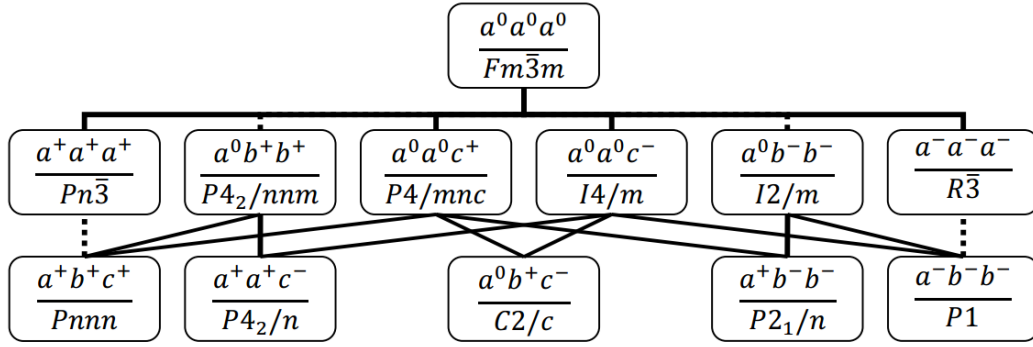


Figura 21: Relações hierárquicas de grupo-subgrupo entre os grupos espaciais das perovskitas duplas ordenadas. As transições de fase de 2ª ordem são representadas por linhas contínuas e de 1ª ordem por linhas tracejadas.

4 PEROVSKITAS DUPLAS ORDENANAS

RE₂NiMnO₆

Neste capítulo discutimos as propriedades ferróicas das perovskitas duplas ordenadas RE_2NiMnO_6 (RE =terra-rara e Y), bem como, a teoria de grupo e o espectro Raman destas amostras, além, dos nossos objetivos.

4.1 PROPRIEDADES MULTIFERRÓICAS NAS

PEROVSKITAS DUPLAS ORDENANAS RE₂NiMnO₆

As perovskitas duplas ordenadas RE_2NiMnO_6 , onde RE é um terra-rara (incluindo o ítrio Y), recebem bastante atenção por apresentarem propriedades elétricas e magnéticas peculiares, tais como: ferromagnetismo, ferroeletricidade, efeito magnetodielétrico, etc. [11–14,20,21,23,34,38–44]. Além disso, em 2010 Kumar *et al.* com base em cálculos *ab initio* usando a Teoria do Funcional de

Densidade DFT (*Density-Functional Theory*), mostraram que compostos desta família podem apresentar propriedades multiferróicas [15].

Entre todas as perovskitas ordenadas RE_2NiMnO_6 , a perovskita La_2NiMnO_6 ($LNMO$) é a mais estudada, pois sofre uma transição ferromagnética muito próxima da temperatura ambiente, $T_C \sim 280$ K, a qual lhe confere uma boa temperatura de trabalho, em especial, em dispositivos de armazenamento de dados [3,39]. Também, outras propriedades físicas interessantes foram descobertas na perovskita $LNMO$ como magnetocapacitância, magnetorresistência e semicondutividade [45], efeito magnetodielétrico [46], comportamento relaxor (*Relaxor-like*) [47], caráter ferroelétrico relaxor e comportamento multiferróico (em nanopartículas) [11], além de efeito magnetodielétrico colossal [7]. Também, Luo *et al.* [48], investigaram a propriedade magnetocalórica na perovskita $LMNO$, e embora tenham obtido apenas 5% do valor teórico previsto, justificado pelo forte acoplamento spin-fônon nesta amostra [14], classificam-na como um candidato promissor na aplicação em refrigeração magnética, a temperatura ambiente [23].

Entretanto, poucos trabalhos envolvendo outros compostos desta família são reportados na literatura. Entre eles, Booth *et al.* [49] realizaram um trabalho criterioso sobre as propriedades estruturais, magnéticas e dielétricas para $RE = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho$ e Y , bem como, sobre condições de preparação das amostras. Eles mostraram que todas estas perovskitas são monoclinicas, com simetria pertencente ao grupo espacial $P2_1/n$ (C_{2h}^5), contrapondo alguns estudos anteriores que sugeriram uma estrutura ortorrômbica, com simetria pertencente ao grupo espacial $Pnma$ (D_{2h}^{16}) [36,38]. Também, eles mostraram que o raio iônico do RE e, conseqüentemente, o fator de tolerância t , influencia fortemente na temperatura crítica ferromagnética (Transição ferromagnética para paramagnética) de cada composto, obedecendo

um comportamento predominantemente linear, como mostramos na Figura 22. Igualmente, eles destacam um ligeiro acréscimo da constante dielétrica em função de t , que também segue uma tendência linear, como apresentamos na Figura 23.

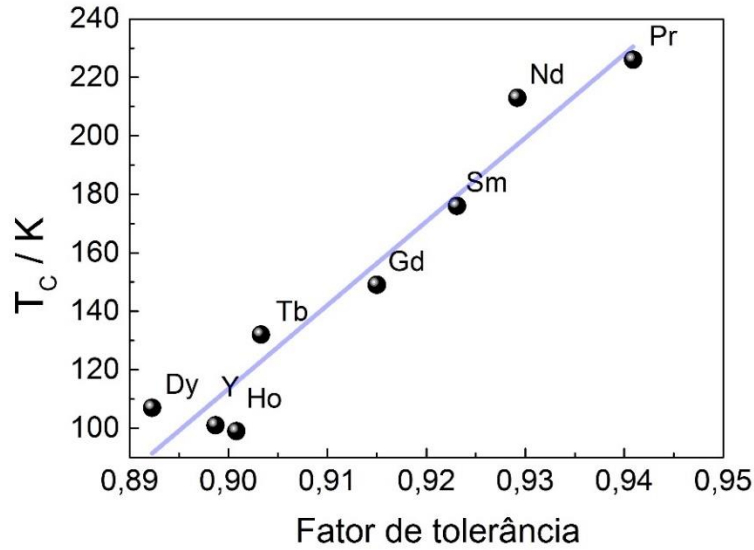


Figura 22: Dependência da temperatura crítica ferromagnética (Transição ferromagnética para paramagnética) em função do fator de tolerância, das perovskitas duplas RE_2NiMnO_6 ($RE=La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho$ e Y). Extraímos da referências [38].

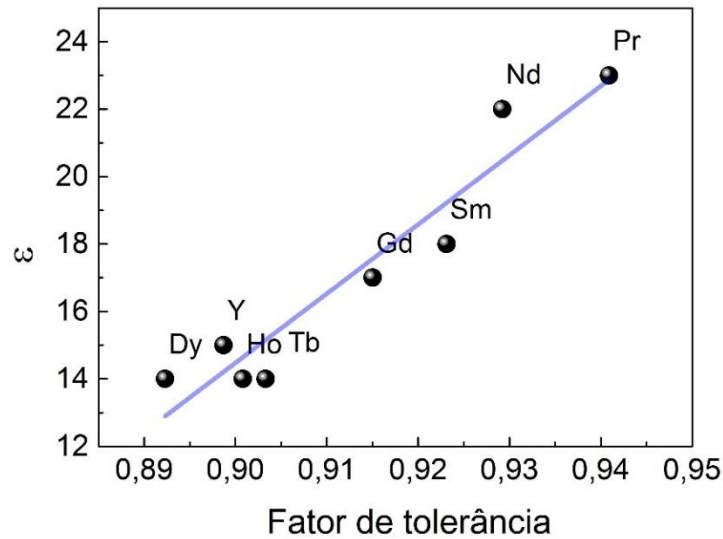


Figura 23: Dependência da constante dielétrica em função do fator de tolerância, das perovskitas duplas RE_2NiMnO_6 ($RE=Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho$ e Y). Extraímos da referências [38].

Além do mais, as curvas de magnetização dessas amostras obedecem um comportamento padrão de ordenamento de cargas, como classificado por Truong *et al.* [14], que avaliaram a influência do ordenamento dos cátions Ni^{2+}/Mn^{4+} na magnetização das amostras La_2NiMnO_6 na forma de filmes finos, entre outros trabalhos semelhantes [1,33]. Neste trabalho, Truong *et al.* concluíram que a amostra ordenada possui uma maior magnetização e apresenta apenas uma transição ferromagnética, como mostramos na Figura 24.

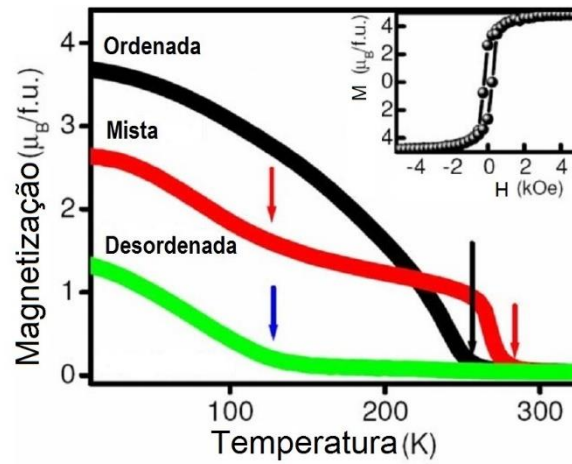


Figura 24: Curvas de magnetização das amostras La_2NiMnO_6 na forma de filmes finos, a amostra ordenada possui uma maior magnetização e exibe apenas uma transição ferromagnética. Extraída da referência [14].

Outro trabalho realizado por Peña *et al.* [50], também avaliaram o comportamento ferromagnético das perovskitas $REMe_{0.50}Mn_{0.50}O_3$ ($RE = Y, La, Pr, Nd, Eu, Gd, Er$; $Me = Ni, Co$), eles observaram um maior campo magnético coercitivo na série de amostras com cobalto (Co) do que nas amostras com níquel (Ni), sugerindo uma maior interação ferromagnético nas ligações $Co—O—Mn$ do que nas ligações $Ni—O—Mn$. Além disso, as séries de amostras com Ni e com Co apresentam a mesma dependência na temperatura de transição ferromagnética em função do raio iônico do RE , semelhante ao trabalho de Booth *et al.* [49].

Em geral, nas perovskitas multiferróicas RE_2NiMnO_6 as propriedades ferromagnética e ferroelétrica são de origens distintas, e ocorrem em diferentes faixas de temperaturas, normalmente com maior valor na temperatura de transição ferroelétrica. O ferromagnetismo vem da interação de supertroca (*superexchange*), na forma $Ni^{2+}-O^{2-}-Mn^{4+}$. Na interação de supertroca, dois íons magnéticos interagem mediados por um íon não magnético, ou seja, a interação magnética de troca entre os spins 1 e 2 dos íons magnéticos, representado pelo coeficiente de troca J_{12} , é uma resposta da interação mútua de cada íon magnético com o mesmo íon não magnético, como mostramos na Figura 25.

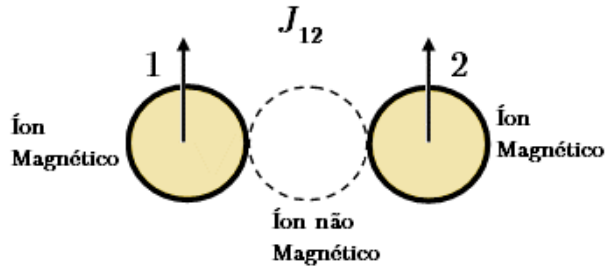


Figura 25: Representação gráfica da interação de supertroca.

Este tipo de ordenamento magnético é previsto classicamente pelas regras de Goodenough-Kanamorin (GK) [51,52]. De tal forma que, para definirmos se a interação de supertroca gera ferromagnetismo ou antiferromagnetismo dependem do grau de hibridização, da ocupação dos elétrons e do ângulo de ligação. Na Tabela 6 mostramos um resumo das regras GK.

Tabela 6: Regras de Goodenough-Kanamorin para interação de Supertroca, na formação de um estado ferromagnético ou antiferromagnético.

Interação	Ângulo de ligação	Propriedade física
Orbitais semipreenchidos	180°	Antiferromagnetismo
	90°	Ferromagnetismo
Orbitais ocupados e vazios	180°	Ferromagnetismo

Como exemplo, temos a interação de supertroca para a ligação $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{3+}$, onde Mn^{3+} representa o íon magnético e O^{2-} o íon não magnético. De forma pictórica, ilustramos na Figura 26 as regras GK, e na Tabela 7 identificamos os graus de hibridizações.

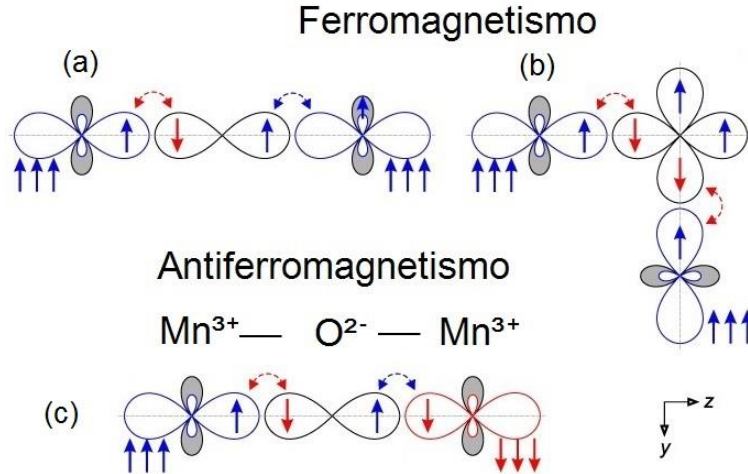
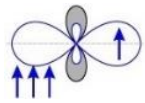
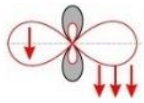
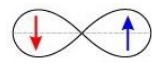
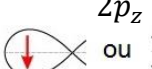



Figura 26: A interação de Supertroca para a ligação $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{3+}$. Interação ferromagnética: a) Ligação entre orbitais ocupado e vazio, com ângulo de 180° e b) Ligação entre orbitais semipreenchidos, com ângulo de 90° ; c) Antiferromagnética ligação entre orbitais ocupado e vazio, com ângulo de 180° .

Tabela 7: Grau de hibridização na interação de supertroca da ligação $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{3+}$.

Íon	Representação	Grau de hibridização	
Mn^{3+}	 ou 	$3d_{z^2}$	$3d_{x^2-y^2}$
O^{2-}			

A ferroeletricidade pode surgir de pares de elétrons solitários. Neste mecanismo, são encontrados dois elétrons $6s$ (externos) que não participam de ligações químicas, a exemplo do íon Bi^{3+} , da perovskita simples $Bi^{3+}Fe^{3+}O_3^{2-}$. Ainda, ordenamento de cargas pode induzir a ferroeletricidade, observados em metais de transição, com diferença de valência (em elementos diferentes ou não),

a exemplo dos compostos $TbMn_2O_5$ e Ca_3CoMnO_6 . Além disso, aspectos geométricos (deformidades) acendem a ferroeletricidade. Nesse caso, a ferroeletricidade no composto $YMnO_3$ não se justifica por meio dos dois últimos mecanismos, mas através de inclinações das cavidades trigonais bipiramidais MnO_5 , existentes neste composto. De modo que, as inclinações dos arranjos MnO_5 provocam à proximidade dos íons de oxigênios dos íons de ítrios, formando dipolos elétricos $O^{(-)}-Y^{(+)}$, e consequentemente induzindo a ferroeletricidade. Na Figura 27 ilustramos esses mecanismos geradores da ferroeletricidade [3]. Nas perovskitas duplas ordenadas RE_2NiMnO_6 , enquanto a ordem magnética tem origem nos íons de orbitais d não vazios ($d^{n \neq 0}$), a propriedade ferroelétrica ainda carece de explicação. Apenas recentemente foi observado efeito relaxor ferroelétrico em nanopartículas de La_2NiMnO_6 , com a formação de regiões nanométrica polarizáveis (PNR) devido a inomogenidade de distribuição dos íons Ni e Mn no sítio B [11].

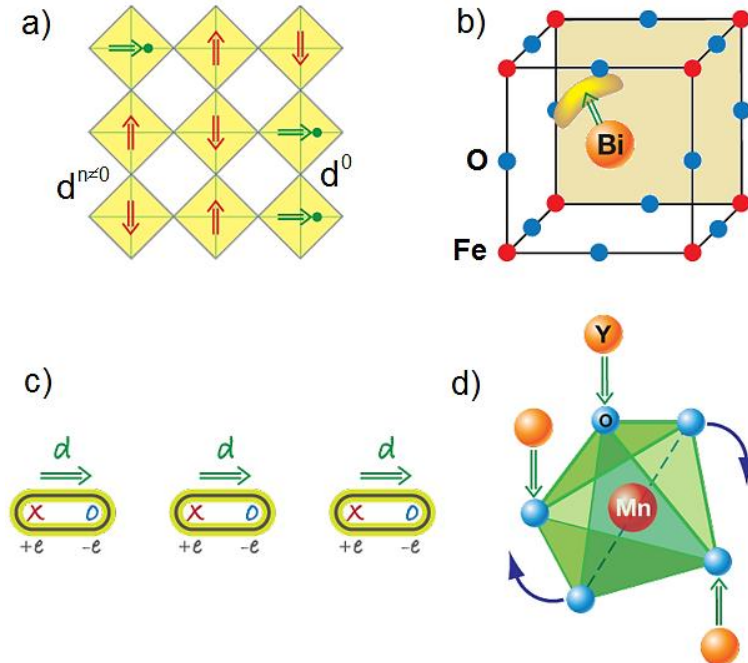


Figura 27: Mecanismos geradores da ferroeletricidade. a) Tem origem nos orbitais d vazios (d^0), os íons de orbitais d não vazios ($d^{n \neq 0}$) ativa o ferromagnetismo; b) Surgir de pares de elétrons solitários no íon Bi^{3+} , do composto $Bi^{3+}Fe^{3+}O_3^{2-}$; c) Por ordenamento de cargas; d) Aspectos geométricos, através de inclinação do arranjo MnO_5 do composto $YMnO_3$, assim, formando dipolos elétricos $O^{(-)}-Y^{(+)}$. Referência [3].

4.2 TEORIA DE GRUPO E ESPECTROSCOPIA RAMAN NAS PEROVSKITAS $\text{RE}_2\text{NiMnO}_6$

Segundo a regra de seleção, para haver espalhamento Raman é necessário que haja variação da polarizabilidade em função do deslocamento da coordenada q no ponto de equilíbrio, tal que $\left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 \neq 0$, sendo que, nem todos os modos vibracionais (fônons) são Raman ativos. Além disso, pela teoria de grupos podemos prever os modos vibracionais de Raman ativos (Γ_{Raman}), bem como dos modos $\Gamma_{\text{Infravermelho}}$ e $\Gamma_{\text{Acústico}}$. Assim, sabendo que a fase cristalina dessa família de perovskita é definida como monoclinica, pertencente ao grupo espacial $P2_1/n$ (C_{2h}^5) [49], fizemos a classificação dos modos vibracionais, através do método de análise do grupo fator desenvolvido por Porto em conjunto com Rousseau e Bauman, em termos das representações irredutíveis [53], como classificamos na Tabela 8.

Tabela 8: Análise de grupo fator para o grupo espacial $P2_1/n$ (C_{2h}^5), das perovskitas duplas $A_2B'B''O_6$.

Grupo Espacial $P2_1/n$ (C_{2h}^5)		
Átomo	Sim. Wyckoff/Sítio	Representações Irredutíveis
A	$4e / C_1$	$3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$
B'	$2a / C_i$	$3A_u \oplus 3B_u$
B''	$2b / C_i$	$3A_u \oplus 3B_u$
$O1$	$4e / C_1$	$3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$
$O2$	$4e / C_1$	$3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$
$O3$	$4e / C_1$	$3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$
$\Gamma_{\text{Total}} =$		$12A_g \oplus 18A_u \oplus 12B_g \oplus 18B_u$
$\Gamma_{\text{Raman}} =$		$12A_g \oplus 12B_g$
Modos	$\Gamma_{\text{Infravermelho}} =$	$17A_u \oplus 16B_u$
	$\Gamma_{\text{Acústico}} =$	$A_u \oplus 2B_u$

Assim, são previstos 24 modos normais de vibração ativos no espalhamento Raman: $\Gamma = 12A_g \oplus 12B_g$. Como podemos perceber, os modos vibracionais ativos no Raman não são ativos no infravermelho, e vice-versa. Isso ocorre, do fato das perovskitas duplas de ordem 1:1 possuírem estruturas centrossimétricas.

Também, é importante uma análise dos modos internos na estrutura, visto que a estrutura perovskita exibe grupos moleculares octaédrais. Isso possibilita extrairmos informações extras do espectro vibracional, em especial, sobre as correlações dos grupos espaciais. Para tanto, se faz necessário sabermos as coordenações de todos os átomos na célula unitária. Além disso, as perovskitas duplas ordenadas, se sabe que, os cátions B' e B'' possuem coordenações octaédrais e os cátions A cubo-octaédrais.

Aliás, convencionalmente adotamos o cátion B'' como sendo o cátion de maior valência. E da segunda regra de Pauling e Baur, onde a intensidade da ligação cátion—íon é definida pela razão entre carga do cátion e sua coordenação no arranjo iônico, temos que, a intensidade da ligação $B''—O$ é mais forte do que da ligação $B'—O$, visto que, a valência do cátion B' é 2+ e do B'' é 4+, e ambos de coordenação 6. Assim sendo, podemos considerar apenas o arranjo octaedral, cujo cátion seja o de maior valência. De modo que, podemos representar a estrutura da perovskita dupla 1:1 por uma rede distinta de octaedros $B''O_6$ e, mais duas sub-redes dos cátions B' e A .

Com base nestes dados, podemos montar uma tabela de correlação para as perovskitas duplas ordenadas $A_2B'B''O_6$, como mostramos na Tabela 9 para o grupo espacial $P2_1/n$ (C_{2h}^5). O arranjo iônico octaedral $B''O_6$ possui simetria O_h , para o qual são atribuídos os modos internos da rede, enquanto que, o

cátion B' possui simetria C_i e o cátion A possuem simetria C_i , logo só podem apresentar modos translacionais.

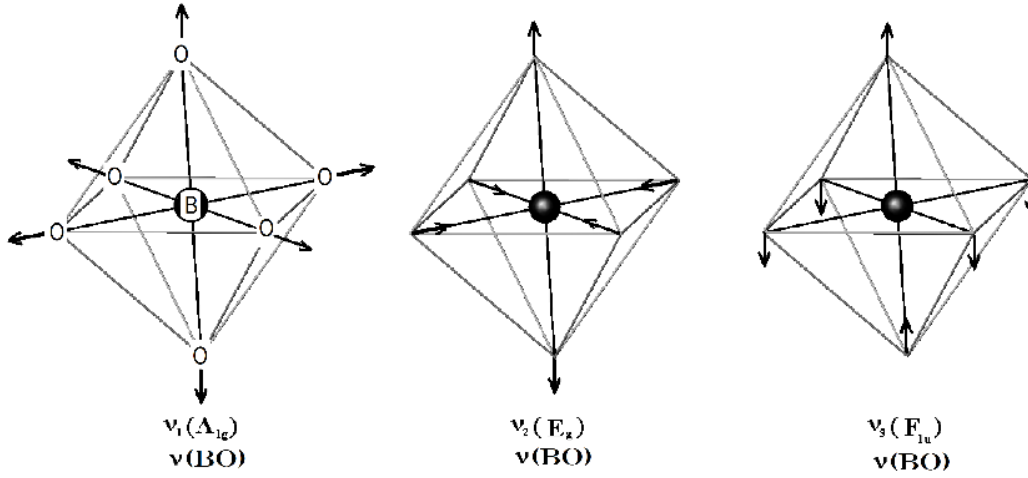
Tabela 9: Diagrama de correlação dos modos internos dos octaedros, para as perovskitas duplas ordenadas $A_2B'B''O_6$, do grupo espacial $P2_1/n$ (C_{2h}^5). Retirado da referência [54].

íon/sim. íon livre	sim. sítio	sim. cel. unit.	modos vibracionais – atividade
$A/-$	$eC_1(4)$	C_{2h}	
	$(3T)A$	A_g	$\longrightarrow 12A_g(3T, 3L, \nu_1, 2\nu_2, 3\nu_5) - R$
$B'/-$	$aC_i(2)$	A_u	$\longrightarrow 18A_u(8T, 3\nu_3, 3\nu_4, 3\nu_6, \textcircled{ac}) - IR$
	$(3T)A_u$	B_g	$\longrightarrow 12B_g(3T, 3L, \nu_1, 2\nu_2, 3\nu_5) - R$
$B''O_6/O_h$	$bC_i(2)$	B_u	$\longrightarrow 18B_u(7T, 3\nu_3, 3\nu_4, 3\nu_6, \textcircled{2ac}) - IR$
$(\nu_1)A_{1g}$		A_g	
$(\nu_2)E_g$		A_u	
$(R)F_{1g}$			
$(T, \nu_3, \nu_4)3F_{1u}$			
$(\nu_5)F_{2g}$			
$(\nu_6)F_{2u}$			

R - Raman
 IR - Infravermelho

Na Figura 28, apresentamos as ilustrações dos modos de estiramento $\nu_1(A_{1g})$, $\nu_2(E_g)$ e $\nu_3(F_{1u})$ (das ligações $B-O$) e dos modos de inclinação $\nu_4(F_{1u})$, $\nu_5(F_{2g})$ e $\nu_6(F_{2u})$ (dos ângulos de ligações $O-B-O$), dos octaedros BO_6 .

Modos de estiramento



Modos de inclinação

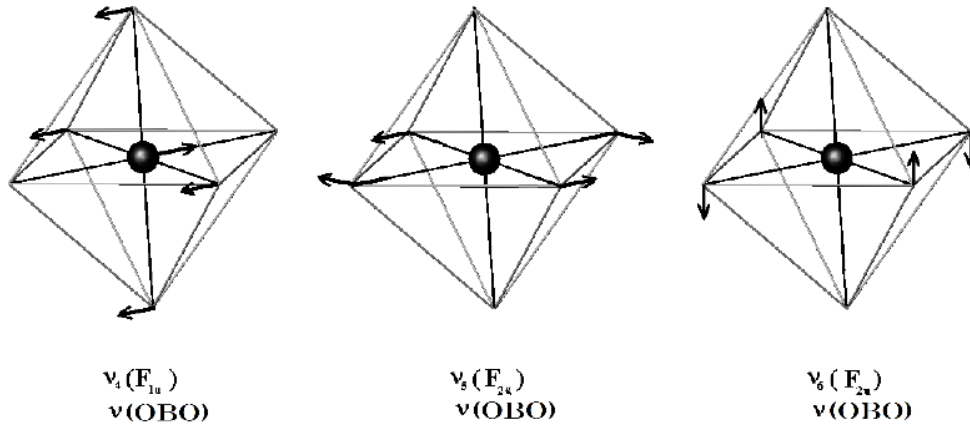


Figura 28: Modos vibracionais livres do grupo molecular octaedral BO_6 . Figura retirada da referência [54].

Em especial, o modo ν_1 representa o modo de estiramento simétrico (ou modo de respiração) do octaedro BO_6 e, possui maior número de onda, além de ser o mais intenso na família das perovskitas RE_2NiMnO_6 [38]. Além do mais, dependendo do sítio cristalino e da simetria da célula unitária, o número de modos internos dos octaedros pode sofrer variações em relação a estrutura cúbica $Fm\bar{3}m$ (O_h). A exemplo das estruturas $Pn\bar{3}$, $C2/c$ e $P2_1/n$, que segundo

a previsão da teoria de grupo é esperado que o modo ν_1 tenha sua quantidade duplicada, enquanto nas estruturas $R\bar{3}$, $I4/m$, $C2/m$, $P\bar{1}$ e $P4/mnc$ não sofre alterações [54]. Na Tabela 10 apresentamos a distribuição dos graus de liberdade das perovskitas ordenadas 1:1, para os grupos espaciais $Fm\bar{3}m$ (C_h^5) e $P2_1/n$ (C_{2h}^5).

Tabela 10: Distribuição dos graus de liberdade das perovskitas ordenadas 1:1, para os grupos espaciais $Fm\bar{3}m$ (O_h^5) e $P2_1/n$ (C_{2h}^5). Extraído da referência [54].

Modos	Grupo espacial			
	$Fm\bar{3}m$		$P2_1/n$	
	Quant.	Grau de liberdade	Quant.	Grau de liberdade
Translacionais	3	$F_{2g} \oplus 2F_{1u}$	21	$3A_g \oplus 8A_u \oplus 3B_g \oplus 7B_u$
Libracionais	1	F_{1g}	6	$3A_g \oplus 3B_g$
Internos	ν_1	1	A_{1g}	$A_g \oplus B_g$
	ν_2	1	E_g	$2A_g \oplus 2B_g$
	ν_3	1	F_{1u}	$3A_u \oplus 3B_u$
	ν_4	1	F_{1u}	$3A_u \oplus 3B_u$
	ν_5	1	F_{2g}	$3A_g \oplus 3B_g$
	ν_6	1	F_{2u}	$3A_u \oplus 3B_u$

Bull e McMillan [38], analisaram sistematicamente as perovskitas duplas $Ln_2(BB')O_6$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu$ e Gd ; $B = Ni, Co$ e $B' = Mn$) por espectroscopia Raman, e seus resultados para as duas séries de materiais, Ln_2CoMnO_6 e Ln_2NiMnO_6 , mostraram que não há nenhuma mudança significativa na distorção octaédrica em função do raio iônico do RE , dentro de cada série, como mostramos na Figura 29. Ao mesmo tempo, há uma alteração significativa no parâmetro de inclinação octaédrica, em toda a série. Sendo que, a variação do ângulo de ligação $B-O-B'$, associada com a inclinação octaédrica

são utilizadas para compreender melhor as alterações nas propriedades magnéticas e elétricas dessas perovskitas [1,29,31,38,55].

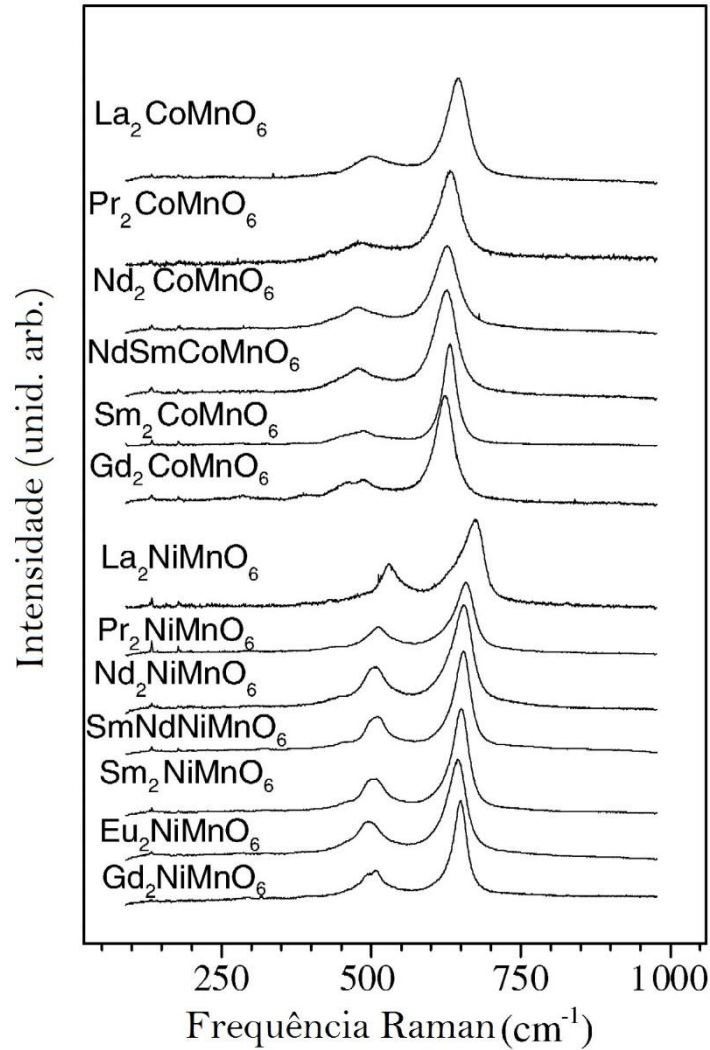


Figura 29: Espectro Raman das perovskitas duplas $Ln_2(BB')O_6$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu$ e Gd e $B; B' = Ni, Co; Mn$). Extraído da referência [38].

Como percebemos, os espectros Raman são caracterizados por dois picos mais intensos em torno de 500 cm^{-1} e 650 cm^{-1} , entre outros picos de menor número de onda e de baixa intensidade. O pico em torno de 650 cm^{-1} , associado ao estiramento simétrico dos octaedros de oxigênios, é o mais intenso para as duas séries de perovskitas Ln_2NiMnO_6 e Ln_2CoMnO_6 . Além disso, a série com Ni apresenta um pequeno deslocamento no número de onda em comparação à série

com Co , de aproximadamente 30 cm^{-1} . Também, usando a teoria de grupos, eles classificaram os modos Raman ativos, num total de 24 modos ($7A_g \oplus 7B_{1g} \oplus 5B_{2g} \oplus 5B_{3g}$), com base numa estrutura $Pnma$ (D_{2h}^{16}), assumindo como sendo desordenada.

4.3 ACOPLAMENTO SPIN-FÔNON NAS PEROVSKITAS RE_2NiMnO_6

Quanto às investigações envolvendo o acoplamento spin-fônon nas perovskitas RE_2NiMnO_6 , encontramos na literatura poucos trabalhos, sendo a perovskita La_2NiMnO_6 a mais investigada, quase sempre na forma de filmes finos [14,19,23]. Entre outros membros desta família, além da amostra de $LNMO$, apenas os compostos Pr_2NiMnO_6 ($PNMO$) e Tb_2NiMnO_6 ($TNMO$) foram investigados. Sendo que, a amostra $LNMO$ é a que apresenta uma maior intensidade no acoplamento spin-fônon, mas na forma de filmes finos.

Em 2009, Truong *et al.* [14] analisaram o acoplamento spin-fônon nas perovskitas $LNMO$, na forma de filmes finos, para amostras ordenada, mista e desordenada. Os resultados da espectroscopia Raman, mostraram que a amostra ordenada apresentou um maior número de modos ativos Raman. Porém, a amostra mista obteve uma maior intensidade no acoplamento spin-fônon, seguida da amostra ordenada. Na Figura 30, mostramos o resultado dos acoplamentos spin-fônon e os perfis das curvas de magnetização de cada amostra, onde observamos o acoplamento em todas as transições ferromagnéticas.

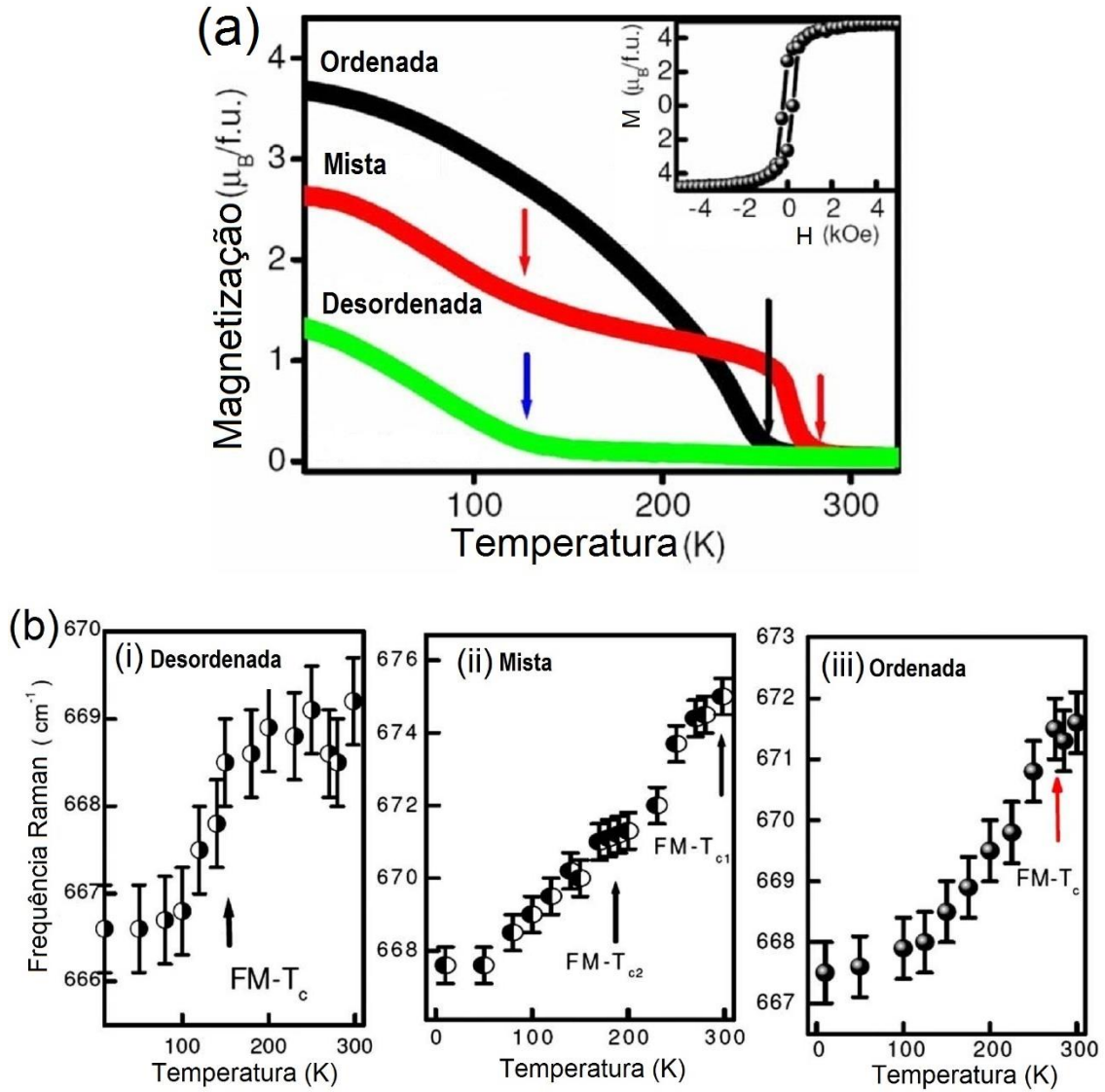


Figura 30: Estudo da magnetização e do acoplamentos spin-fônons da amostra La_2NiMnO_6 , na forma de filmes finos. a) Perfis das curvas de magnetização das amostras ordenada, mista e desordenada; b) Perfis das curvas dos acoplamentos spin-fônons das amostras, investigado por espectroscopia Raman. i) desordenada, ii) mista e iii) ordenada. Extraída da referência [14].

Para a amostra $PNMO$, Truong *et al.* [21], obtiveram um fraco acoplamento spin-fônon, quando comparado com o acoplamento spin-fônon da amostra $LNMO$, sendo sua amostra considerada ordenada. Este resultado, foi considerado coerente, já que o raio iônico do Pr é menor do que o do La , levando-os a concluírem que o raio iônico do RE influencia fortemente no acoplamento spin-fônon.

Além disso, Nair *et al.* [20], observaram um fraquíssimo acoplamento spin-fônon na amostra *TNMO* (de valor não mensurável na posição do fônon), mesmo ela sendo considerada ordenada. Além do mais, eles observaram na largura a meia altura FWHM (*Full Width at Half Maximum*) em função da temperatura, no modo mais intenso do espectro Raman (estiramento simétrico dos octaedros), um patamar em torno da temperatura de transição ferromagnética, como mostramos na Figura 31. Esse patamar, foi associado ao aumento na vida do fônon e possível correspondência com o acoplamento spin-fônon.

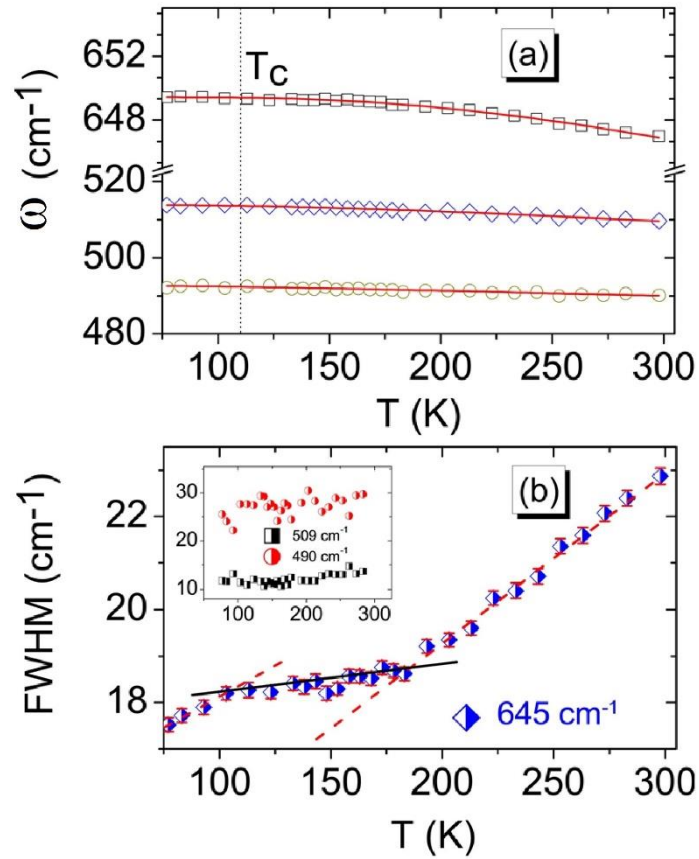


Figura 31: (a) A variação nas frequências dos fônons (ω) em função da temperatura, na amostra Tb_2NiMnO_6 . A linha vertical tracejada preta indica a posição da temperatura crítica, $T_c \sim 111K$. (b) A FWHM para o pico em 645 cm^{-1} , onde a linha contínua representa a região anômala. A inserção mostra as curvas que correspondem aos picos de 490 e 509 cm^{-1} , aonde estes não mostram uma alteração significativa.

Diante do que já expomos, a nossa motivação tem como foco investigar sistematicamente a influência do raio iônico do terra-rara (RE) na intensidade do acoplamento spin-fônon na família de perovskitas duplas ordenadas RE_2NiMnO_6 , em conjunto com grau de ordenamento dessas amostras. Assim, nosso primeiro passo foi sintetizar perovskitas RE_2NiMnO_6 , onde $RE=Nd, Gd$ e Y pelo método de síntese de estado sólido convencional mantendo um padrão de síntese. Determinamos as estruturas cristalinas através do refinamento dos difratogramas de difração de raios X (DRX) das amostras, via método de Rietveld. Outro passo importante, foi inferirmos o ordenamento das amostras obtidas mediante as medidas da magnetização. Além disso, averiguamos a estabilidade estrutural por meio das medidas de DRX em função da temperatura. Fizemos também, um mapeamento da evolução dos espectros Raman em função da temperatura de todas as amostras, envolvendo os principais parâmetros da espectroscopia Raman, como frequência, largura à meia alturas (FWHM) e da intensidade relativa, sendo monitorado o acoplamento spin-fônon, em todos esses parâmetros. Finalmente, relacionamos esse acoplamento com o tamanho do raio iônico do RE e com o grau de ordenamento das amostras.

5 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS PEROVSKITAS DUPLAS RE_2NiMnO_6 (RE= Nd, Gd e Y)

Neste capítulo apresentamos o processo de síntese das amostras RE_2NiMnO_6 (RE=Nd, Gd e Y), e os resultados concernentes aos refinamentos dos difratogramas de raios X de pó das amostras com base na análise do método de Rietveld, além da caracterização magnética.

5.1.1 SÍNTESE DAS PEROVSKITAS RE_2NiMnO_6 (RE= Nd, Gd e Y)

Sintetizamos as amostras policristalinas da família de perovskitas RE_2NiMnO_6 (RE=Nd, Gd e Y) através do método de estado sólido convencional (cerâmico de alta temperatura), a partir da mistura estequiométrica dos óxidos. Na Tabela 11, listamos as reações químicas e os óxidos envolvidos na reação, onde todos os óxidos usados são de fabricação da Sigma-Aldrich.

Tabela 11: Óxidos e reações química das amostras da família de perovskitas RE_2NiMnO_6 (RE=Nd, Gd e Y). Todos os óxidos são de fabricação da Sigma-Aldrich.

Óxido de RE	Óxido			Reação Química	Amostra
	NiO	MnO	MnO ₂		
Y_2O_3	X	X		$Y_2O_3 + NiO + MnO + \frac{1}{2}(O_2)^*$	Y_2NiMnO_6
Nd_2O_3	X		X	$Nd_2O_3 + NiO + MnO_2$	Nd_2NiMnO_6
Gd_2O_3	X		X	$Gd_2O_3 + NiO + MnO_2$	Gd_2NiMnO_6

*O oxigênio da atmosfera foi acrescentado para balancear a estequiometria da reação química.

O método de síntese de estado sólido convencional é caracterizado pela mistura de dois ou mais óxidos (reagentes sólidos), a qual é tratada termicamente a temperaturas maiores ou igual a 1000°C. Esse método de síntese se faz por etapas em ciclos repetidos, cada um composto das etapas de moagem, peneiração e calcinação, até a obtenção da fase desejada. Após a obtenção da fase, é feita a sinterização das amostras. Na Figura 32, montamos um fluxograma do processo de síntese.

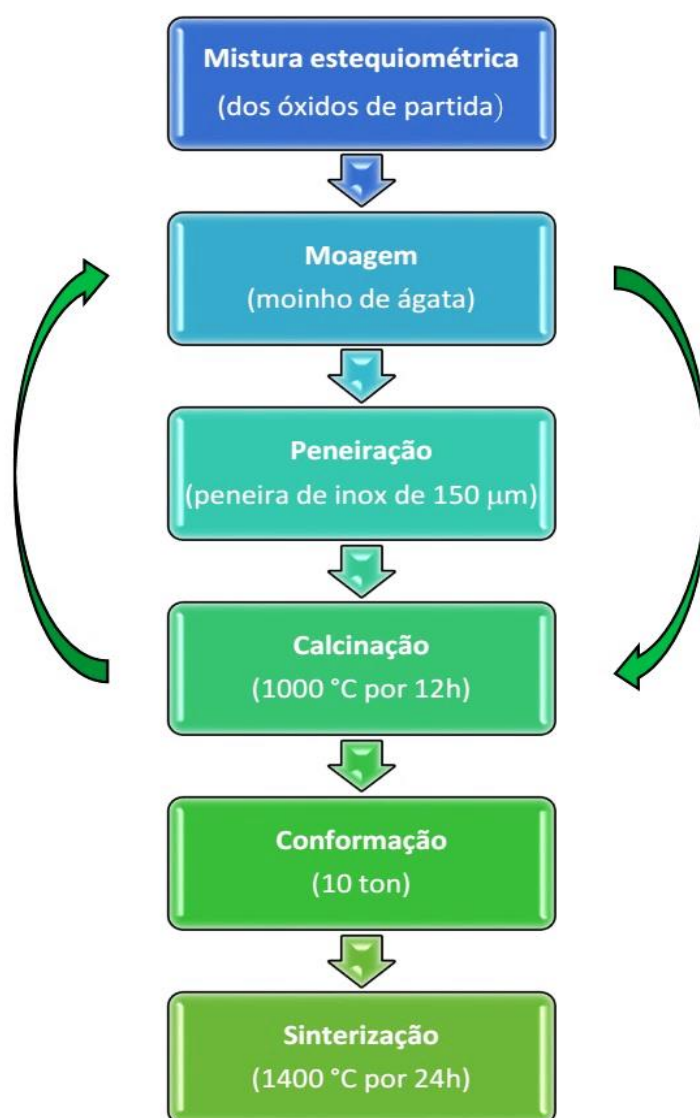


Figura 32: Fluxograma do processo de síntese através da síntese de estado sólido convencional. O ciclo envolvendo moagem, peneiração e calcinação foi repetido 10 vezes.

A etapa de moagem, que tem o objetivo de misturar os óxidos, realizamos em um conjunto contendo um almofariz e um pistilo, ambos de ágata. Esse processo visa a diminuição dos grãos para facilitar a difusão térmica. A peneiração tem o objetivo de uniformizar o tamanho dos grãos e, conseqüentemente, fazer com que esses tenham valores de capacidade térmica semelhantes, facilitando ainda mais a difusão térmica. Na amostra de Y_2NiMnO_6 (YNMO) utilizamos uma peneira industrializada de aço inox, com malha de abertura 100 μ m e, nas demais amostras utilizamos uma peneira de fabricação própria feita de tecido de *nylon*, usada em serigrafia, com malha de abertura 100 μ m. O processo de calcinação consiste em submeter a mistura a uma determinada temperatura durante um determinado período de tempo. As nossas amostras foram submetidas a uma temperatura de 1000°C por um período de 12 horas, em um cadinho de alumina. Para tanto, utilizamos um forno de resistência (tipo mufla) EDG® modelo 1800. Esse ciclo envolvendo moagem, peneiração e calcinação foi repetido dez vezes. Após finalizar os ciclos fizemos a sinterização das amostras, que consistiu na conformação do pó num pastilhador com diâmetro interno de 13mm, a uma pressão de 10 toneladas. Logo após, colocamos as pastilhas sobre uma massa de sacrifício (pó da amostra) dentro de um cadinho de alumina (como mostramos na Figura 33) e submetemos as pastilhas a uma temperatura de 1400°C por um período de 24 horas para amostra de YNMO e de 48 horas para as demais amostras. Para tanto, utilizamos um forno de resistência (tipo mufla) EDG® modelo F1600.

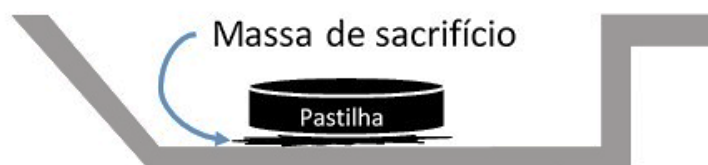


Figura 33: Pastilha cerâmica sobre uma massa de sacrifício (pó da amostra), de forma a evitar que a pastilha cole no fundo do cadinho de alumina.

Na Tabela 12, organizamos os processos de calcinação e sinterização de cada amostra.

Tabela 12: Resumo dos processos de síntese das amostras da família de perovskitas RE_2NiMnO_6 ($RE=Nd, Gd$ e Y).

Amostra	Calcinação			Sinterização	
	Temperatura	Tempo	Repetição	Temperatura	Tempo
Y_2NiMnO_6					24 horas
Nd_2NiMnO_6	1000°C	12 horas	10 vezes	1400°C	48 horas
Gd_2NiMnO_6					

5.2 ESTRUTURA CRISTALINA DAS PEROVSKITAS RE_2NiMnO_6 ($RE= Nd, Gd$ e Y)

Investigamos as estruturas policristalinas das perovskitas RE_2NiMnO_6 ($RE=Nd, Gd$ e Y) por difração de raios X (DRX) de pó num modo de exposição contínuo, utilizando uma radiação Cu-K α (Bruker D8 Advance). O refinamento dos difratogramas de raios X, com base na análise do método de Rietveld, via programa GSAS, e comparamos os dados obtidos dos refinamentos com os dados de Mouallem-Bahout *et al.* [56], Tang *et al.* [42], Bull *et al.* [38] e Booth *et al.* [49]. A fase estrutural dessa família de perovskitas foi analisada por difração de nêutron e, melhor descrita como sendo monoclínica, pertencente ao grupo espacial $P2_1/n$ (C_{2h}^5) [36], embora, na literatura há controvérsias entre essa fase e a fase estrutural ortorrômbica $Pnma$ (D_{2h}^{16}) [36,38]. Nossa análise confirmou a fase monoclínica para todas as amostras. Como exemplo, a amostra Gd_2NiMnO_6 (GNMO), cujo ajuste do pico mais intenso só foi possível, se considerássemos a contribuição de duas reflexões, como indicamos com barras na Figura 34, o que indica uma organização monoclínica.

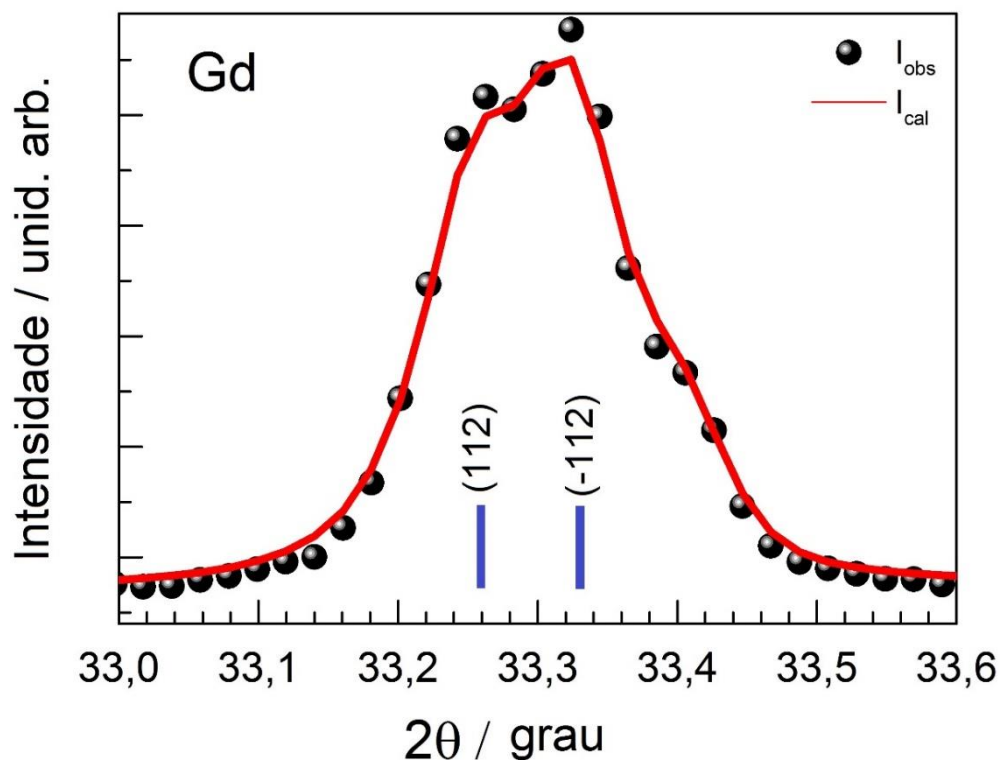


Figura 34: Ajuste do pico mais intenso da amostra Gd_2NMO_6 , o qual só foi possível considerando a fase monoclínica.

Além disso, os nossos refinamentos de DRX indicaram uma pequena fase residual de óxido de níquel (NiO) em todas as amostras. Porém, na amostra $YNMO$ além da fase residual de NiO , também detectamos uma fase residual de óxido de ítrio (Y_2O_3) com concentração menor que 4%, como assinalada pelo símbolo “#” na Figura 35.

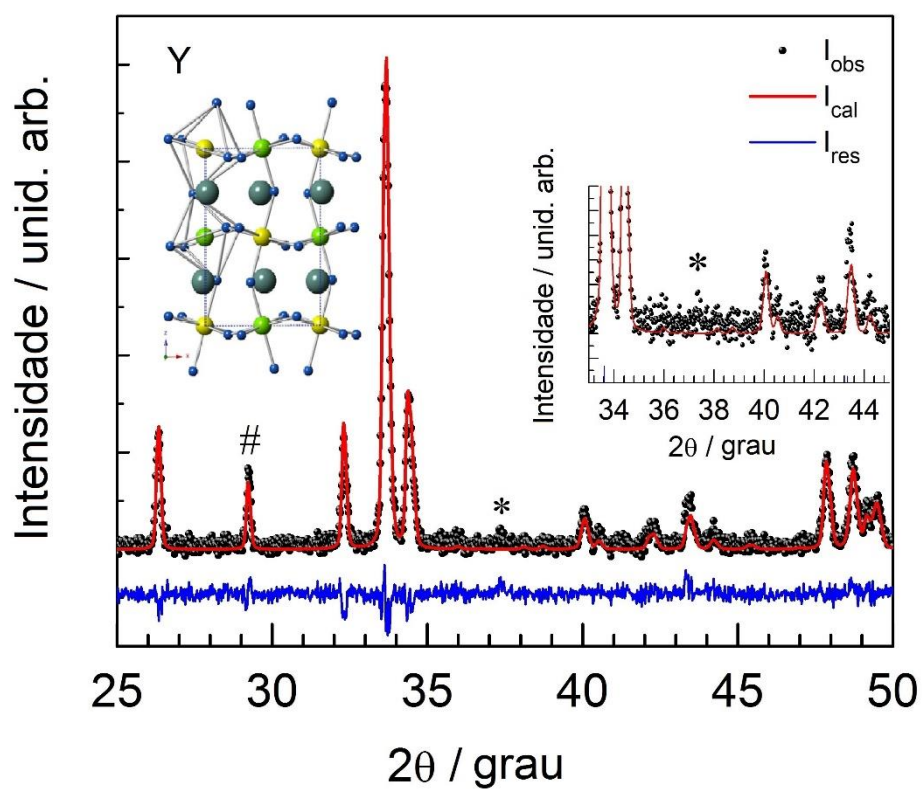


Figura 35: DRX, em pó, da perovskita Y_2NiMnO_6 , com uma fase residual Y_2O_3 (#) menor que 4%; e mais uma pequena fase residual de NiO (*).

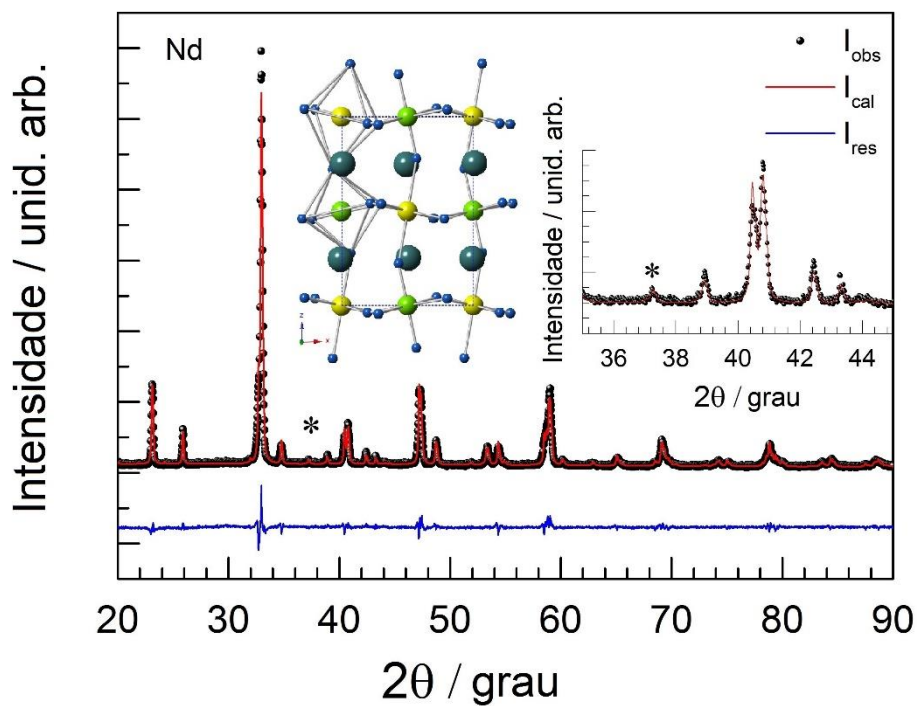


Figura 36: DRX, em pó, da perovskita Nd_2NiMnO_6 . O nosso refinamento indicou uma pequena fase residual de NiO (*).

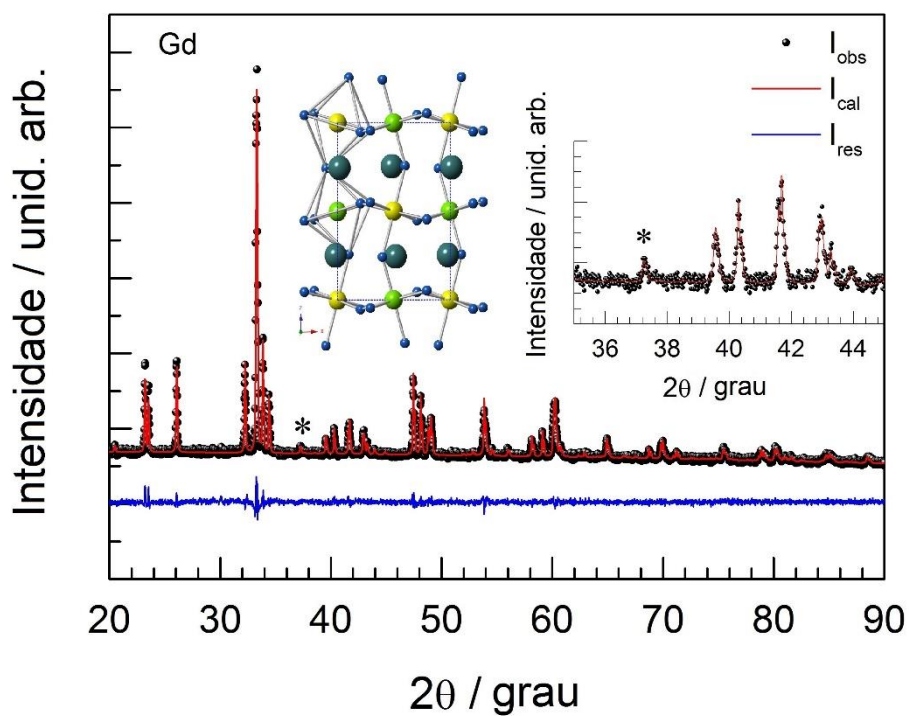


Figura 37: DRX, em pó. a) Da perovskita Y_2NiMnO_6 , com uma fase residual Y_2O_3 (#) menor que 4%; b) Da perovskita Nd_2NiMnO_6 ; c) Da perovskita Gd_2NiMnO_6 . Todos os nossos refinamentos indicaram uma pequena fase residual de NiO (*).

Na Figura 38, apresentamos as estruturas das amostras da família de perovskitas RE_2NiMnO_6 ($RE=Nd, Gd$ e Y), nas direções x (i), y (ii) e z (iii).

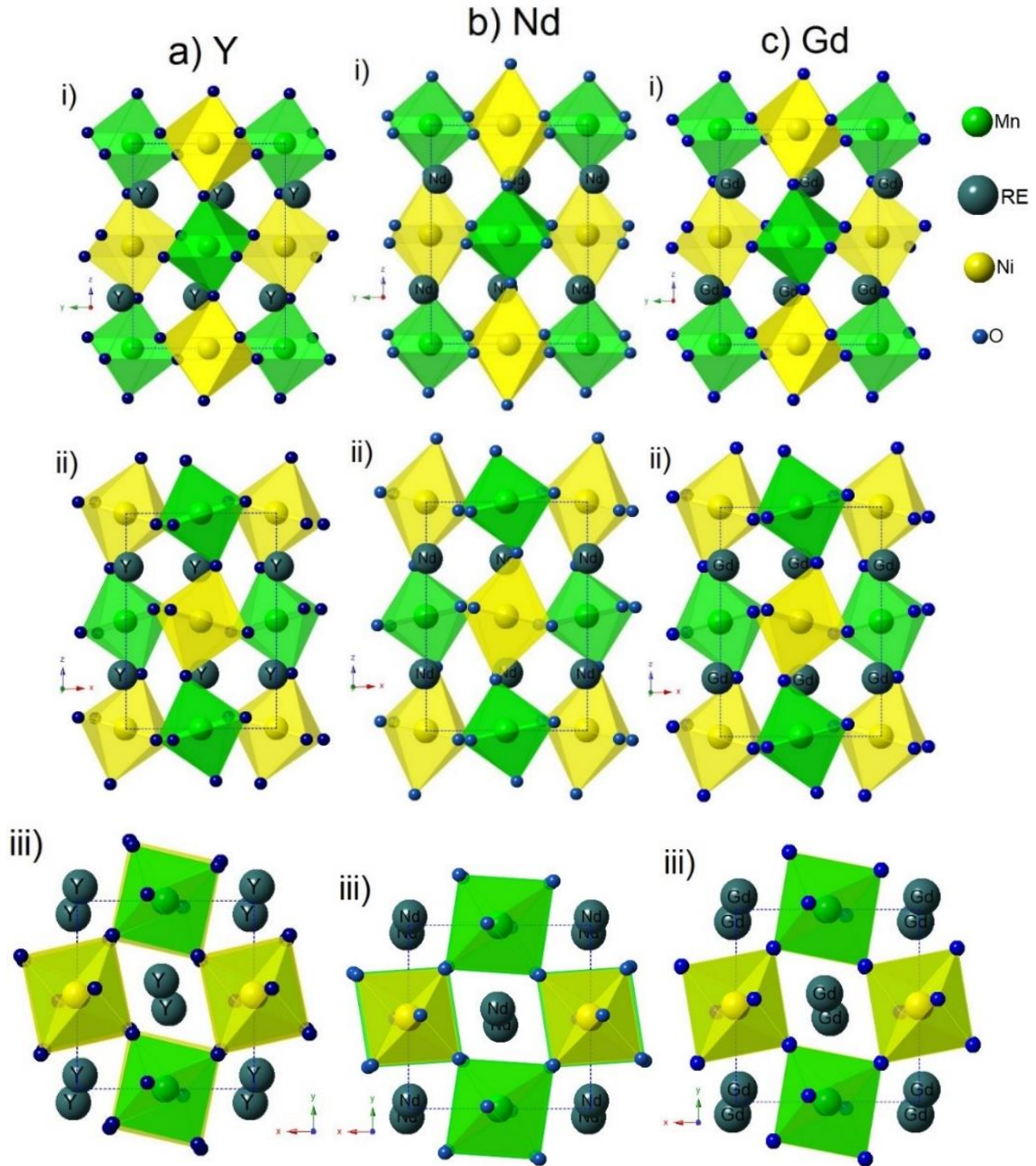


Figura 38: Representação das estruturas das amostras RE_2NiMnO_6 ($RE = Y, Nd$ e Gd): a) Y_2NiMnO_6 ; b) Nd_2NiMnO_6 ; c) Gd_2NiMnO_6 . Representadas nos planos: i) yz ; ii) xz ; iii) xy .

Na Tabela 13 apresentamos um resumo dos parâmetros de rede e de refinamento das amostras RE_2NiMnO_6 ($RE = Nd, Gd$ e Y), e comparamos os resultados com relação à amostra La_2NiMnO_6 (LNMO) [57]. Como observamos, o ângulo de ligação $Ni-O-Mn$ apresenta valores menores que o ideal para a

estrutura cúbica (de 180°), isso possibilita a existência de uma estrutura monoclinica, como no caso das perovskitas duplas ordenadas da família RE_2NiMnO_6 .

Tabela 13: Resumo dos parâmetros de rede e refinamento das amostras RE_2NiMnO_6 ($RE=Nd$, Gd e Y) e da amostra La_2NiMnO_6 [57].

Parâmetro		Amostra			
		$La_2NiMnO_6^*$	Nd_2NiMnO_6	Gd_2NiMnO_6	Y_2NiMnO_6
Rede	a (Å)	5.5115 (2)	5.41223 (10)	5.29085 (6)	5.2240 (9)
	b (Å)	5.4581 (2)	5.47419 (9)	5.54899 (6)	5.5008 (10)
	c (Å)	7.7387 (3)	7.66844 (15)	7.55809 (9)	7.4808 (13)
	V (Å ³)	232.79 (3)	227.197 (7)	221.896 (4)	216.92 (11)
	β (Å)	90.015 (20)	89.917 (2)	89.8513 (8)	89.811 (7)
	RE: x	0.0021 (60)	-0.0081 (6)	-0.0153 (6)	-0.0173 (6)
	y	0.0171 (2)	0.0434 (2)	0.0645 (2)	0.0725 (3)
	z	0.2524 (7)	0.2476 (18)	0.2524 (13)	0.2508 (10)
	B (Å ²)	0.71 (2)	---	---	---
	O1: x	-0.218 (5)	0.083 (4)	0.100 (2)	0.104 (2)
	y	0.191 (5)	0.484 (2)	0.469 (2)	0.461 (2)
	z	-0.019 (4)	0.276 (5)	0.252 (6)	0.245 (5)
	B (Å ²)	1.63 (68)	---	---	---
	O2: x	0.233 (4)	0.707 (10)	0.692 (6)	0.686 (4)
	y	0.758 (4)	0.285 (12)	0.313 (6)	0.281 (5)
	z	0.466 (3)	0.023 (8)	0.050 (4)	0.042 (3)
	B (Å ²)	1.1 (4)	---	---	---
	O3: x	0.559 (2)	0.707 (10)	0.717 (7)	0.692 (4)
	y	-0.001 (1)	0.249 (10)	0.285 (7)	0.323 (4)
	z	0.265 (3)	0.449 (8)	0.450 (4)	0.434 (2)
	B (Å ²)	-1.5 (3)	---	---	---
	Ligação $\langle Ni-O \rangle$ (Å)	1.97(3)	2.47	2.00	2.04
	$\langle Mn-O \rangle$ (Å)	1.96(2)	1.93	1.96	1.92
	$\langle Ni-O-Mn \rangle$ (°)	160.7(10)	157.8	149.1	146.1
Refinamen to	R_p (%)	7.93	7.32	2.56	7.99
	R_{wp} (%)	10.8	9.46	3.28	11.5
	R_{bragg} (%)	4.25	5.42	2.72	6.29
	χ^2	3.47	3.02	1.44	7.41
Cristalito (nm)		---	86.5	156.7	---
Micro Strain (%)		---	0,09	0,03	---

*Valores obtidos de Yang *et al.* [57].

Além disso, calculamos o ângulo de inclinação octaedral, para os eixos [001] e [110], através do programa TUBERS [30] e, plotamos um gráfico dos valores em função do fator de tolerância, onde a amostra La_2NiMnO_6 possui valor bem abaixo, em comparação às outras amostras, para os eixos [001] e [110], como mostramos na Figura 39, o que provavelmente, explica sua alta T_c .

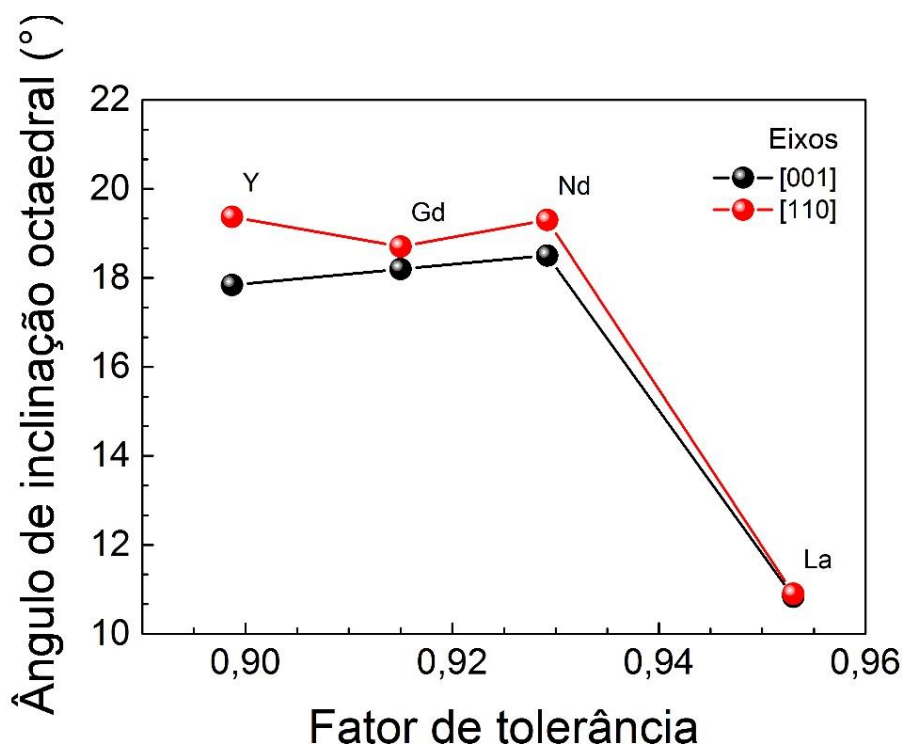


Figura 39: Ângulo de inclinação octaedral em função do fator de tolerância, para as perovskitas RE_2NiMnO_6 ($RE=La, Nd, Gd$ e Y).

Também, na amostra $YNMO$ fizemos medidas de DRX de pó em função da temperatura em um intervalo entre 127 K e 588 K, afim de investigar sua estabilidade estrutural. A partir dos resultados, não observamos mudanças significativas nos difratogramas obtidos, que sugerissem uma transição de fase estrutural, como mostramos na Figura 40. Esse resultado, está de acordo com outros reportados na literatura [35,36,56].

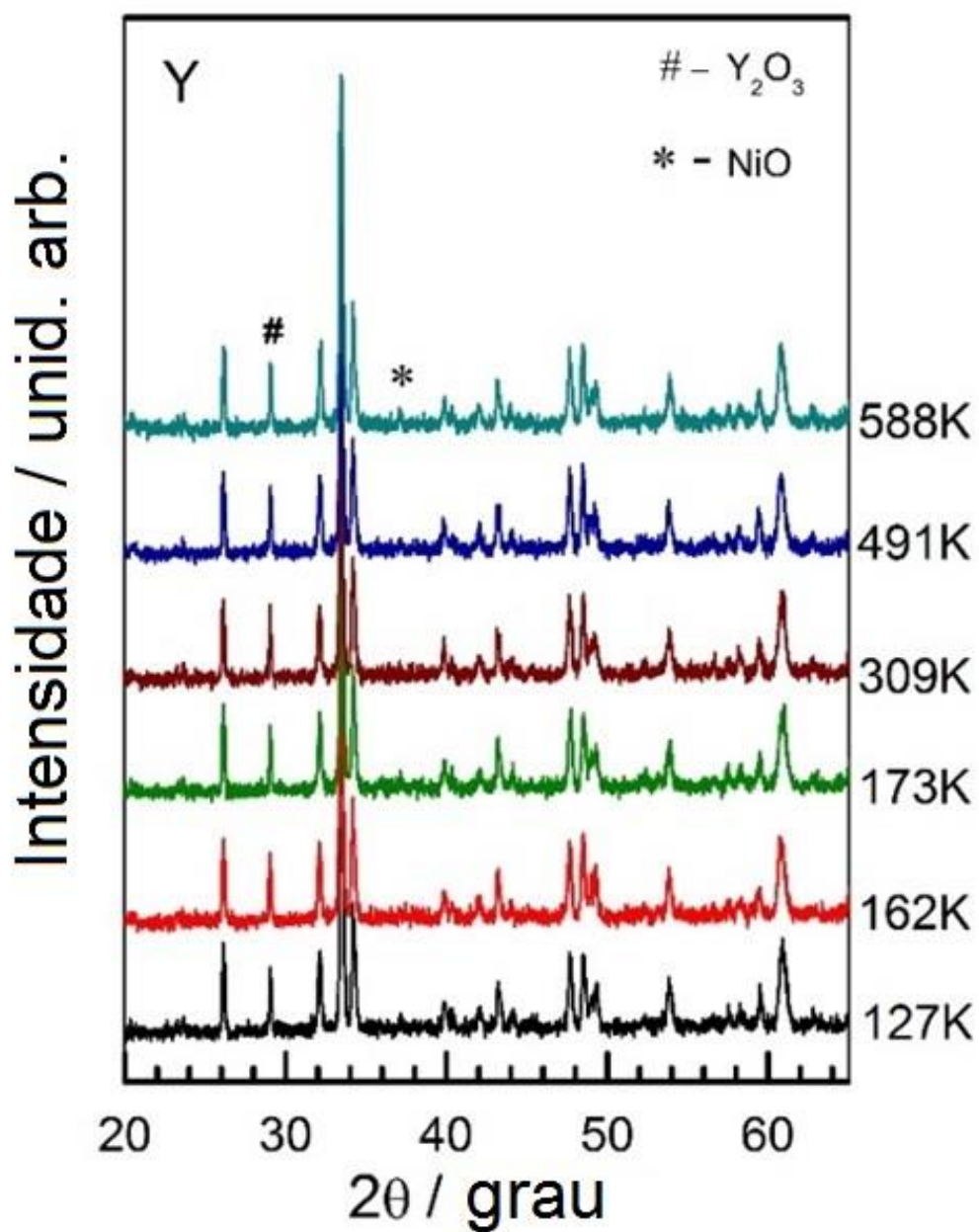


Figura 40: DRX da amostra YNMO em função da temperatura numa faixa entre 127K a 588K. Não foram observadas mudanças nos espectros. Os picos assinalados se referem ao óxido de ítrio YO_3 (#) e ao óxido de níquel NiO (*), já mencionados.

5.3 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DAS PEROVSKITAS RE_2NiMnO_6 ($RE = Nd, Gd$ e Y)

As medidas magnéticas foram realizadas em um dispositivo QD (*Quantum Design*) supercondutor de interferência quântica (SQUID). As medidas de magnetização em função da temperatura foram realizadas com 4 cm de comprimento no modo RSO (*Reciprocating Sample Option*).

As medidas de magnetização em função da temperatura das amostras RE_2NiMnO_6 ($RE = Nd, Gd, Y$), foram obtidas sob a ação de dois campos externos, um de 100 Oe e outro 5000 Oe, como mostramos na Figura 41. Para obtenção do ciclo de histerese, as medidas foram realizadas à temperatura de 10 K, como apresentamos na Figura 43.

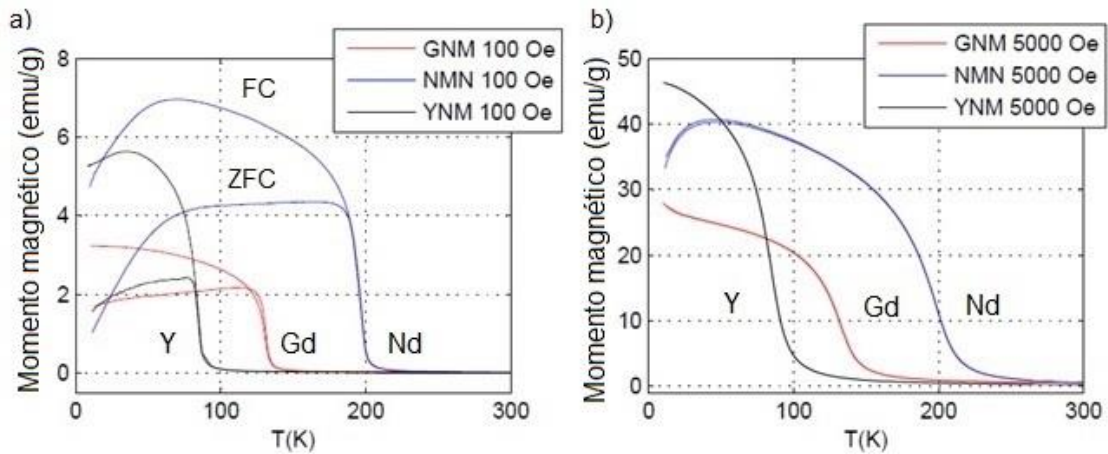


Figura 41: Curvas de magnetização em função da temperatura das amostras RE_2NiMnO_6 ($RE = Y, Nd$ e Gd). a) Para um campo externo de 100 Oe; b) Para um campo externo de 5000 Oe, as curvas para ZFC (*Zero-Field-Cooled*) e FC (*Field-Cooled*) se sobrepõem, diferentemente das curvas para o campo externo de 100 Oe.

Na Figura 41 vemos que as curvas das magnetizações em função da temperatura apresentam apenas uma transição ferromagnética, típica de amostras ordenadas, como analisado por Troung *et al.* [14]. Ainda, para um

campo externo de 5000 Oe as curvas para ZFC (*Zero-Field-Cooled*) e para FC (*Field-Cooled*) se sobrepõe, devido ao campo coercivo ter sido suplantado.

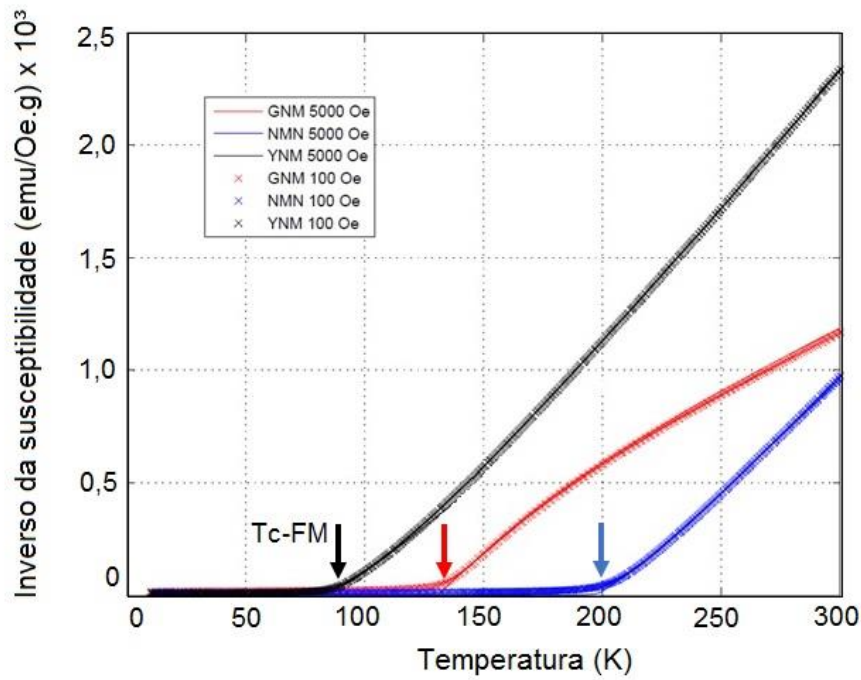


Figura 42: Inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura das amostras $\text{RE}_2\text{NiMnO}_6$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Nd}$ e Gd), submetidas a dois campos magnéticos externos com intensidade de 100 e 5000 Oe. As setas indicam as temperaturas de transição ferromagnética.

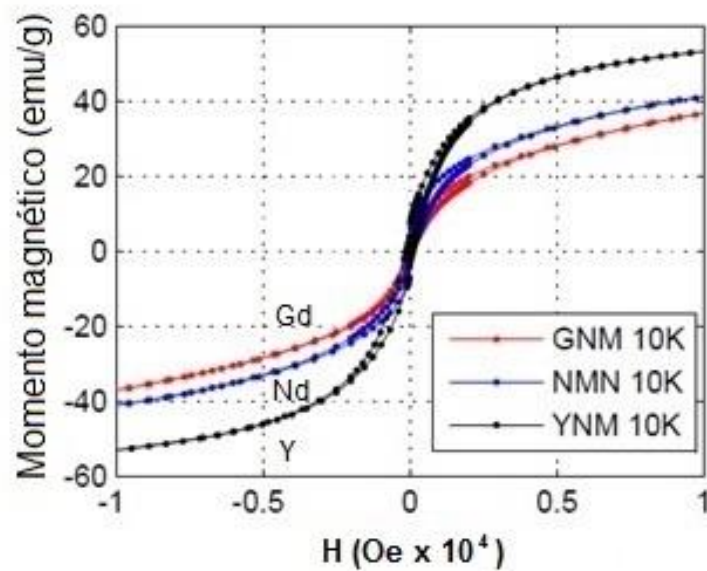


Figura 43: Ciclos de histerese das amostras $\text{RE}_2\text{NiMnO}_6$ ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Gd}$ e Y), realizadas à temperatura de 10K.

As curvas do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura mostram claramente que as amostras apresentam transição ferromagnética T_C (Curie-Weiss), em torno de 90 K (YNMO), 140 K (GNMO) e 210 K (NNMO), de acordo com os resultados obtido pelo Booth *et al.* [49].

Os campos coercivos baixos geralmente implicam em perovskitas duplas com alto grau de ordenamento no sítio B (como mostramos na Figura 43), o que corrobora com a ausência de uma segunda transição ferromagnética abaixo do T_C , para todas as amostras. De modo que, os nossos resultados estão compatíveis com outros resultados na literatura [12,20,34,43,49,58].

5.4 ACOPLAMENTO SPIN-FÔNON NAS AMOSTRAS RE_2NiMnO_6 (RE= Nd, Gd e Y)

Para as medidas de espectroscopia Raman em função da temperatura nas perovskitas duplas ordenadas RE_2NiMnO_6 (RE= Nd, Gd e Y), usamos um espectrômetro Jobin-Yvon T6400, na configuração triplo-subtrativo, numa geometria de retroespalhamento. O sinal Raman foi excitado com um *laser* de argônio (Innova, Coherent), com linha de emissão de 514,5 nm, limitado a uma potência de 200 mW. Focalizamos o *laser* na amostra através de uma lente objetiva de longa distância de trabalho (20x - 20,5 mm). O sinal espalhado foi detectado numa CCD (*Charge Coupled Device*) resfriada a nitrogênio líquido. Fizemos as medidas de espectroscopia Raman a baixas temperaturas num criostato, resfriado através de um sistema de ciclo fechado de hélio, enquanto que as medidas de altas temperaturas foram realizadas num forno de fabricação própria.

Nas Figura 44, Figura 45 e Figura 46 apresentamos os espectros Raman de mais baixa temperatura das amostras *NNMO*, *GNMO* e *YNMO*, respectivamente. Bem como, suas relativas deconvoluções por lorentzianas. Como não há transição de fase estrutural no intervalo de baixas temperaturas, os espectros correspondem ao da estrutura $P2_1/n$.

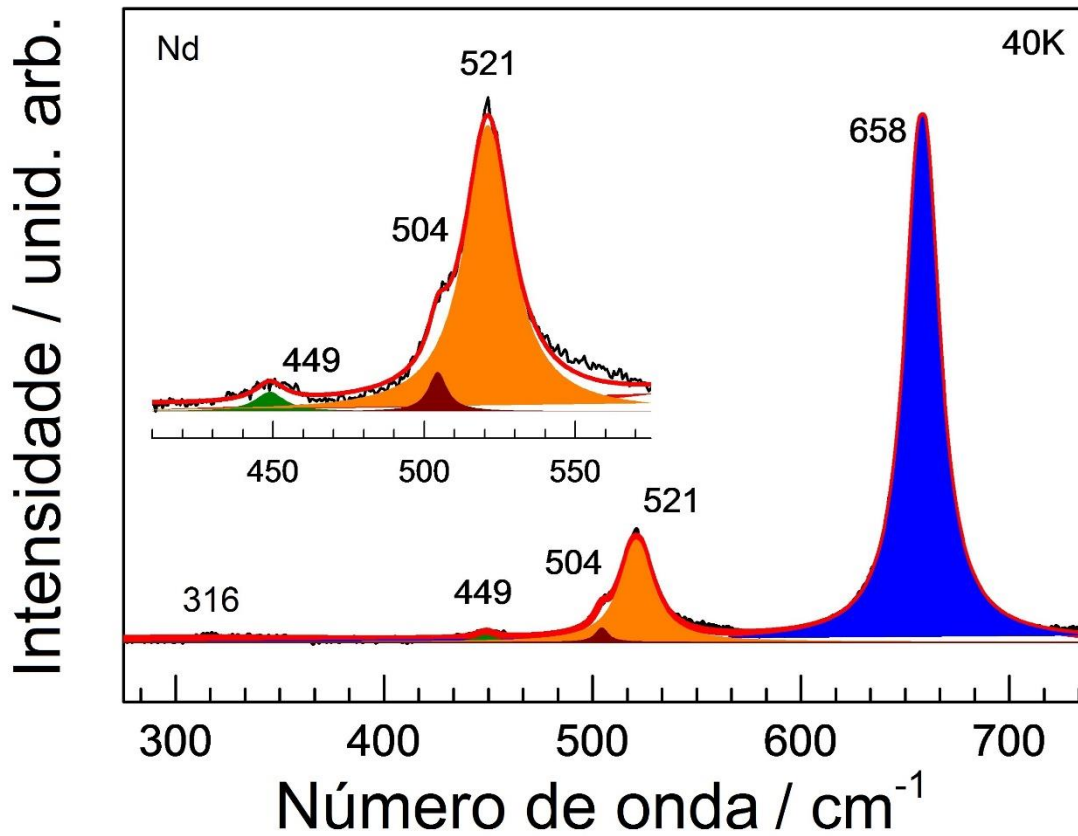


Figura 44: Espectros Raman da amostra *NNMO* à temperatura de 40K. A linha contínua representa o resultado da deconvolução dos picos, através de um conjunto de lorentzianas.

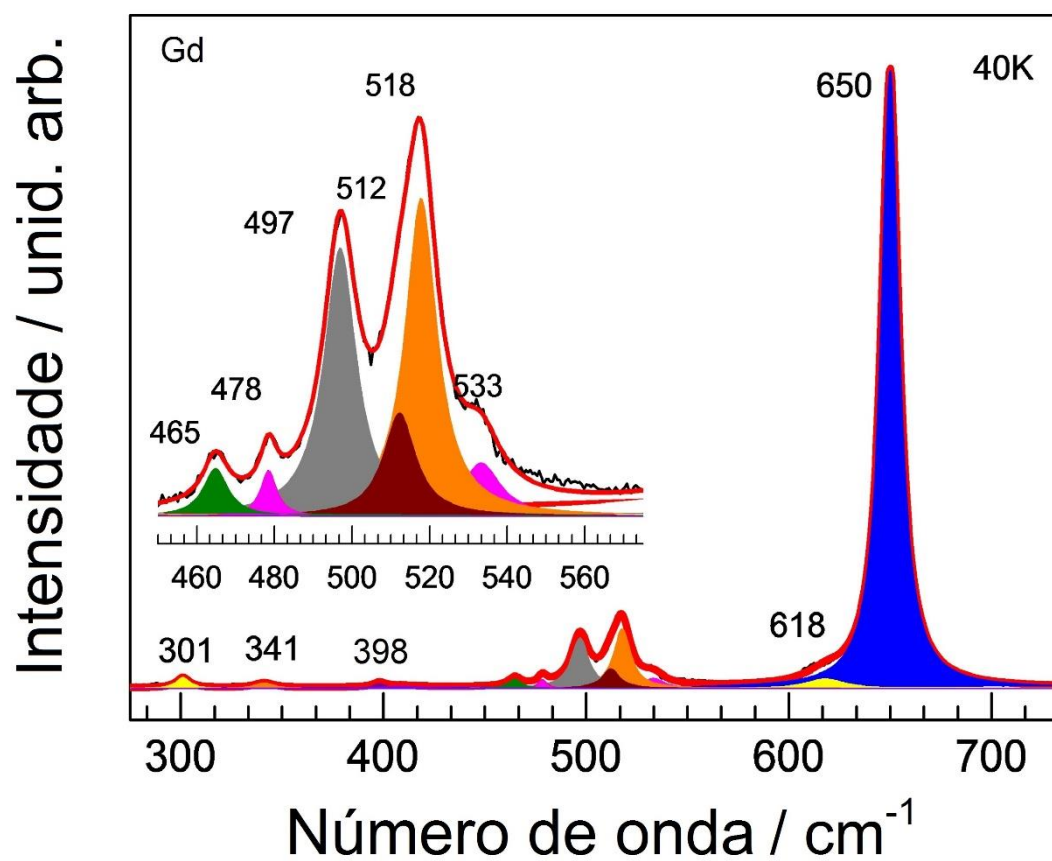


Figura 45: Espectros Raman da amostra GNMO à temperatura de 40K. A linha contínua representa o resultado da deconvolução dos picos, através de um conjunto de lorentzianas.

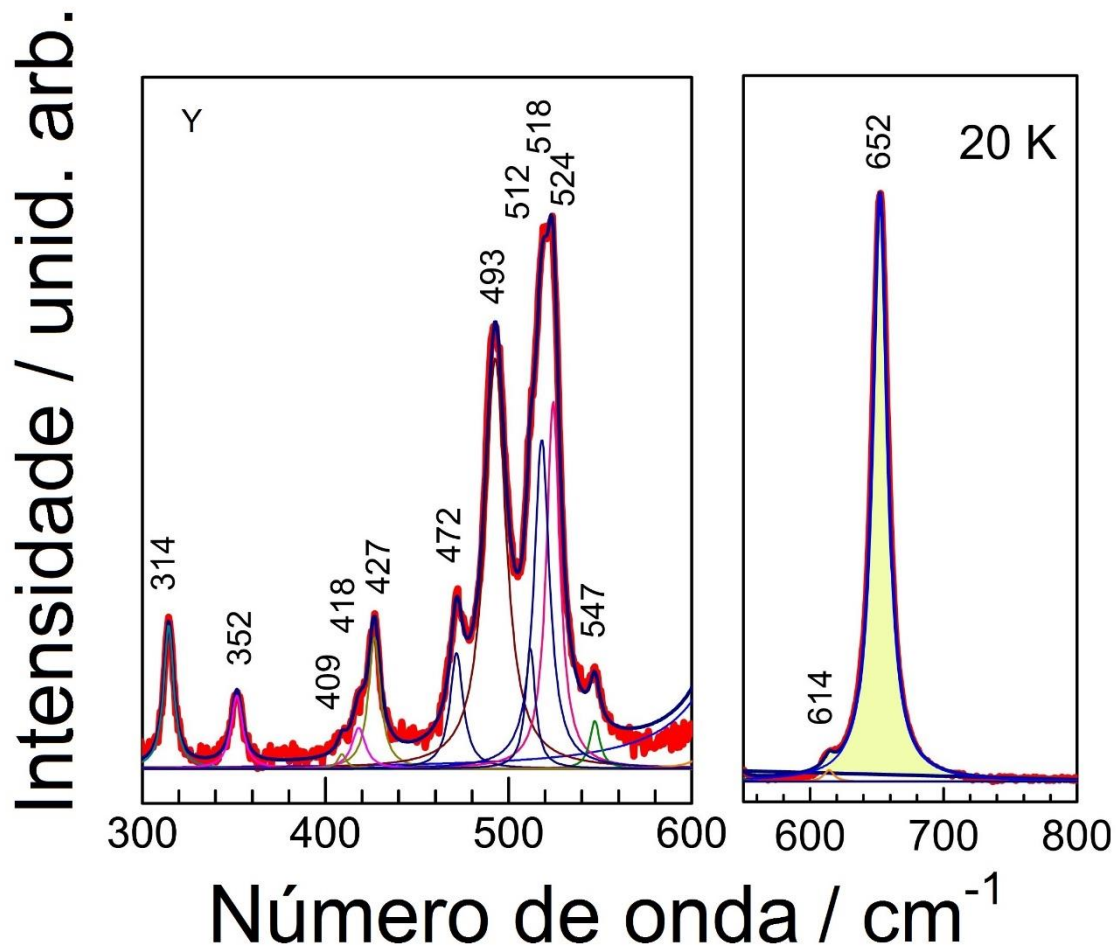


Figura 46: Espectros Raman da amostra YNMO à temperatura de 20K. A linha contínua representa o resultado da deconvolução dos picos, através de um conjunto de lorentzianas.

Para as amostras *NNMO* e *GNMO* observamos 5 e 11 modos Raman ativos de primeira ordem, respectivamente. Todos resolvidos numa faixa de número de onda entre 250 cm⁻¹ a 750 cm⁻¹. Para a amostra *YNMO* observamos 13 modos Raman ativos de primeira ordem, num intervalo de frequência entre 300 cm⁻¹ à 800 cm⁻¹.

Além disso, na amostra *YNMO* não observamos o pico de maior intensidade da fase residual de óxido de ítrio (Y_2O_3), comumente observado em 377 cm^{-1} , como apresentamos na Figura 47. Isso, corrobora com o baixo valor de concentração dessa fase residual calculada a partir do DRX em menos de 4%.

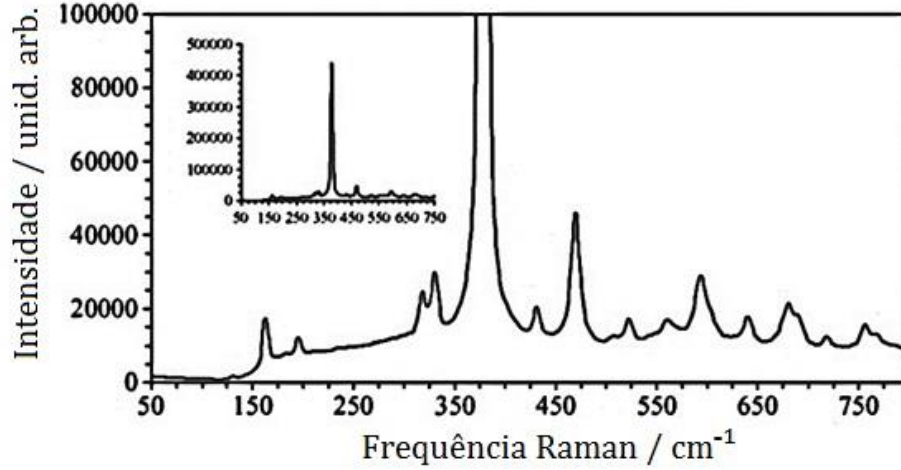


Figura 47: Espectro Raman do óxido de ítrio (Y_2O_3). Em destaque o pico de maior intensidade em 377 cm^{-1} , o qual não observamos no espectro Raman da amostra *YNMO*. Retirada da referência [59].

Baseado em cálculos semi-empíricos usando dinâmica de rede (*Lattice Dynamic Calculations*, LDC), via programa GULP (*General Utility Lattice Program*) para a perovskita dupla La_2CoMnO_6 (*LCMO*) obtidos por Iliev *et. al.* [27], podemos classificar os modos internos de estiramento simétrico (ν_1) e antissimétrico (ν_2) dos octaedros de oxigênio em torno de 645 cm^{-1} e 490 cm^{-1} , respectivamente. Além disso, os espectros Raman polarizados obtidos por Iliev *et. al.* [27], mostraram que o modo A_g é mais intenso que o modo B_g . Em suma, na Tabela 14 fizemos as correlações entre os modos Raman ativos e seus números de onda para as amostras *NNMO*, *GNMO* e *YNMO*, para o grupo espacial $P2_1/n$ (C_{2h}^5). Como percebemos, os modos vibracionais que observamos na amostra de *YNMO* em 652 cm^{-1} , 352 cm^{-1} e 314 cm^{-1} possuem simetria A_g , ao passo que, os modos 614 cm^{-1} e 524 cm^{-1} têm simetria B_g .

Tabela 14: Classificação dos modos Raman para as amostras NNMO, GNMO e YNMO. Os números de ondas para a amostra LCMO é mostrada para completeza.

LCMO*		Simetria	NNMO	GNMO	YNMO
LDC** (cm ⁻¹)	Exp. (cm ⁻¹)		Exp. (cm ⁻¹)	Exp. (cm ⁻¹)	Exp. (cm ⁻¹)
697	645	A_g	658	650	652
687	640	B_g		618	614
637					547
541			521	533	524
517		A_g		518	518
505			504	512	512
493	498	B_g		497	493
463	491	A_g		478	472
453	476	B_g	449	465	
434	417	A_g			427
420	408	B_g		398	418
374		A_g			409
366		B_g			
351		A_g		341	352
300			316	301	314

*Retirado da referência [27]. ***Lattice Dynamic Calculations*.

Nas Figura 48, 49 e 50 mostramos a evolução dos espectros Raman em função da temperatura para as amostras NNMO, GNMO e YNMO, respectivamente. A linha tracejada em torno do modo mais intenso de cada amostra é um guia para facilitar a visualização do desvio no número de onda desse fônon. Como podemos observar, não há mudanças nos espectros Raman que evidencie qualquer transição de fase estrutural das amostras neste intervalo de temperatura, semelhante a outras perovskitas desta mesma família [20,21,27,44,48,60].

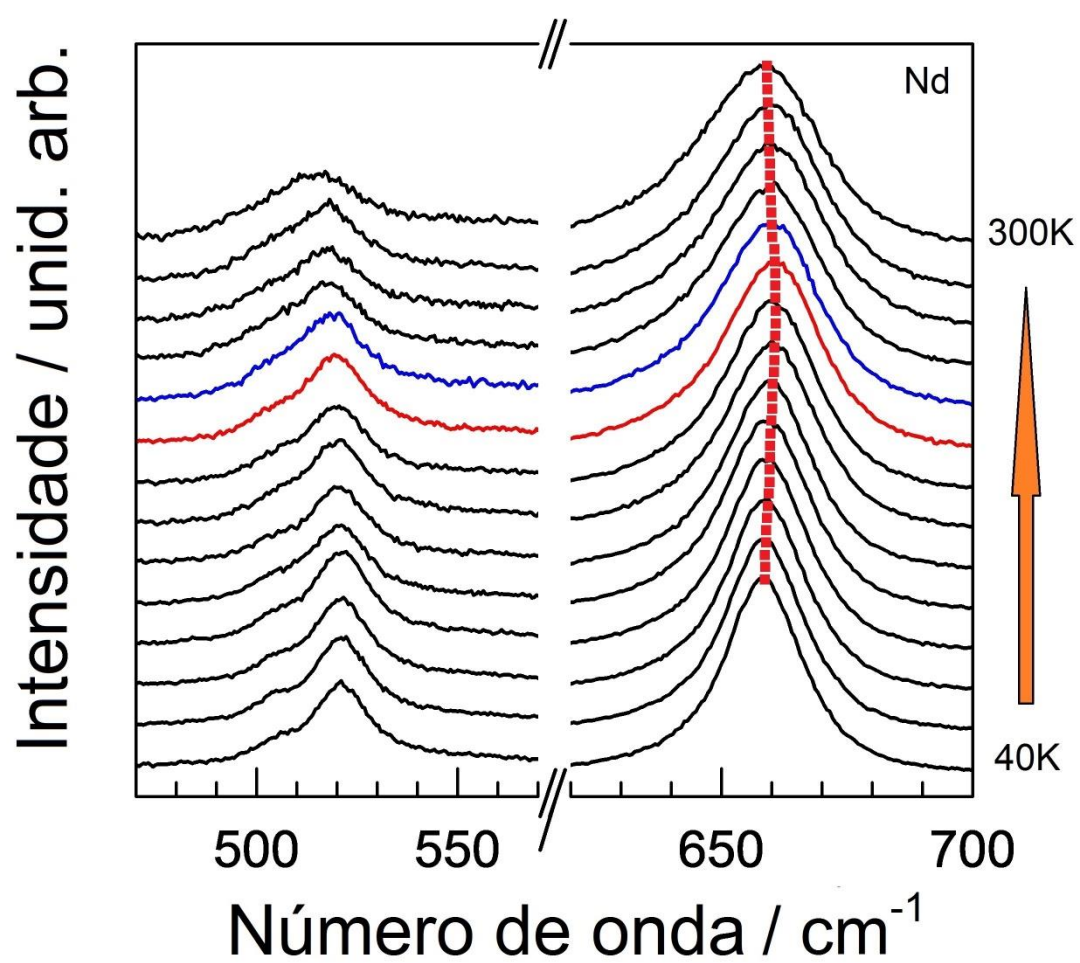


Figura 48: Evolução do espectro Raman em função da temperatura para a amostra $\text{Nd}_2\text{NiMnO}_6$ (NNMO), num intervalo de temperatura de 40 K até 300 K.

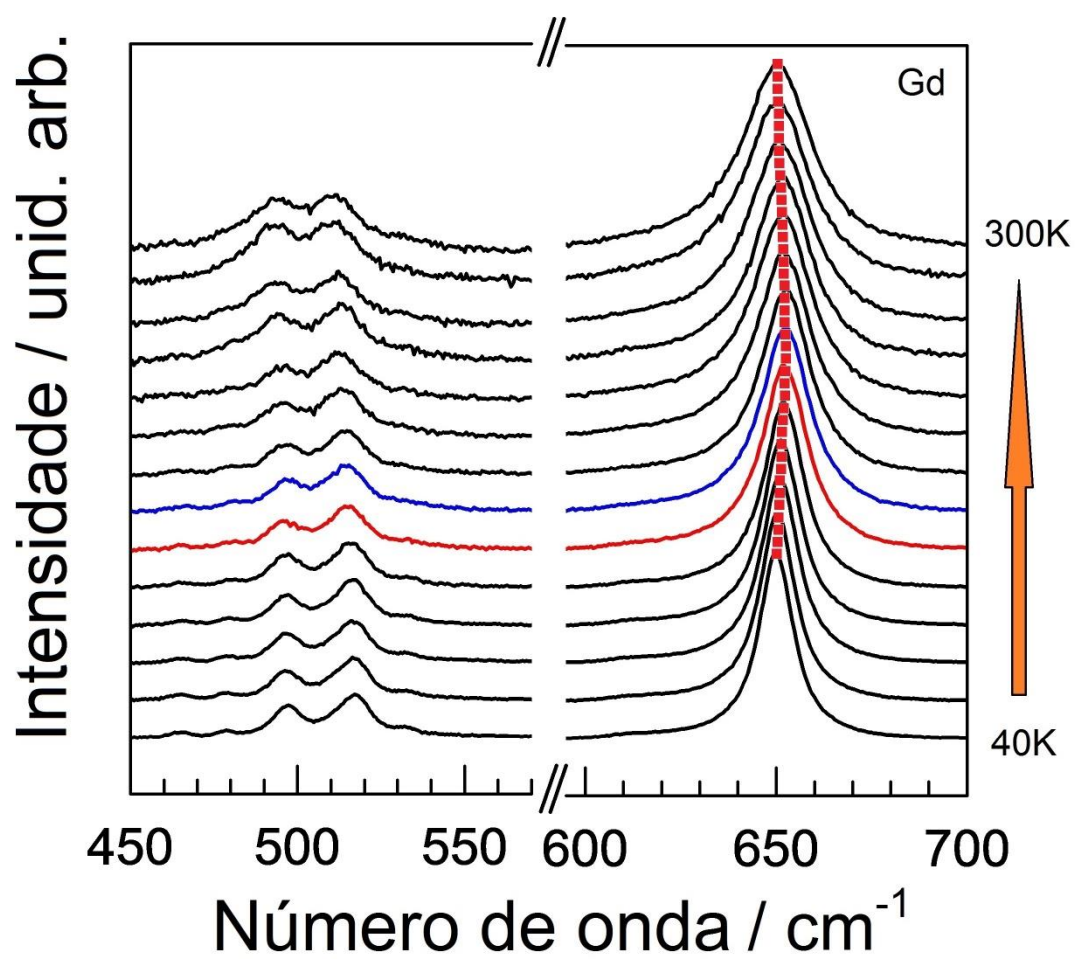


Figura 49: Evolução do espectro Raman em função da temperatura para a amostra Gd_2NiMnO_6 (GNMO), num intervalo de temperatura de 40 K até 300 K.

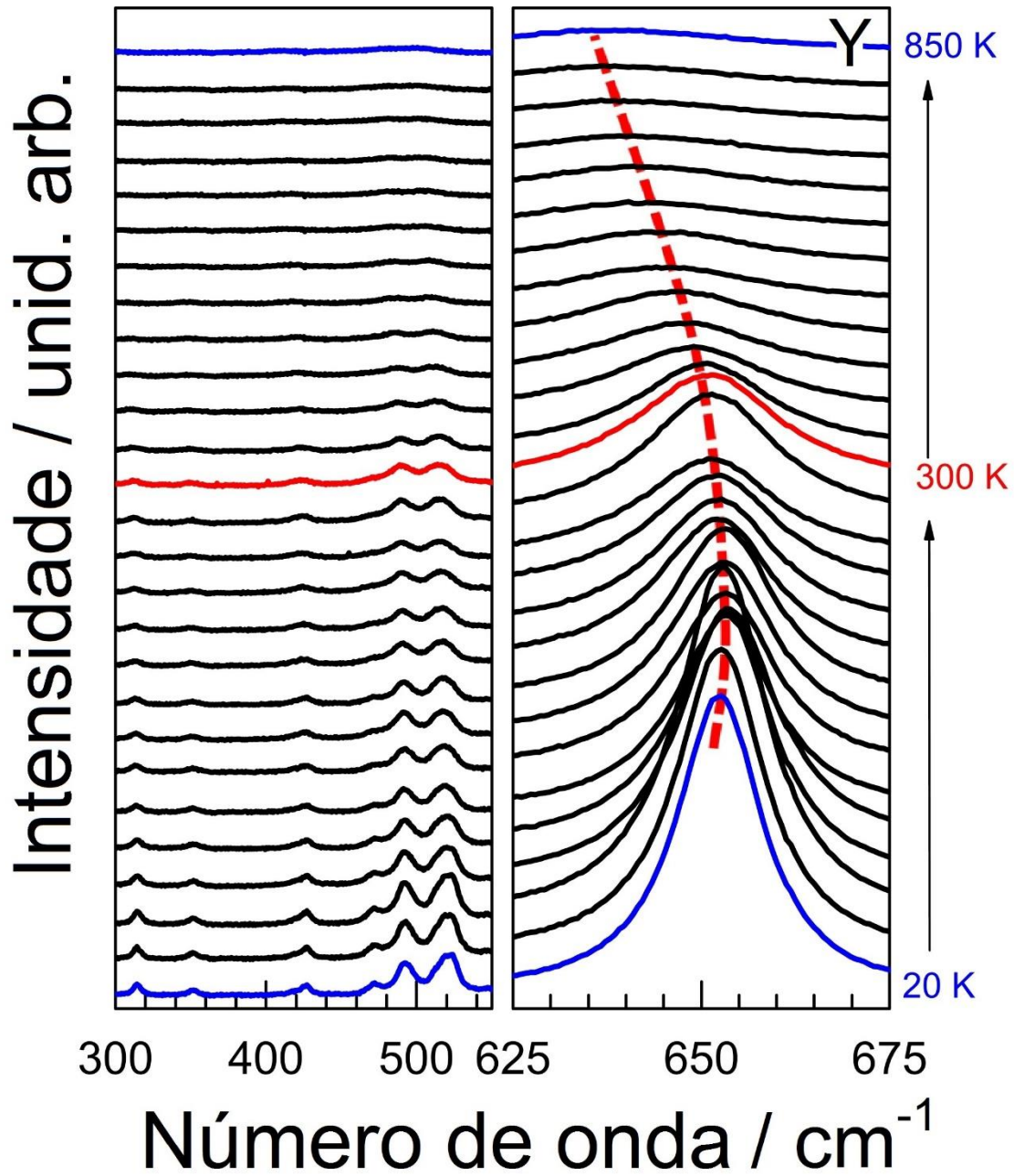


Figura 50: Evolução do espectro Raman em função da temperatura para a amostra Y_2NiMnO_6 (YNMO), num intervalo de temperatura de 20 K até 850 K.

Na Figura 51 mostramos a evolução de duas bandas do espectro Raman em função da temperatura da amostra YNMO, referente aos modos em 652 cm^{-1} e 493 cm^{-1} . Também, apresentamos na Figura 52, os gráficos da evolução do número de onda em função da temperatura dos modos mais intensos observados nas amostras de NNMO (658 cm^{-1}) e de GNMO (650 cm^{-1}).

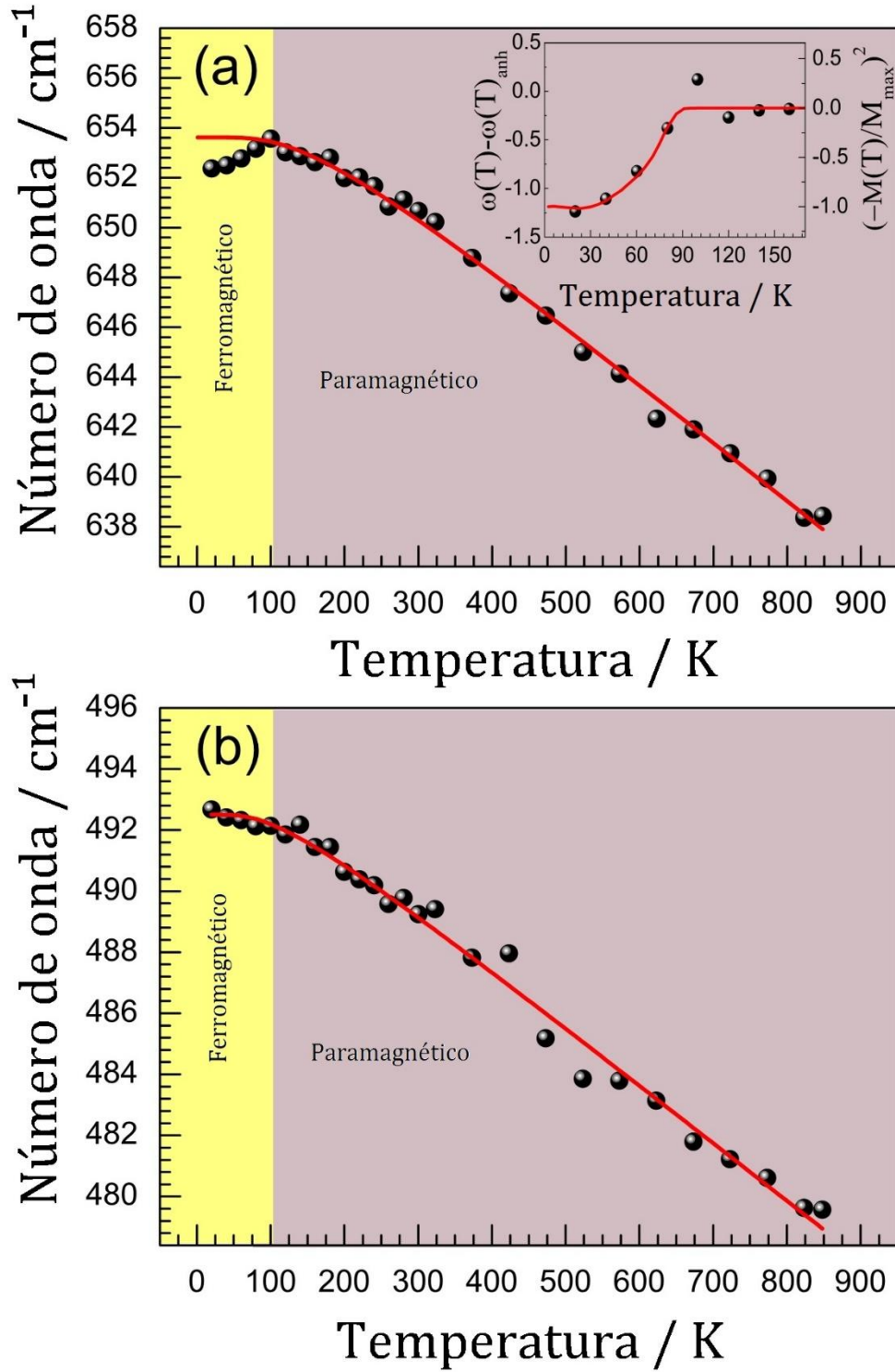


Figura 51: Dependência das posições das frequências dos fônons com a temperatura, de dois modos observados para YNMO. a) A inserção mostra a dependência da banda mais intensa do espectro Raman (652 cm^{-1}) com a temperatura no limite do comportamento anarmônico comparado com $(M(T)/M_{Máx})^2$ (feita a partir da referência [61]), e a temperatura de Curie-Weiss $T_c \sim 100 \text{ K}$ foi determinada por meio de medições da suscetibilidade magnética [61]. b) dependência da banda em 493 cm^{-1} do espectro Raman com a temperatura.

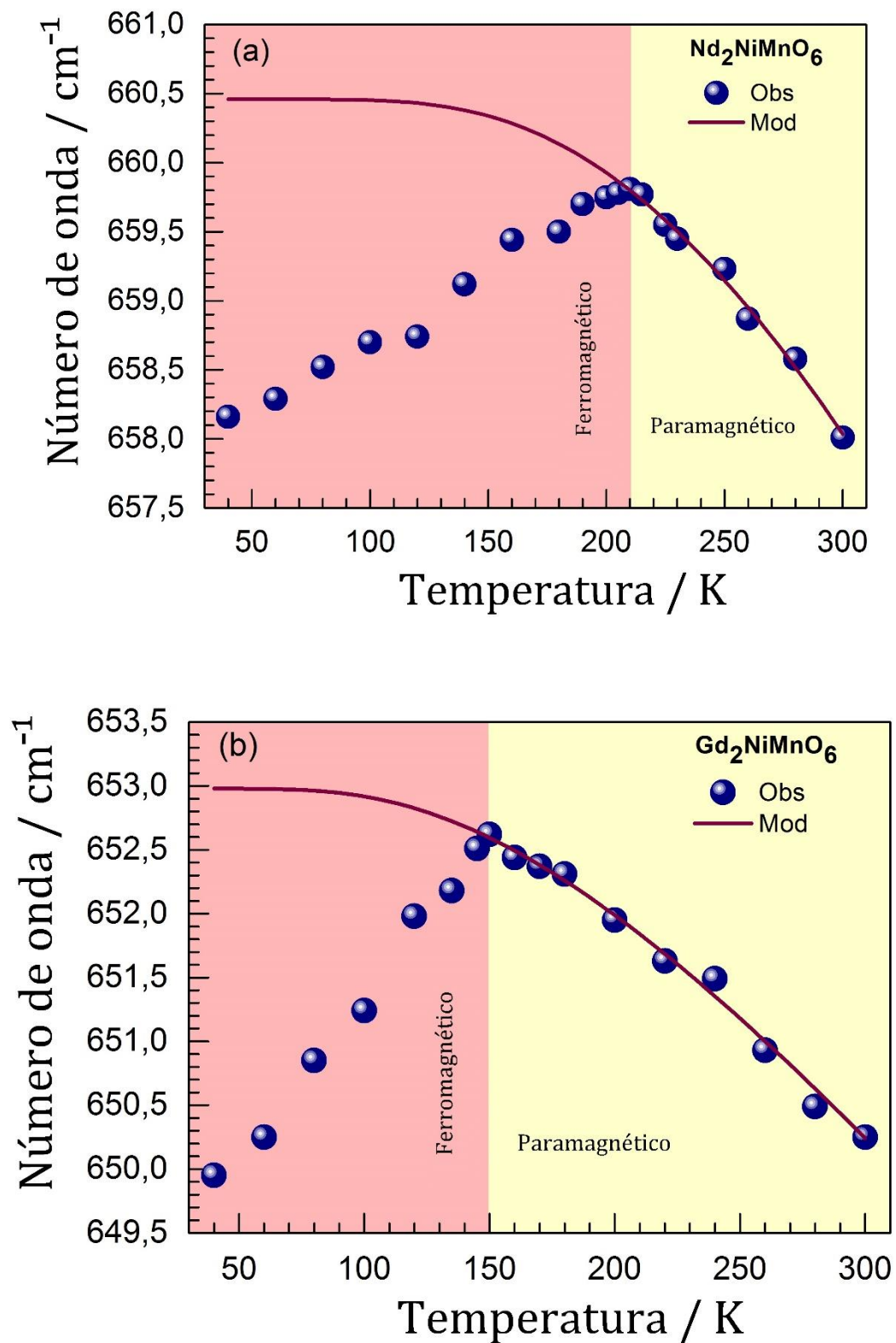


Figura 52: Evolução da frequência em função da temperatura do modo mais intenso de cada amostra. a) Da amostra NNMO, em 658 cm^{-1} ; b) Da amostra GNMO, em 650 cm^{-1} . As anomalias nas frequências na faixa de transição ferromagnética, são atribuídas ao acoplamento spin-fônon.

Como podemos observar na Figura 51b, para a amostra de *YNMO* o fônon em 493 cm^{-1} apresenta uma dependência típica da posição da frequência em função da temperatura, ou seja, devido à anarmonicidade intrínseca do fônon. Pois, normalmente, quando se resfria uma amostra cristalina, a frequência do fônon aumenta, e tende a estabilizar-se a baixas temperaturas, como proposto por Balkanski *et al.* [17]. Assim, considerando uma contribuição térmica (anarmonicidade) na variação da frequência do fônon (ω), podemos definir uma relação básica, tal que:

$$\omega = \omega_0 + \Delta(T) \quad (25)$$

onde, $\Delta(T)$ representa a contribuição térmica para o ajuste, e ω_0 é um parâmetro ajustável, dada por:

$$\Delta(T) = C \left(1 + \frac{2}{e^x - 1}\right) + D \left[1 + \frac{3}{e^y - 1} + \frac{3}{(e^y - 1)^2}\right] \quad (26)$$

onde C e D são parâmetros ajustáveis, enquanto os índices de potência x e y são definidos por: $x = \hbar\omega_0/2k_B T$ e $y = \hbar\omega_0/3k_B T$, sendo \hbar e k_B as constantes de Planck e de Boltzmann, respectivamente. Além disso, o primeiro termo da equação 26 representa a contribuição no ajuste para o processo de três fônons e o segundo termo o de quatro fônons. Como podemos observar na Figura 51, para amostra *YNMO* a posição do fônon em 493 cm^{-1} apresenta uma dependência típica em função da temperatura, ou seja, modulada pela anarmonicidade intrínseca do fônon, onde a dispersão do fônon é mapeada pelo modelo proposto por Balkanski, em toda a faixa de temperatura investigada.

Por outro lado, o fônon em 652 cm^{-1} (Figura 51a), associado ao modo de estiramento simétrico dos octaedros de oxigênios, exibe um desvio (anomalia) em função da temperatura, próximo à temperatura crítica ($T_c \sim 100 \text{ K}$). Semelhantemente, as amostras *NNMO* e *GNMO* apresentaram anomalia análoga

na transição ferromagnética em seu modo Raman mais intenso (associado ao modo de estiramento simétrico dos octaedros de oxigênios), como mostramos na Figura 52. Esta anomalia pode ser considerada inserindo outros termos na dependência com a temperatura da posição do fônon, advindos da interação spin-fônon, como proposto por Helman *et al.* [62], e desenvolvido por Granado para o *stretching* de uma perovskita, Granado *et al.* [63]. Sabendo que, no modelo massa-mola dos íons numa estrutura cristalina as vibrações na rede provocam mudanças nas distâncias interiônicas e nos ângulos de ligações da rede cristalina.

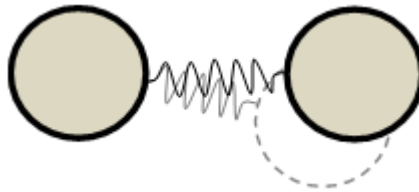


Figura 53: Modelo interatômico massa-mola.

Além disso, na interação de supertroca, dois íons magnéticos interagem mediados por um íon não magnético, ou seja, a interação magnética de troca entre os spins 1 e 2 dos íons magnéticos, representado pelo coeficiente de troca J_{12} , é uma resposta da interação mútua de cada íon magnético com o mesmo íon não magnético.

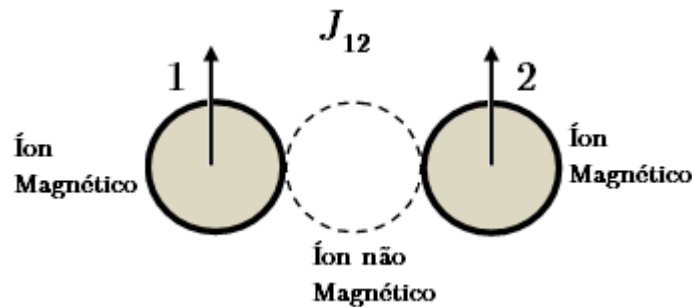


Figura 54: Esquema da interação de supertroca.

De modo que, para o acoplamento spin-fônon a vibração na rede provoca uma modulação do coeficiente de troca magnético J_{12} , em virtude da variação da distância interatômica e do ângulo de ligação.

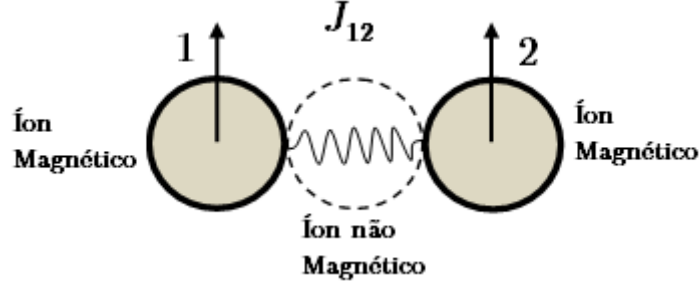


Figura 55: Representação do acoplamento spin-fônon.

Nos materiais magnéticos a temperatura causa variação na frequência dos fônons, tal que:

$$\Delta w_\alpha(T) = w_\alpha(T) - w_\alpha(T_0) \quad (27)$$

A mudança na frequência dos fônons advém de várias contribuições tais como: a variação nas energias de ligação química (devido à dilatação térmica da rede) $(\Delta w_\alpha)_{rede}$; ao desvio de frequência dos fônons (anarmonicidade a volume constante) $(\Delta w_\alpha)_{anar}$; a uma renormalização dos estados eletrônicos dos fônons em uma determinada temperatura crítica (devido sua propriedade elétrica condutora) $(\Delta w_\alpha)_{reno}$ e da contribuição do acoplamento spin-fônon $(\Delta w_\alpha)_{s-f}$.

De modo que,

$$\Delta w_\alpha(T) = (\Delta w_\alpha)_{rede} + (\Delta w_\alpha)_{anar} + (\Delta w_\alpha)_{reno} + (\Delta w_\alpha)_{s-f} \quad (28)$$

A última contribuição já foi discutida qualitativamente, no entanto, em termos matemáticos uma energia de troca, para o caso de um Hamiltoniano de Heisenberg é dada por:

$$H^{spin} \approx - \sum_{i,j} J_{ij} \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle \quad (29)$$

onde J_{ij} é a integral de troca entre dois íons magnéticos, com $j > i$, e $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$ é a função escalar média de correlação de spin. A variação da integral J_{ij} com a posição de um dado íon k , e sua expansão em série de Taylor em função da posição nuclear de k , é dada por:

$$\Delta J_{ij}(\vec{u}_k(t)) = [\vec{u}_k^0 \cdot \vec{v}_k] J_{ij} + \frac{1}{2} [\vec{u}_k^0 \cdot \vec{v}_k]^2 J_{ij} + \frac{1}{2} [\vec{u}_k(t) \cdot \vec{v}_k]^2 J_{ij} \dots \quad (30)$$

sendo $\vec{u}_k(t)$ o vetor deslocamento dinâmico com relação à posição de equilíbrio do íon k na temperatura de referência, num processo aproximadamente adiabático, e \vec{u}_k^0 é a parte estática relacionada com variações na posição de equilíbrio com a temperatura. Também, o termo dinâmico está relacionado com o acoplamento spin-fônon, de forma que, a variação da integral de troca devido ao termo dinâmico para todos os íons do cristal será definida por:

$$\Delta J_{ij}(t) = \frac{1}{2} \sum_k [\vec{u}_k \cdot \vec{v}_k]^2 J_{ij} \quad (31)$$

Tal que, a variação da energia de troca H^{spin} , e que envolve somente termos quadráticos do deslocamento de cada íon, torna-se:

$$\Delta H^{s-f} = -\frac{1}{2} \left(\sum_k \vec{u}_k(t) \vec{D}_k^{spin} \vec{u}_k(t) \right) \quad (32)$$

onde \vec{D}_k^{spin} é um tensor 3x3 e, cujas componentes são derivadas segundas das integrais de troca J_{ij} . Dado por,

$$(\vec{D}_k^{spin})_{l,m} = -\sum_{i,j} \frac{\partial^2 J_{ij}}{\partial (u_k)_l \partial (u_k)_m} \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle \quad (33)$$

com $j > i$. Assim, o novo termo ΔH^{s-f} é responsável não só pela variação da energia de acoplamento magnético, mas também pela mudança na energia elástica da rede cristalina, bem como da variação nas autofreqüências de alguns fônons. Isso porque, o potencial elástico dos íons obedece, com boa aproximação, a um sistema harmônico, com:

$$U^{elast} = \frac{1}{2} \sum_k \vec{u}_k(t) \vec{D}_{k,k'}^{elast} \vec{u}_{k'}(t) \quad (34)$$

onde $\vec{D}_{k,k'}^{elast}$ está relacionado com a energia potencial de ligação entre os íons k e k' . Assim, o potencial harmônico total é definido como:

$$U^{harm} = U^{elast} + \Delta H^{s-f} \quad (35)$$

Relembrando que \vec{D}_k^{spin} possuem termos proporcionais a $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$, logo esse tensor se anula para temperaturas maiores que temperaturas de ordenamento magnético do cristal ($T \gg T_C$). De sorte que, as frequências de alguns modos vibracionais que interagem com o acoplamento magnético, apresentam desvio para temperaturas $T < T_C$. Então, para o fônon contribuir na estabilização do acoplamento magnético o valor médio ΔH^{s-f} deve ser negativo na $T < T_C$. Onde, a energia cinética média deste fônon diminuirá, ou seja, amolecerá na $T < T_C$. De modo geral, temos:

Fônon	Acoplamento Magnético
Amolecimento	Estabilização pela vibração
Endurecimento	Desestabilização pela vibração

Da equação de movimento para o íon k , e considerando que a contribuição do termo de spin é muito menor que a do termo elástico, podemos separar a contribuição do termo de spin, de forma que:

$$\omega_\alpha^2 = \frac{1}{M_k} (\hat{\epsilon}_\alpha \vec{D}_k^{elast} \hat{\epsilon}_\alpha + \hat{\epsilon}_\alpha \vec{D}_k^{spin} \hat{\epsilon}_\alpha) \quad (36)$$

onde o índice α indica um fônon em particular, e $\hat{\epsilon}_\alpha \cdot \hat{\epsilon}_\alpha = 1$. E por fim, a variação na frequência de um fônon α em função do acoplamento spin-fônon pode ser expressa por:

$$\Delta \omega_\alpha^{s-f} = \frac{1}{2M_k \omega_\alpha} \hat{\epsilon}_\alpha \vec{D}_k^{spin} \hat{\epsilon}_\alpha \quad (37)$$

Sendo diagonalizados os tensores, afim de encontrar seus autovalores e autovetores (frequências ao quadrado e modos normais de vibração, respectivamente) no centro da zona de Brillouin.

Para o caso da existência do acoplamento spin-fônon, o ordenamento magnético induz uma renormalização dos números de ondas dos fônons, que é proporcional à função de correlação de spin $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$. De forma que, dentro da aproximação de campo médio (Granado *et al.* [63]), a renormalização da frequência do fônon é proporcional ao quadrado normalizado da magnetização espontânea, tal que:

$$\Delta\omega(T) = \omega_s(T) - \omega(T_0) \propto \frac{M(T)^2}{M_{\text{Máximo}}^2} \quad (38)$$

Os modos vibracionais que interagem com o ordenamento magnético, apresentam desvio no número de onda para temperaturas $T < T_C$, onde T_C é a temperatura crítica. Para o fônon contribuir na estabilização do ordenamento magnético o valor médio da variação de sua energia deve ser negativo em $T < T_C$, de modo que, a energia do sistema é minimizada e, a energia cinética média deste fônon diminuirá, ou seja, amolecerá em $T < T_C$.

A obtenção da posição do acoplamento spin-fônon, é definido pelo mapeamento no desvio do número de onda do fônon em função da temperatura, com referência ao comportamento anarmônico do fônon, com base no ajuste proposto por Balkanski *et al.* [17], porquanto na região de temperatura onde ocorre o desvio (anomalia) no número de onda do fônon não será ajustado. Como podemos observar na Figura 51, o fônon em 652 cm^{-1} exibe um desvio (anomalia) em função da temperatura, próximo à temperatura crítica ($T_C \sim 100 \text{ K}$). Essa anomalia é, geralmente, atribuída ao acoplamento spin-fônon, observado em várias perovskitas duplas da família RE_2NiMnO_6 [14,19–21,27]. A

inserção na Figura 51a, compara proporcionalmente o desvio da frequência do fônon $\Delta\omega(T)$ com o quadrado normalizado da magnetização espontânea $M(T)^2/M_{\text{Máximo}}^2$ em função da temperatura. Essa proporcionalidade, corrobora a suposição do acoplamento spin-fônon como fator predominante na anomalia no número de onda do fônon. Sendo confirmando a renormalização do fônon como o quadrado da magnetização, como previsto pela teoria do campo médio proposto por Granado *et. al.* [63]. Os valores para o cálculo do quadrado normalizado da magnetização espontânea $M(T)^2/M_{\text{Máximo}}^2$ foram extraídos dos resultados obtidos por Maiti *et. al.* [61].

Neste ponto, é importante ressaltar que os nossos resultados divergem do modelo proposto por Bahoosh *et. al.* [64]. Esses autores, sugeriram uma transição ferroelétrica no sítio *A*, como foi observado em sistemas multiferróicos com base em *Bi* [65]. Contudo, a existência de um acoplamento spin-fônon, concorda com o modelo proposto por Kumar *et. al.* [15], que sugeriram com base em cálculos *ab initio* usando a Teoria do Funcional de Densidade DFT (*Density-Functional Theory*), que a transição ferroelétrica é impulsionada por deslocamentos de todos os íons, principalmente associados aos maiores íons, como o níquel (localizado no sítio *B*) e o oxigênio, ao invés da ferroeletricidade ser induzida por deslocamento em um único sítio. Assim, podemos sugerir que o amolecimento na frequência do fônon mais intenso em 652 cm^{-1} (Figura 51a) é devido ao acoplamento spin-fônon, e que esse fônon está estabilizando o ordenamento magnético.

Além disso, Nair *et. al.* propuseram que o tamanho do raio iônico de *RE* influencia fortemente na intensidade do acoplamento spin-fônon nas perovskitas duplas ordenadas da família RE_2NiMnO_6 [20]. Nesse caso, diminuindo o raio iônico de *RE* devemos observar uma redução na intensidade do acoplamento spin-fônon, uma vez que, a intensidade do acoplamento spin-fônon observado

por eles na amostra Tb_2NiMnO_6 ($TNMO$) [20], é mais fraca do que observado na amostra Pr_2NiMnO_6 ($PNMO$) [21], que por sua vez, é mais franca do que observado na amostra La_2NiMnO_6 ($LNMO$) [14], pois o raio iônico $RI_{Tb} < RI_{Pr} < RI_{La}$. No entanto, observamos na amostra Y_2NiMnO_6 uma intensidade do acoplamento spin-fônon maior do que observado na amostra $TNMO$, sendo que, o raio iônico $RI_Y < RI_{Tb}$. Para as amostras $NNMO$ e $GNMO$, também associamos suas anomalias ao acoplamento spin-fônon, Figura 52. E novamente, nossos resultados não estão de acordo com o proposto por Nair *et. al.*, pois, a intensidade do acoplamento spin-fônon na amostra $GNMO$ é maior do que na amostra $NNMO$, mesmo sendo o raio iônico $RI_{Ga} < RI_{Nd}$.

Portanto, é interessante comparar a magnitude do acoplamento spin-fônon de forma normalizada. Na Figura 56 apresentamos este comparativo das curvas normalizadas em $T(T_C)$ e $\omega(T = 0 \text{ K})$ para as amostras $NNMO$ e $GNMO$ e $YNMO$, as amostras $LNMO$ [23] e $PNMO$ [21] foram acrescentadas por completeza. A linha contínua representa o ajuste proposto por Balkanski *et al.* [17], prolongado até a temperatura $T = 0 \text{ K}$. A linha tracejada é um guia para melhor visualizar a anomalia no número de onda de cada amostra.

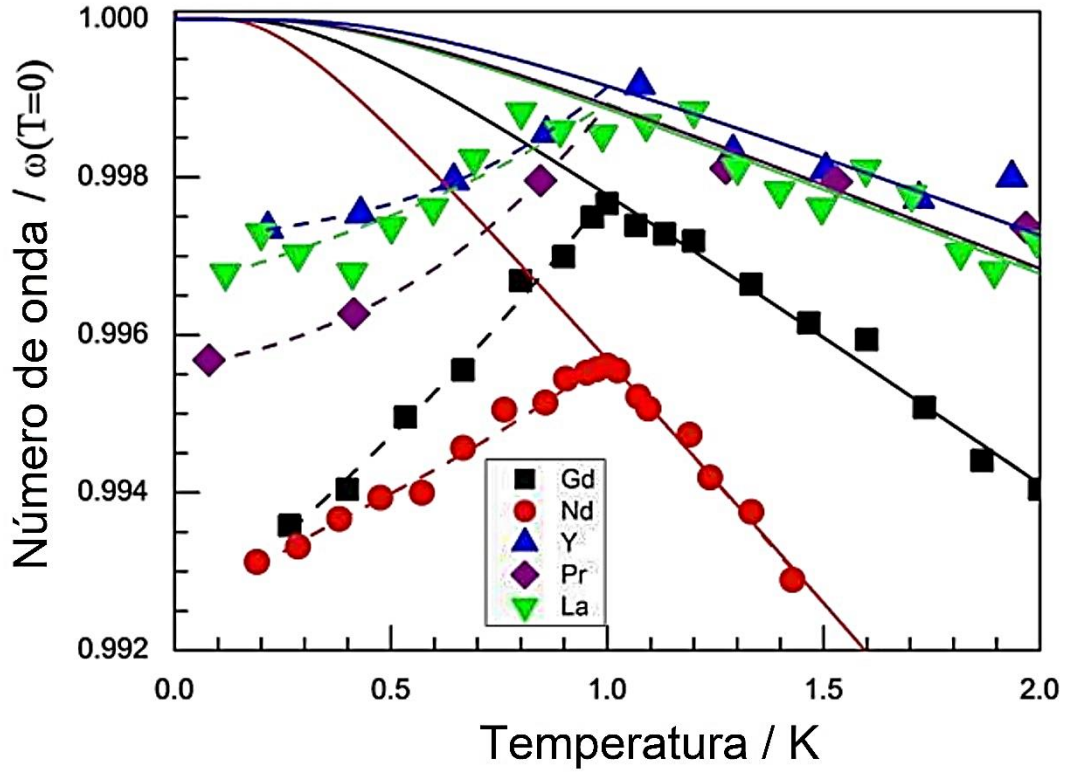


Figura 56: Comparativo das curvas normalizadas em $T(T_C)$ e $w(T=0)$, do modo Raman mais intenso das amostras RE_2NiMnO_6 ($RE=La, Pr, Nd, Gd$ e Y). A linha contínua representa o ajuste proposto por Balkanski et al. [17], prolongada até a temperatura $T=0$ K. A linha tracejada é um guia para melhor visualizar a anomalia no número de onda de cada amostra.

Como podemos ver, para todos estes compostos as magnitudes do acoplamento spin-fônon, calculados em $\Delta\omega_{m\acute{a}x}$ para todas as curvas normalizadas, apresentam uma diferença abaixo de 1,0 % do valor de ω_0 no conjunto de todas as amostras. O que sugere um comportamento que não depende fortemente do raio iônico do terra-rara e, conseqüentemente, da célula unitária. O que reforça a não dependência da intensidade do acoplamento spin-fônon em função do raio iônico da RE , em especial nas perovskitas da família RE_2NiMnO_6 .

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho sintetizamos amostras de RE_2NiMnO_6 ($RE=Nd, Gd$ e Y) pelo método de síntese de estado sólido convencional. Os difratogramas de raio X confirmaram uma estrutura monoclinica, pertencente ao grupo espacial $P2_1/n$ (C_{2h}^5), para todas as amostras. Os espectros Raman da amostra Nd_2NiMnO_6 foram os que apresentaram um menor número de bandas, num total de 5 modos Raman ativos, seguido das amostras Gd_2NiMnO_6 e Y_2NiMnO_6 , com 11 e 13 modos Raman ativos, respectivamente. Os espectros Raman em função da temperatura, não apresentaram nenhuma mudança que sugerissem uma transição de fase estrutural. Porém, as frequências do modo Raman mais intenso de cada amostra, associado a modo de estiramento simétrico dos octaedros de oxigênios, exibiram um desvio (anomalia) na frequência desse fônon em função da temperatura, bem próximo da transição ferromagnética de cada amostra. Essa anomalia, foi associada ao acoplamento spin-fônon, apresentando uma maior intensidade na amostra Gd_2NiMnO_6 , seguida da Nd_2NiMnO_6 e da Y_2NiMnO_6 . Nossos resultados sugerem que o raio iônico do íon terra-rara não influencia fortemente a magnitude do acoplamento spin-fônon.

7 REFERÊNCIAS

- [1] Ruyan A S B and Rustum G 2000 The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology *Mat Res Innov.* **3**–26
- [2] Eerenstein W, Mathur N D and Scott J F 2006 Multiferroic and magnetoelectric materials *Nature* **442** 759–65
- [3] Khomskii D 2009 Classifying multiferroics: Mechanisms and effects *Physics (College. Park. Md).* **2** 20
- [4] Lawes G and Srinivasan G 2011 Introduction to magnetoelectric coupling and multiferroic films *J. Phys. D. Appl. Phys.* **44** 243001
- [5] Ramesh R and Spaldin N a 2007 Multiferroics: progress and prospects in thin films *Nat. Mater.* **6** 21–9
- [6] JUNIOR M C C 2013 *Transições de fase em perovskitas politípicas*
- [7] Choudhury D, Mandal P, Mathieu R, Hazarika a., Rajan S, Sundaresan a., Waghmare U V., Knut R, Karis O, Nordblad P and Sarma D D 2012 Near-Room-Temperature Colossal Magnetodielectricity and Multiglass Properties in Partially Disordered $\text{La}_{\{2\}}\text{NiMnO}_{\{6\}}$ *Phys. Rev. Lett.* **108** 127201
- [8] Urushibara. A, Moritomo. A, Arima. T, Asamitsu. A, Kido. G T Y 1995 Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ *Phys. Rev. B* **51** 103–9
- [9] P. Neenu Lekshmi, G. R. Raji, M. Vasundhara, Manoj Raama Varma S S P and M V 2013 Re-entrant spin glass behaviour and magneto-dielectric effect in insulating $\text{Sm}_2\text{NiMnO}_6$ double perovskite *J. Mater. Chem. C* **1** 6565–74
- [10] Lin Y Q and Chen X M 2011 Dielectric, Ferromagnetic Characteristics, and Room-Temperature Magnetodielectric Effects in Double Perovskite $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ Ceramics *J. Am. Ceram. Soc.* **94** 782–7
- [11] Masud M G, Ghosh A, Sannigrahi J and Chaudhuri B K 2012 Observation of relaxor ferroelectricity and multiferroic behaviour in nanoparticles of the ferromagnetic semiconductor La(2)NiMnO(6) *J. Phys. Condens. Matter* **24** 295902

- [12] Maiti R P, Dutta S and Mukherjee M 2012 Magnetic and dielectric properties of sol-gel derived nanoparticles of double perovskite Y_2NiMnO_6 *J. Appl. Phys.* **112**
- [13] Zhang Z, Jian H, Tang X, Yang J, Zhu X and Sun Y 2012 Synthesis and characterization of ordered and disordered polycrystalline $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ thin films by sol-gel *Dalt. Trans.* **41** 11836–40
- [14] Truong K, Singh M, Jandl S and Fournier P 2009 Influence of Ni/Mn cation order on the spin-phonon coupling in multifunctional $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ epitaxial films by polarized Raman spectroscopy *Phys. Rev. B* **80** 134424
- [15] Kumar S, Giovannetti G, van den Brink J and Picozzi S 2010 Theoretical prediction of multiferroicity in double perovskite $\text{Y}_{-2}\text{NiMnO}_{-6}$ *Phys. Rev. B* **82** 1–6
- [16] Matar S F, Subramanian M a., Villesuzanne a., Eyert V and Whangbo M-H 2007 First principles investigation of the electronic structure of $\text{La}_2\text{MnNiO}_6$: An insulating ferromagnet *J. Magn. Magn. Mater.* **308** 116–9
- [17] M. Balkanski, R. Wallis E H 1983 Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon *Phys. Rev. B* **28** 1928
- [18] Viswanathan M, Kumar P S A, Bhadram V S, Narayana C, Bera a K and Yusuf S M 2010 Influence of lattice distortion on the Curie temperature and spin-phonon coupling in $\text{LaMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ *J. Phys. Condens. Matter* **22** 346006
- [19] Iliev M N, Guo H and Gupta a. 2007 Raman spectroscopy evidence of strong spin-phonon coupling in epitaxial thin films of the double perovskite $\text{La}_{-2}\text{NiMnO}_{-6}$ *Appl. Phys. Lett.* **90** 151914
- [20] Nair H S, Swain D, N. H, Adiga S, Narayana C and Elizabeth S 2011 Griffiths phase-like behavior and spin-phonon coupling in double perovskite $\text{Tb}_2\text{NiMnO}_6$ *J. Appl. Phys.* **110** 123919
- [21] Truong K D, Singh M P, Jandl S and Fournier P 2011 Investigation of phonon behavior in $\text{Pr}_2\text{NiMnO}_6$ by micro-Raman spectroscopy *J. Phys. Condens. Matter* **23**
- [22] Das H, Waghmare U V., Saha-Dasgupta T and Sarma D D 2008 Electronic Structure, Phonons, and Dielectric Anomaly in Ferromagnetic

- Insulating Double Perovskite $\text{La}_{2}\text{NiMnO}_{6}$ *Phys. Rev. Lett.* **100** 186402
- [23] Luo X, Sun Y P, Wang B, Zhu X B, Song W H, Yang Z R and Dai J M 2009 The magnetic entropy change in the double perovskite $\text{La}_{2}\text{NiMnO}_{6}$ with strong spin-phonon coupling *Solid State Commun.* **149** 810–3
- [24] Srinu Bhadram V, Rajeswaran B, Sundaresan a. and Narayana C 2013 Spin-phonon coupling in multiferroic RCrO_{3} (R=Y, Lu, Gd, Eu, Sm): A Raman study *EPL (Europhysics Lett.)* **101** 17008
- [25] Laverdiere J, Jandl S and Mukhin A 2006 Spin-phonon coupling in orthorhombic R Mn O_{3} (R= Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y): A Raman study *Phys. Rev. B* **73** 1–5
- [26] Vermette J, Jandl S and Gospodinov M M 2008 Raman study of spin-phonon coupling in ErMnO_{3} *J. Phys. Condens. Matter* **20** 425219
- [27] Iliev M, Abrashev M, Litvinchuk a., Hadjiev V, Guo H and Gupta a. 2007 Raman spectroscopy of ordered double perovskite $\text{La}_{2}\text{CoMnO}_{6}$ thin films *Phys. Rev. B* **75** 104118
- [28] Alexandra Navrotsky D J W 1873 Perovskite: A Structure of Great Interest to Geophysics and Materials Science *Geophys. Monogr. Ser.* **45** 45
- [29] Glazer A M 1972 The Classification of Tilted Octahedra in Perovskites *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **28** 3384–92
- [30] Lufaso M W and Woodward P M 2001 Prediction of the crystal structures of perovskites using the software program SPuDS *Acta Crystallogr. Sect. B* **57** 725–38
- [31] Anderson M T, Greenwood K B, Taylor G A and Poeppelmeier K R 1993 B-CATION ARRANGEMENTS IN DOUBLE PEROVSKITES *Prog. Solid St. Chem.* **22** 197–233
- [32] Vasala S and Karppinen M 2014 $\text{A}_{2}\text{B}'\text{B}''\text{O}_{6}$ perovskites: a review *Prog. Solid State Chem.* **14** 1–106
- [33] Truong K, Laverdière J, Singh M, Jandl S and Fournier P 2007 Impact of CoMn cation ordering on phonon anomalies in $\text{La}_{2}\text{CoMnO}_{6}$ double perovskites: Raman spectroscopy *Phys. Rev. B* **76** 132413

- [34] Shi C, Hao Y and Hu Z 2011 Local valence and physical properties of double perovskite $\text{Nd}_2\text{NiMnO}_6$ *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** 245405
- [35] Mouallem-Bahout M, Roisnel T, Bourée F, André G, Moure C and Peña O 2007 Neutron diffraction evidence for a cationic order in the $\text{REMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ ($\text{RE}=\text{La}, \text{Nd}$) and $\text{YMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ perovskites *Prog. Solid State Chem.* **35** 257–64
- [36] Bull C, Gleeson D and Knight K 2003 Determination of B-site ordering and structural transformations in the mixed transition metal perovskites $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ and $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ *J. Phys. Condens. ...* **15** 4927–36
- [37] Howard C J, Kennedy B J and Woodward P M 2003 Ordered double perovskites - a group-theoretical analysis *Acta Crystallogr. Sect. B* **B59** 463–71
- [38] Bull C L and McMillan P F 2004 Raman scattering study and electrical properties characterization of elpasolite perovskites $\text{Ln}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ ($\text{Ln} = \frac{1}{4}\text{La}$; SmyGd and $\text{B}; \text{B}''=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) *J. Solid State Chem.* **177** 2323–8
- [39] Luo X, Wang B, Sun Y P, Zhu X B and Song W H 2008 Critical behavior of double perovskite $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ *J. Phys. Condens. Matter* **20** 465211
- [40] Mahato D K, Dutta a. and Sinha T P 2010 Impedance spectroscopy analysis of double perovskite $\text{Ho}_2\text{NiTiO}_6$ *J. Mater. Sci.* **45** 6757–62
- [41] Kang J-S, Kim G, Lee H J, Kolesnik S, Dabrowski B, Lee H, Kim J-Y, Lee J, Kim B and Min B I 2009 Investigation of valence states and electronic structure of ferromagnetic double-perovskite $\text{La}_{2-x}\text{MnNiO}_6$ by using synchrotron radiation *J. Appl. Phys.* **105** 07D721
- [42] Tang M H, Xiao Y G, Jiang B, Hou J W, Li J C and He J 2011 The giant dielectric tunability effect in bulk Y_2NiMnO_6 around room temperature *Appl. Phys. A* **105** 679–83
- [43] Yang W Z, Liu X Q, Zhao H J, Lin Y Q and Chen X M 2012 Structure, magnetic, and dielectric characteristics of $\text{Ln}_2\text{NiMnO}_6$ ($\text{Ln}=\text{Nd}$ and Sm) ceramics *J. Appl. Phys.* **112** 064104
- [44] Iliev M N, Gospodinov M M, Singh M P, Meen J, Truong K D, Fournier P and Jandl S 2009 Growth, magnetic properties, and Raman scattering of $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ single crystals *J. Appl. Phys.* **106** 023515

- [45] Rogado N S, Li J, Sleight a. W and Subramanian M a. 2005 Magnetocapacitance and Magnetoresistance Near Room Temperature in a Ferromagnetic Semiconductor: $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ *Adv. Mater.* **17** 2225–7
- [46] Chandrasekhar K D, Das A K, Mitra C and Venimadhav A 2012 The extrinsic origin of the magnetodielectric effect in the double perovskite $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ *J. Phys. Condens. Matter* **24**
- [47] Y.Q. Lin, X.M. Chen X Q L 2009 Relaxor-like dielectric behavior in $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ double perovskite ceramics *Solid State Commun.* **149** 784–7
- [48] K.D. Truong, M.P. Singh, S. Jandl P F 2009 Influence of Ni/Mn cation order on the spin-phonon coupling in multifunctional $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ epitaxial films by polarized Raman spectroscopy *Arxiv*
- [49] R.J. Booth, R. Fillman, H. Whitaker, Abanti Nag, R. M. Tiwari, K. V. Ramanujachary, J. Gopalakrishnan S E L 2009 An investigation of structural, magnetic and dielectric properties of R_2NiMnO_6 (R=rare earth, Y) *Mater. Res. Bull.* **44** 1559–64
- [50] Y R M O R E, Ni M, Peña O, Barahona P, Gil V, Tartaj J and Moure C 2008 Cerámica y Vidrio Magnetic behavior of solid solutions **142** 138–42
- [51] Goodenough J B 1955 Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites $[\text{La}, \text{M}(\text{II})]\text{MnO}_3$ *Phys. Rev.* **100** 564–73
- [52] Kanamori J 1959 SUPEREXCHANGE INTERACTION OF ELECTRON AND SYMMETRY PROPERTIES OF ELECTRON ORBITALS *J. Phys. Chem. Solids* **10** 87–98
- [53] Rousseau D L, Bauman R P and Porto S P S 1981 Normal Mode Determination in Crystals *J. Raman Spectrosc.* **10** 253–90
- [54] Silva E N 2008 *Propriedades vibracionais de perovskitas complexas ordenadas* (UFC)
- [55] Benedek N a., Mulder A T and Fennie C J 2012 Polar octahedral rotations: A path to new multifunctional materials *J. Solid State Chem.* **195** 11–20
- [56] Mouallem-Bahout M, Roisnel T, André G, Gutierrez D, Moure C and Peña O 2004 Nuclear and magnetic order in $\text{Y}(\text{Ni}, \text{Mn})\text{O}_3$ manganites by neutron powder diffraction *Solid State Commun.* **129** 255–60

- [57] Yang W Z, Liu X Q, Lin Y Q and Chen X M 2012 Structure, magnetic, and dielectric properties of $\text{La}_2\text{Ni}(\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_6$ ceramics *J. Appl. Phys.* **111** 084106
- [58] Zhang G, Li G, Liao F, Fu Y, Xiong M and Lin J 2011 Crystal growth and magnetic properties of the double perovskites R_2MnNiO_6 ($\text{R}=\text{Pr}$, Sm and Ho) by a hydrothermal route *J. Cryst. Growth* **372** 262–6
- [59] Ubaldini A and Carnasciali M M 2008 Raman characterisation of powder of cubic RE_2O_3 ($\text{RE}=\text{Nd}$, Gd , Dy , Tm , and Lu), Sc_2O_3 and Y_2O_3 *J. Alloys Compd.* **454** 374–8
- [60] Iliev M, Padhan P and Gupta a. 2008 Temperature-dependent Raman study of multiferroic $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ thin films *Phys. Rev. B* **77** 172303
- [61] Maiti R P, Dutta S, Mukherjee M, Mitra M K and Chakravorty D 2012 Magnetic and dielectric properties of sol-gel derived nanoparticles of double perovskite Y_2NiMnO_6 **112** 044311
- [62] Baltensperger W and Helman J S 1968 Influence of magnetic order in insulators on the optical phonon frequency *Helv. Phys. Acta* **41** 668–73
- [63] Granado E, García A, Sanjurjo J A, Rettori C, Torriani I, Prado F, Sanchez R D, Caneiro A and Oseroff S B 1999 Magnetic ordering effects in the Raman spectra of $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ *Phys. Rev. B* **60** 11 879–11 882
- [64] Bahoosh S G, Wesselinowa J M and Trimper S 2012 The magnetoelectric effect and double-perovskite structure *Phys. Status Solidi* **249** 1602–6
- [65] Azuma M, Takata K, Saito T, Ishiwata S, Shimakawa Y and Takano M 2005 Designed Ferromagnetic, Ferroelectric $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ *J. Am. Ceram. Soc* **127** 1719–22
- [66] Schmid H 2008 Some symmetry aspects of ferroics and single phase multiferroics *J. Phys. Condens. Matter* **20** 434201
- [67] Litvin D B 2008 Ferroic classifications extended to ferrotoroidic crystals *Acta Crystallogr. Sect. A* **A64** 316–20
- [68] Fiebig M 2005 Revival of the magnetoelectric effect *J. Phys. D. Appl. Phys.* **38** R123–52

8 APÊNDICE - APARATO EXPERIMENTAL

8.1 PROCESSO DE SÍNTESE

A mistura dos óxidos foi feita num almofariz com pistilo, ambos de ágata.



Figura 57: Almofariz com pistilo, ambos de ágata.

E, peneirado numa peneira inox de malha 100 mesh (150 μm).



Figura 58: Peneira inox. Malha com abertura de 150 μm (mesh 100).

As misturas foram condicionadas num cadinho de alumina.

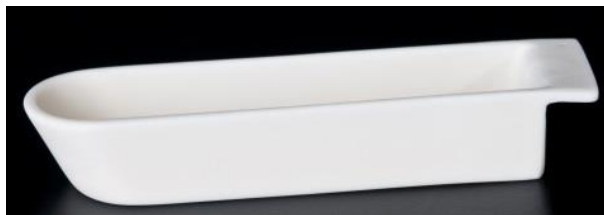


Figura 59: Cadinho navícula de alumina.

E, calcinamos à temperatura de 1000°C por 12 horas, dentro de num forno de resistência elétrica (EDG-1800, Controlador 3P-S), repetindo o ciclo (moagem, peneiração e aquecimento) dez vezes, sendo obtido uma boa porcentagem da amostra desejada.



Figura 60: Forno mufla EDG 1800, com limite máximo temperatura de 1200°C .

Por fim, após obtermos o pó cerâmico da amostra, formamos a pastilha (*pellet* ou *bulk*) cerâmica submetida a uma pressão de 10 toneladas, e a mesma

sinterizamos à temperatura de 1400°C por 24 horas num forno (EDG-1700 Sinter, Controlador 10P-S).



Figura 61: Forno de micro-ondas EDG Sinter-1700, com limite máximo de temperatura de 1700°C.

8.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Para análise da Difração de raios X, em pó, das amostras cerâmicas $(Y,Nd \text{ e } Gd)_2NiMnO_6$ usamos um difratômetro de raios X Burke D8 Advance, com fonte de radiação $Cu-K\alpha_1$, cujo comprimento de onda é $\lambda = 0,15418 \text{ nm}$. Após a colimação por um espelho de Göbel e através de um cristal de germânio (Ge) sua frequência foi monocromatizada. E por fim, o feixe atravessa um obturador em direção a amostra no intervalo 2θ 10°-100°, com passo de 0.02° 2θ . O sistema de varredura do difratômetro de raios X é baseado num goniômetro circular duplo, blindado numa câmara à prova de interferência radioativa. Através de um microprocessador o goniômetro é controlado com

alta precisão, e os sinais eletrônicos são enviados ao tubo de raios X e ao detector. Como é mostrado na Figura 62.

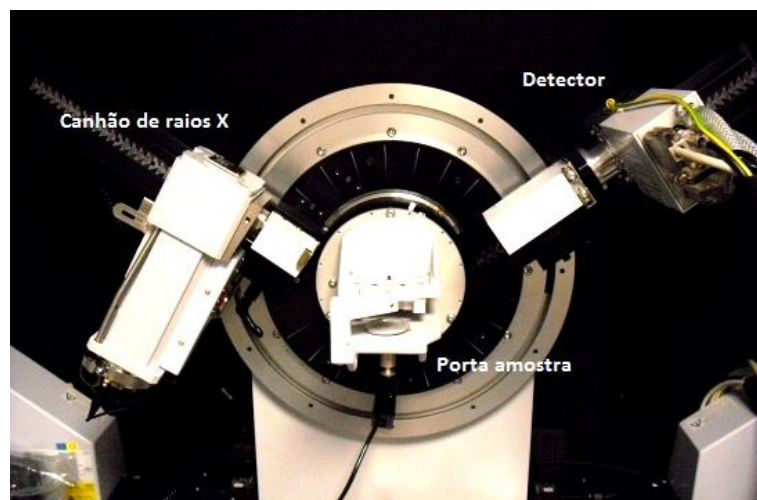


Figura 62: Goniômetro circular duplo do difratômetro de raios X da Bruker, D8 Advance.

8.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os espectros Raman de fônons das amostras $(Y, Nd \text{ e } Gd)_2NiMnO_6$ obtivemos através de um espectrômetro Jobin Yvon, modelo T64000, equipado com um detector CCD resfriado a nitrogênio líquido, como mostramos na Figura 63. A radiação incidente, oriunda de um laser de argônio operando em 514.5 nm, foi levada até a amostra através de um microscópio confocal Olympus, modelo BX-40. A potência de saída do laser foi de 200 mW, focalizado na amostra por uma lente objetiva de longa distância (20x; 20.5 mm). Na Figura 64 mostramos o esquema do espectrômetro Jobin Yvon T64000.

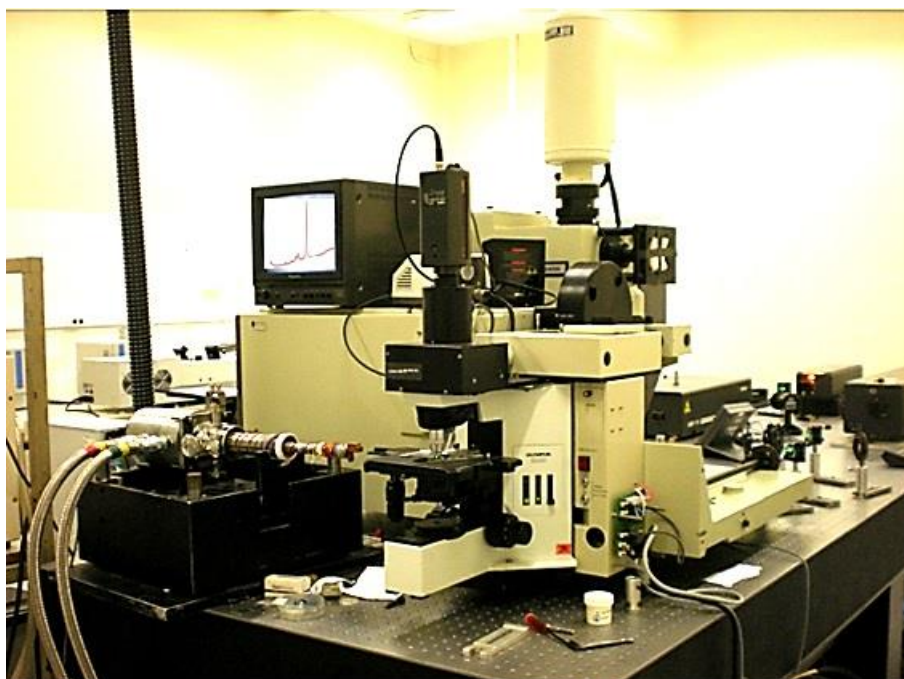


Figura 63: Espectrômetro Jobin-Yvon T64000, com uma linha de laser de argônio como fonte de excitação operando a 514,5 nm.

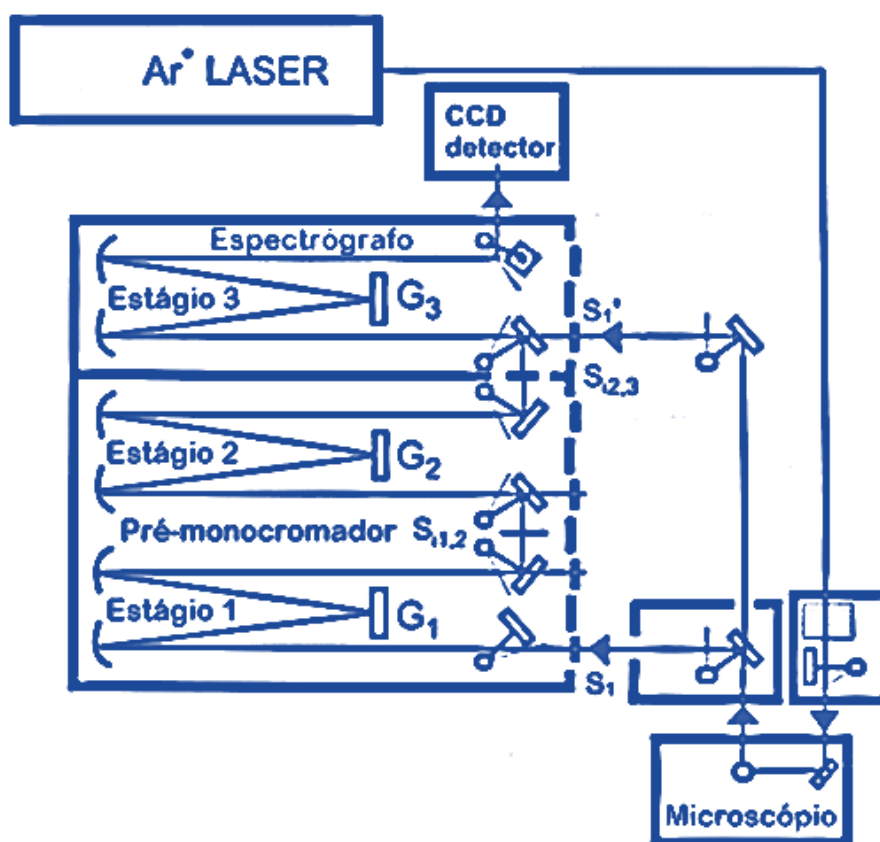


Figura 64: Esquema do Espectrômetro Jobin-Yvon T64000.

Para realizarmos as medidas de baixa temperatura, o resfriamento foi obtido por um sistema de refrigeração de ciclo fechado de hélio modelo CSA-202 da *Air Products and Chemicals* (GGI) e ajustado por um controlador de temperatura, modelo Lakeshore 330, como mostramos na Figura 65.

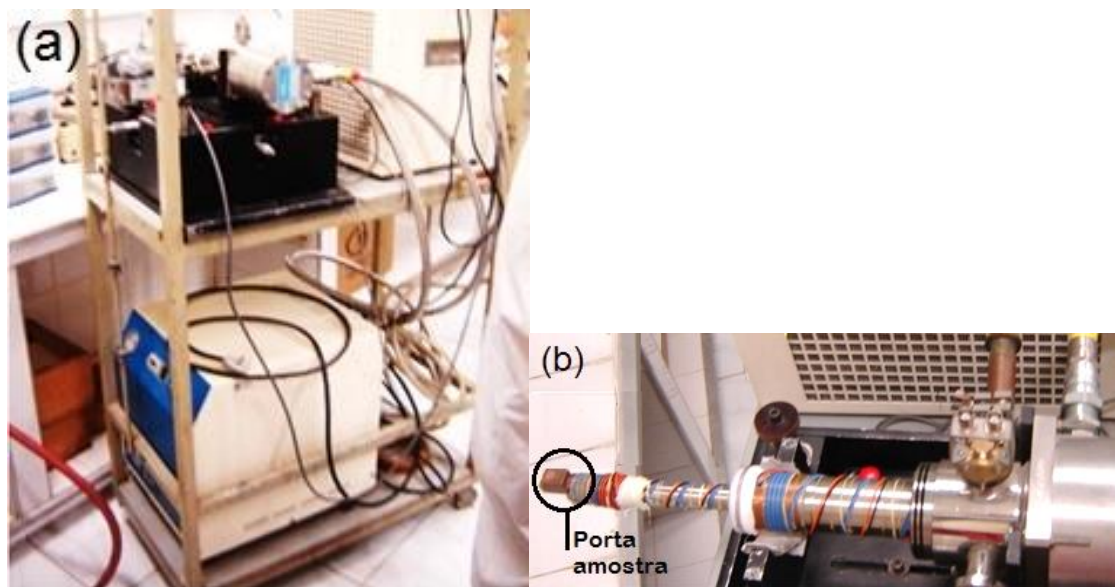


Figura 65: Sistema de refrigeração de ciclo fechado de hélio: (a) vista completa (b) detalhe do dedo frio sem a “camisa”.

Para as medições de espectroscopia Raman de altas temperatura, realizamos num forno de fabricação caseira, como mostramos na Figura 66, automatizado por um controlador de temperatura tipo PID (*proportional-integral-differential*). Na Figura 67 mostramos o diagrama de instalação do sistema do forno de fabricação própria.

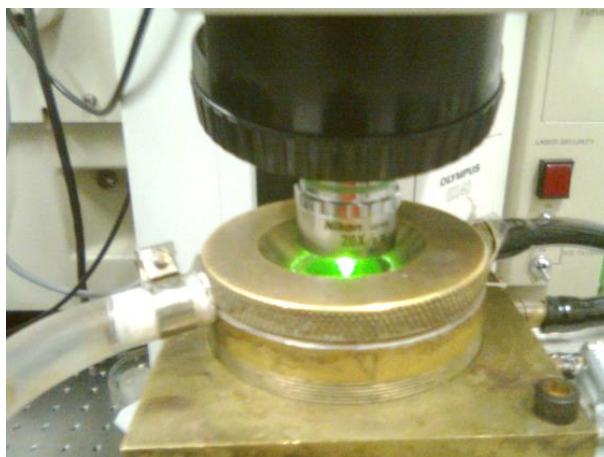


Figura 66: Forno de fabricação caseira, para as medições de espectroscopia Raman de altas temperaturas.

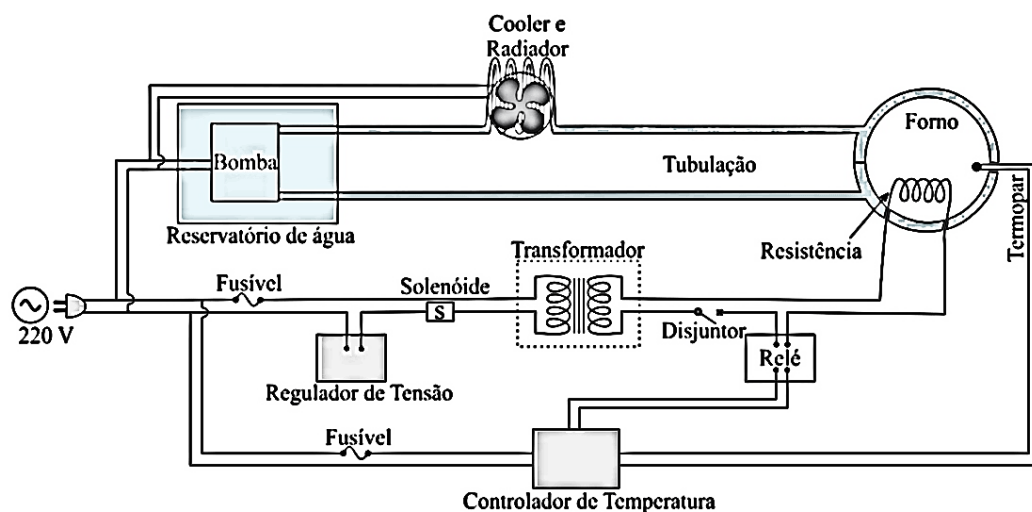


Figura 67: Diagrama de instalação do sistema de controle de temperatura do forno de fabricação caseira, utilizado nas medidas Raman para altas temperaturas. Extraída da referência [6].

9 ANEXOS

ARTIGOS PUBLICADOS REFERENTES A TESE

APPLIED PHYSICS LETTERS 102, 192902 (2013)



Spin-phonon coupling in Y_2NiMnO_6 double perovskite probed by Raman spectroscopy

Raimundo Bezerra Macedo Filho,¹ Alejandro Pedro Ayala,² and Carlos William de Araujo Paschoal^{3,a)}

¹Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, PO Box 6030, Campus do Pici, 60455-760 Fortaleza - CE, Brazil and Departamento de Física, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão, IFMA, 65030-005 São Luís - MA, Brazil

²Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, PO Box 6030, Campus do Pici, 60455-760 Fortaleza - CE, Brazil

³Departamento de Física, CCET, Universidade Federal do Maranhão, 65085-580 São Luís - MA, Brazil and Department of Materials Science and Engineering, University of California Berkeley, Berkeley, California 94720-1760, USA

(Received 27 February 2013; accepted 27 April 2013; published online 13 May 2013)

Temperature-dependent Raman spectroscopy measurements in Y_2NiMnO_6 ceramics were performed in the 20 K–850 K range. A detailed analysis of the temperature dependence of the phonon energy of the oxygen octahedra stretching mode shows an anomalous softening below the Curie temperature. This effect was ascribed to a spin-phonon coupling, suggesting that the oxygen octahedra stretching vibrational mode stabilizes the magnetic interaction. The observed spin-phonon coupling is stronger than those reported in other $\text{Re}_2\text{NiMnO}_6$ double perovskites, suggesting that the rare earth ionic radius is not the unique parameter influencing the magnitude of this effect. © 2013 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4804988>]

Recently, multiferroic oxides have attracted much attention due to their possible applications as more efficient memories¹ and spintronics;² additionally, they show unique fundamental physics properties,³ mainly as thin films.^{4–6} In this scenario, perovskite-based materials, such as BiFeO_3 and YMnO_3 , play an essential role as a model compounds for most of the multiferroic systems.⁷

Many ordered double perovskites $\text{RE}_2\text{Me}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$ (with RE=rare earth and Me=Metal) are ferromagnetic due to the $\text{Me}^{2+}\text{—O—Mn}^{4+}$ superexchange interaction. They can exhibit several other interesting properties such as large magnetocapacitance and magnetoresistance⁸ and relaxor ferroelectricity.⁹ Quantum mechanical calculations also have suggested that some members of this family could exhibit a multiferroic character.^{10–12}

Particularly, in the case of Y_2NiMnO_6 (YNMO) double perovskite, recent density-functional theory (DFT) calculations¹¹ were performed to elucidate the possibility of finding novel multiferroics in rare-earths $\text{RE}_2\text{NiMnO}_6$ double perovskites. This investigation proposed YNMO as polar in its magnetic ground state with an intrinsic polarization comparable with other magnetically driven ferroelectrics.^{13–16} The calculations also show that YNMO has an E^* -type ferromagnetic state which is well known to assist the ferroelectricity. Tang *et al.*¹⁷ observed a giant dielectric tunability in bulk YNMO at approximately room temperature, which was attributed to the charge ordering of Ni^{2+} and Mn^{4+} ions. Also, Maiti *et al.*¹⁸ proved that YNMO has a monoclinic structure, based on the Rietveld analysis of the X-ray powder

diffraction data of nanoparticles obtained by a sol-gel method. The same authors, using X-ray photoelectron spectroscopy studies, observed that a $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ratio of 0.64 in the investigated nanocrystals. The temperature variation of the reported resistivity was explained on the basis of a small polaron hopping conduction mechanism, being Mn^{3+} and Mn^{4+} at the hopping sites.¹⁸ The nanocrystals exhibited ferromagnetic properties with a Curie temperature around 92 K. This behaviour was ascribed to a ferromagnetic superexchange interaction between Mn^{4+} and Ni^{2+} ions. Spin glass behavior was ruled out on the basis of ac magnetic susceptibility data. The nanocrystals exhibited a peak in the dielectric constant at a temperature of 535 K indicating a ferroelectric transition. Even though there is still scarce information about the physical properties of YNMO, the reported experimental results^{17,18} are consistent with the prediction of the theoretical calculations.¹¹

Ferromagnetic compounds usually exhibit a spin-phonon coupling, and Raman spectroscopy has been extensively employed to study this effect in several simple and double perovskites.^{19–27} Thus, the aim of this contribution is to use Raman spectroscopy to probe the spin-phonon coupling in YNMO ceramics.

Polycrystalline YNMO was synthesized by a solid state route according to a stoichiometric mixture of Y_2O_3 , NiO , and MnO . The sample was calcined ten times at 1000 °C for 12 h. Between each calcination the sample was grounded in an Agatha mortar and sieved to obtain a homogeneous powder. Finally, the sample was sintered at 1400 °C for 24 h. The crystalline structure was investigated with X-ray powder diffraction (XRD – Bruker D8 Advance), in a continuous scanning mode using Cu-K α radiation. The XRD pattern was compared with data obtained by Tang *et al.*,¹⁷ which confirms the YNMO phase obtaintment. Also, the diffraction

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed. Electronic addresses: paschoal@ufma.br; paschoal.william@berkeley.edu; and paschoal.william@gmail.com. Phone: +55 98 3301.9209. Fax: +55 98 3301 8204.

ARTIGOS SUBMETIDOS REFERENTES A TESE

Role of rare-earth ionic radii on the spin-phonon coupling in multiferroic ordered double perovskites

R. B. Macedo Filho, D. A. B. Barbosa, H. Reichlova, X. Marti, A. Menezes, A. P. Ayala, C. W. A. Paschoal

(Submitted on 11 Sep 2014)

In this paper we investigated the influence of the rare-earth ionic radii on the spin-phonon coupling in RE₂NiMnO₆ double perovskites by Raman spectroscopy. Spin-phonon in dense Nd₂NiMnO₆ and Gd₂NiMnO₆ ceramics were investigated by Raman spectroscopy at low temperatures. The magnitude of the coupling observed in comparison with other isostructural compounds shows that it is not influenced by the rare-earth ionic radius, as well as the deviation of the position of the stretching phonon in the ferromagnetic phase with relation to the anharmonic contributions follows a power law.

Comments: 13 pages, 3 Figures

Subjects: **Materials Science** (cond-mat.mtrl-sci)

Cite as: [arXiv:1409.3548](#) [cond-mat.mtrl-sci]

(or [arXiv:1409.3548v1](#) [cond-mat.mtrl-sci] for this version)

Submission history

From: Carlos William Paschoal Dr [[view email](#)]

[v1] Thu, 11 Sep 2014 19:20:19 GMT (507kb)