



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Flávio Francisco Ivashita

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO
DE PEROVSKITAS DO TIPO
 $TR(Fe_xV_{1-x})O_3$ ($TR=La - Er, Y$)

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior

Maringá - PR
2010



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Flávio Francisco Ivashita

Tese apresentada à Universidade Estadual de Maringá, para a obtenção do grau de “Doutor em Física”.

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Jr.

Maringá - PR
2010

“Se fiz descobertas valiosas, foi mais por ter paciência do que qualquer outro talento”.

Isaac Newton.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço minha esposa Simone pela companhia, apoio e incentivo, demonstrando carinho, amor e “paxão”, é ela quem me diverte constantemente com seus “dragões”.

Agradeço aos meus pais, Oliver e Clarice, que além de me guiar pelo caminho do conhecimento, pôde me ensinar muito sobre caráter, prudência e tranquilidade. Aos meus irmãos, Edna e Rodrigo, que verdadeiramente torcem por mim, e apesar das distâncias, nossos poucos encontros são momentos de muita felicidade e diversão.

Sou grato ao professor Andrea, que desde o início, mesmo quando eu ainda nem o conhecia, depositou confiança no meu potencial acadêmico. Após anos de pesquisa, continua acreditando em meu trabalho e me orientando com muita seriedade, permitindo a minha autonomia e crescimento profissional.

Gostaria de fazer um agradecimento especial aos meus colegas de laboratório, Valdecir (quem mais me ajudou), Carla (a mais implicante), Fábio (pela hora sagrada do cafezinho), Airton, Graciele, Rose e Shalimar, uma equipe unida no trabalho, mas, diga-se de passagem, com muita discordância quando combinávamos de sair.

Agradeço também ao Klebson, “Paulinho” e Pablo, amigos e colegas de trabalho, que estão longe, mas nem por isso deixaram de me ajudar.

Aos professores e colegas de trabalho, Maurício, “Canê”, Jusmar, José Carlos, Maria Luiza e ao professor Wilson.

À colaboração Argentina, em especial meus agradecimentos a Maria Cecilia, Valeria e Elisa pela ajuda no refinamento e medidas de Raios-X.

Ao Professor Jacob Schaff pelas medidas de magnetização.

Ao professor Eduardo Di Mauro pela medida de EPR.

A todos os técnicos e funcionários do Departamento de Física e da Pós-graduação, em especial, ao “Marquinho”, e a Akiko, pela presteza do trabalho realizado.

Por fim, agradeço a todos que contribuíram para a realização deste trabalho, e que por acaso eu esqueci de mencionar.

RESUMO

Perovskitas metaestáveis do tipo $TR(Fe_xV_{1-x})O_3$ (com $TR = La - Er, Y$) foram sintetizadas por solidificação rápida e caracterizadas estruturalmente, magneticamente e quanto às propriedades hiperfinas, por difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão, magnetometria e espectroscopia Mössbauer. Estas soluções sólidas cristalizam com simetria ortorrômbica (grupo espacial $Pbnm$), com os cátions de ferro e vanádio aleatoriamente distribuídos nos sítios octaédricos da estrutura da perovskita. Para a principal composição estudada (i.e., para $X = 0,50$), os parâmetros de rede destes compostos seguem linearmente a contração lantanídea e grupos de dois ou três ortoferrivanados - como aqui foram batizados - apresentam dependências da magnetização com a temperatura similares entre si. O comportamento magnético para qualquer destes sistemas é muito complexo, embora todos evidenciem, próximo da temperatura ambiente, uma transição entre estados magneticamente ordenados e não-ordenados. A co-existência de ferro e vanádio na mesma rede da perovskita preserva simultaneamente algumas propriedades magnéticas das ortoferritas e outras dos ortovanadatos, num efeito combinado que depende do TR. Dependendo também do lantanídeo que constitui a perovskita, os íons de ferro podem estar presentes com duas valências (i.e., Fe^{2+} e Fe^{3+}). A 85 K, os cátions férricos ocupam dois sítios magneticamente diferentes, indicando que uma transição de fase acontece com a redução da temperatura. Atribui-se esta transição a um ordenamento orbital do tipo freqüentemente observado para ortovanadatos.

ABSTRACT

Metastable perovskites of the TR(Fe_xV_{1-x}O₃) type (with TR = La – Er, Y) were synthesized by rapid solidification and characterized structurally, magnetically and regarding the hyperfine properties by X-ray diffraction, transmission electron microscopy, magnetometry and Mössbauer spectroscopy. These solid solutions crystallize with the orthorhombic symmetry (*Pbnm*) and iron and vanadium cations are randomly distributed throughout the octahedral sites of the perovskite structure. For the most studied composition (i.e., X = 0.50), the lattice parameters of these compounds closely follow the lanthanide contraction and groups of two or three “orthoferrivanadates” - as they were hereby baptized – present similar dependence on the magnetization on the temperature. The magnetic behavior for any of these systems is very complex, although all of them reveal, close to the room temperature, a transition between ordered and not-ordered magnetic states. The co-existence of iron and vanadium in the same perovskite lattice retains simultaneously some of the magnetic properties of orthoferrites and orthovanadates, in a combined effect that depends on the TR. Also depending on the lanthanide composing the perovskite, the iron cations can be present with two valences (i.e., Fe²⁺ and Fe³⁺). At 85 K, the ferric cations occupy two magnetically different sites, indicating that a phase transition takes place decreasing the temperature. This transition is attributed to an orbital ordering of the type frequently revealed for orthovanadates.

Índice de Figuras

Figura 2.1 – a) Célula unitária da perovskita cúbica e o octaedro ocupado pelo cátion B, b) representação dos octaedros unidos pelos vértices.....	4
Figura 2.2 – Perovskita dupla do tipo $A_2BB'O_6$	5
Figura 2.3 – Estrutura cristalina do tipo $Pbnm$ para as ortoferritas de terras-raras.....	6
Figura 2.4 – Parâmetros de rede (a , b e c) vs. número atômico das ortoferritas de terras-raras. [20].....	7
Figura 2.5 – Ângulo β do parâmetro de rede vs. número atômico das ortoferritas de terras-raras. [20].....	8
Figura 2.6 – Difractograma de raios X para a ortoferrita $PrFeO_3$. No quadro pequeno mostra-se o parâmetro de rede das perovskitas, em função do raio iônico do TR. [21].....	8
Figura 2.7 – Ângulos entre as ligações Fe – O – Fe, como função do raio iônico do terra-rara. [21].....	9
Figura 2.8 – Configurações fundamentais para os momentos magnéticos em ortoferritas de TR. [5].....	10
Figura 2.9 – Resumo das configurações de spin, como experimentalmente observado em ortoferritas de terras-raras. [5].....	10
Figura 2.10 – Variação da temperatura de Néel em função dos íons de terra-rara. [19]..	12
Figura 2.11 – Espectros Mössbauer para $DyFeO_3$ (a) e $PrFeO_3$ (b), obtidos na região das temperaturas de transição magnética. [22].....	13
Figura 2.12 – Campo magnético hiperfino $H_n(T)$, normalizado para o valor de zero absoluto $H_n(0)$ (a) e Temp. de Néel, obtidos experimentalmente e calculado (b). [22].....	15
Figura 2.13 – Curvas de magnetização para o $GdFeO_3$ (a) e $ErFeO_3$ (b) com campos aplicados de 2800, 5700 e 8000 Oe. [24].....	15
Figura 2.14 – Curvas de magnetização para o $SmFeO_3$ (a) e o $NdFeO_3$ (b), com campos aplicados de 2800, 5700 e 8000 Oe. [24].....	16
Figura 2.15 – $M(T)$ (a) e $1/\chi(T)$ (b) para nanopartículas de ortoferritas de terras-raras. [25].....	17

Figura 2.16 – Magnetização vs. temperatura, para algumas ortoferritas. [26]	17
Figura 2.17 – Magnetização vs. temperatura, para o DyFeO ₃ . [27]	18
Figura 2.18 – Magnetização vs. temperatura, para o CeFeO ₃ . [28]	18
Figura 2.19 – Magnetização vs. temperatura, para as ortoferritas ErFeO ₃ (a), HoFeO ₃ (b) e YFeO ₃ (c). [29]	19
Figura 2.20 – Difractogramas dos ortovanadatos sintetizados por Martínez-Lope <i>et al.</i> [30]	20
Figura 2.21 – Representação dos ordenamentos orbitais encontrados em compostos TRVO ₃ : tipo C (a) e tipo G (b). [14]	22
Figura 2.22 – Diagrama de fase de ordenamento orbital e magnético para os ortovanadatos. [14]	23
Figura 2.23 – Representação dos ordenamentos orbitais e dos ordenamentos de spin para os ortovanadatos. [15]	23
Figura 2.24 – Inverso da suscetibilidade magnética em função da temperatura para YVO ₃ e LuVO ₃ (a). Momento magnético em função do campo magnético para GdVO ₃ e YbVO ₃ (b). [31]	24
Figura 2.25 – Inverso da suscetibilidade vs. temperatura do DyVO ₃ . [31]	25
Figura 2.26 – Curvas de magnetização para o NdVO ₃ (a) e o GdVO ₃ (b), com campos aplicados de 2800, 5700 e 8000 Oe. [24]	26
Figura 2.27 – Medidas de $\chi(T)$ para os três eixos cristalográficos do LaVO ₃ (a) e NdVO ₃ (b), com diferentes campos aplicados. [32]	28
Figura 2.28 – Medidas de $\chi(T)$ para os três eixos cristalográficos do SmVO ₃ (a) e GdVO ₃ (b), com diferentes campos aplicados. [32]	29
Figura 2.29 – Medidas de $\chi(T)$ para os três eixos cristalográficos do ErVO ₃ (a) e YVO ₃ (b), com diferentes campos aplicados. [32]	30
Figura 2.30 – Magnetização (vermelho) e inverso da condutividade térmica (azul) em função da temperatura do DyVO ₃ . [33]	31
Figura 2.31 – Inverso da suscetibilidade vs. temperatura, para os ortovanadatos de LuVO ₃ (1), SmVO ₃ (2), PrVO ₃ (3) e YbVO ₃ (4). [35]	32

Figura 2.32 – Inverso da suscetibilidade vs. temperatura, para os ortovanadatos de $TmVO_3(1)$, $GdVO_3(2)$, $ErVO_3(3)$, $TbVO_3(4)$, $HoVO_3(5)$ e $DyVO_3(4)$. [35]	32
Figura 2.33 – Inverso da suscetibilidade vs. temperatura, para os ortovanadatos de $NdVO_3(1)$ e $EuVO_3(2)$. [36]	32
Figura 2.34 – Suscetibilidade magnética vs. temperatura, para o $LaVO_3$. [37].....	34
Figura 2.35 – Suscetibilidade magnética vs. temperatura, para o $LaVO_3$: ZFC (a) e FC (b), “o” para a amostra tratada a 1100°C e “ \diamond ” para a amostra tratada a 1400°C [38]	34
Figura 2.36 – Suscetibilidade magnética vs. temperatura, para o YVO_3 : ZFC (a) e FC (b), “o” para a amostra tratada a 1100°C e “ \diamond ” para a amostra tratada a 1400°C [38]	34
Figura 2.37 – Suscetibilidade magnética vs. temperatura, para o $CeVO_3$. [39].....	35
Figura 2.38 – Parâmetro de rede vs. composição para o $YV_{1-x}Cr_xO_3$. [16]	36
Figura 2.39 – Inverso da suscetibilidade vs. temperatura, para o sistema $YV_{1-x}Cr_xO_3$. [16].....	37
Figura 2.40 – Suscetibilidade vs. temperatura, para o sistema $YV_{1-x}Fe_xO_3$. [16].....	37
Figura 2.41 – Suscetibilidade vs. temperatura, para o sistema $YV_{0,4}Fe_{0,6}O_3$. [16]	38
Figura 3.1 – Forno tubular utilizado no tratamento térmico até 1100°C.	40
Figura 3.2 – Moinho tipo planetário utilizado e representação do interior do vaso de moagem.....	41
Figura 3.3 – Forno tubular utilizado para tratamentos térmicos em $T > 1100^\circ C$	42
Figura 3.4 – Representação esquemática do forno a arco utilizado.	42
Figura 3.5 – Fluxograma das rotinas utilizadas para a preparação das amostras.....	43
Figura 3.6 – Diagrama do Espectrômetro Mössbauer utilizado.	48
Figura 3.7 – Criostato e reservatório de Hélio. O arranjo na foto é específico para a espectroscopia Mössbauer no ^{155}Gd	48
Figura 4.1 – Difratoograma da amostra tratada em atmosfera de argônio, a 1100°C/24hs. (medido com tubo de Co)	50

Figura 4.2 – Difratoograma da amostra tratada em atmosfera livre, a 1100°C/24hs.	51
Figura 4.3 – Difratoograma da amostra tratada em atmosfera livre, a 1500°C/24hs. (medido com tubo de Co)	52
Figura 4.4 – Difratoograma da amostra tratada em vácuo, a 1500°C/24hs.	52
Figura 4.5 – Difratoogramas das amostras tratadas em vácuo, a 1500°C/24hs, variando-se a concentração de ferro/vanádio.	53
Figura 4.6 – Difratoogramas das amostras TR(Fe _{0,5} V _{0,5})O ₃ , sintetizadas por fusão a arco: TR= Y (a), La (b), Ce (c), Pr (d), Nd (e), Sm (f), Eu (g), Gd (h), Tb (i), Dy (j), Ho (k) e Er (l).	54
Figura 4.7 – “Zoom” dos picos difratométricos dos ortoferrivanadatos no intervalo 31° ≤ 2θ ≤ 35°.	59
Figura 4.8 – Difratoogramas refinados das amostras TR(Fe _{0,5} V _{0,5})O ₃ : TR = La (a), Nd (b), Sm (c), Eu (d), Gd (e), Tb (f), Dy (g), Y (h), Ho (i) e Er (j).	60
Figura 4.9 – Parâmetros de redes em função dos raios iônicos dos TR. Devido à ausência de valores reportados na literatura para alguns dos raios iônicos dos TR em coordenação 12 [21 e 30], foram utilizados os raios iônicos em coordenação 9. [46].....	67
Figura 4.10 – Volume da célula unitária dos compostos TR(Fe _{0,5} V _{0,5})O ₃ , em função dos raios iônicos dos TR. A reta (em vermelho) foi obtida por regressão linear.....	68
Figura 4.11 – Micrografia tomada para o composto Ce(Fe _{0,5} V _{0,5})O ₃ e espectro EDS correspondente (a região branca indica exatamente de onde o perfil de energia foi obtido). Os picos identificados do cobre advêm do porta-amostra utilizado para a realização das medidas.	69
Figura 4.12 – Micrografia (campo claro) obtida para o composto Gd(Fe _{0,5} V _{0,5})O ₃ e espectro EDS correspondente (a região branca indica exatamente de onde o perfil de energia foi obtido).	70
Figura 4.13 – Curvas de magnetização (a) e do inverso da suscetibilidade (b) em função da temperatura, para o sistema GdFeO ₃	72
Figura 4.14 – Curvas de magnetização (a) e do inverso da suscetibilidade (b) em função da temperatura, para o sistema GdVO ₃	73
Figura 4.15 – Curvas de magnetização (a) e do inverso da suscetibilidade (b) em função da temperatura, para o sistema Gd(Fe _{0,5} V _{0,5})O ₃	74

Figura 4.16 – Curvas de magnetização (a) e do inverso da suscetibilidade (b) em função da temperatura, para o sistema Dy(Fe _{0,5} V _{0,5})O ₃	77
Figura 4.17 – Curvas de magnetização (a) e do inverso da suscetibilidade (b) em função da temperatura, para o sistema Pr(Fe _{0,5} V _{0,5})O ₃	79
Figura 4.18 – Curvas de magnetização (a) e do inverso da suscetibilidade (b) em função da temperatura, para o sistema Tb(Fe _{0,5} V _{0,5})O ₃	80
Figura 4.19 – Curvas de magnetização (a) e do inverso da suscetibilidade (b) em função da temperatura, para o sistema Ho(Fe _{0,5} V _{0,5})O ₃	81
Figura 4.20 – Curvas de magnetização (a) e do inverso da suscetibilidade (b) em função da temperatura, para o sistema Er(Fe _{0,5} V _{0,5})O ₃	82
Figura 4.21 – Curvas de magnetização (a) e do inverso da suscetibilidade (b) em função da temperatura, para o sistema LaFeO ₃	84
Figura 4.22 – Curvas de magnetização (a) e do inverso da suscetibilidade (b) em função da temperatura, para o sistema LaVO ₃	85
Figura 4.23 – Curvas de magnetização (a) e do inverso da suscetibilidade (b) em função da temperatura, para o sistema La(Fe _{0,5} V _{0,5})O ₃	86
Figura 4.24 – Curvas de magnetização (a) e do inverso da suscetibilidade (b) em função da temperatura, para o sistema Ce(Fe _{0,5} V _{0,5})O ₃	88
Figura 4.25 – Curvas de magnetização (a) e do inverso da suscetibilidade (b) em função da temperatura, para o sistema Y(Fe _{0,5} V _{0,5})O ₃	90
Figura 4.26 – Curvas de magnetização (a) e inverso da suscetibilidade (b) em função da temperatura, para o sistema Eu(Fe _{0,5} V _{0,5})O ₃	91
Figura 4.27 – Curvas de magnetização (a) e inverso da suscetibilidade (b) em função da temperatura, para o sistema Sm(Fe _{0,5} V _{0,5})O ₃	92
Figura 4.28 – Curvas de magnetização (a) e inverso da suscetibilidade (b) em função da temperatura, para o sistema Nd(Fe _{0,5} V _{0,5})O ₃	94
Figura 4.29 – Espectros Mössbauer das amostras TR(Fe _{0,5} V _{0,5})O ₃ : TR = La (a), Ce (b), Pr (c), Nd (d), Sm (e), Eu (f), Gd (g), Tb (h), Dy (i), Y (j), Ho (k) e Er (l).	98
Figura 4.30 – Desdobramento quadrupolar do dubleto 1 (vermelho) e fator de tolerância (azul), em função dos raios iônicos dos TR. A reta vermelha foi obtida por regressão linear dos pontos experimentais.	108

Figura 4.31 – Espectro Mössbauer do ^{151}Eu no $\text{Eu}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3$.	109
Figura 4.32 – Espectro Mössbauer do ^{155}Gd no $\text{Gd}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3$.	110
Figura 4.33 – Difratogramas das amostras $\text{Gd}(\text{Fe}_x\text{V}_{1-x})\text{O}_3$: $x=1$ (a), $x=0,75$ (b), $x=0,5$ (c), $x=0,25$ (d) e $x=0$ (e).	111
Figura 4.34 – Difratogramas refinados para a ortoferrita GdFeO_3 (a) e o ortovanadato GdVO_3 (b).	113
Figura 4.35 – Espectros Mössbauer para a ortoferrita GdFeO_3 , obtidos em 300 K (a) e 5 K (b).	114
Figura 4.36 – Espectros Mössbauer da amostra $\text{Gd}(\text{Fe}_{0,75}\text{V}_{0,25})\text{O}_3$, obtidos em diferentes temperaturas: 473 K (a), 373 K (b), 300 K (c), 85 K (d) e 5 K (e).	116
Figura 4.37 – Espectros Mössbauer da amostra $\text{Gd}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3$ obtidos em diferentes temperaturas: 473 K (a), 300 K (b), 250 K (c), 200 K (d), 150 K (e), 100 K (f), 85 K (g), 40 K (h) e 5 K (i). (obs. o quadro menor representa a distribuição de campo magnético hiperfino).	120
Figura 4.38 – Espectro Mössbauer da amostra $\text{Gd}(\text{Fe}_{0,25}\text{V}_{0,75})\text{O}_3$, obtido em temperatura ambiente.	126
Figura 4.39 – Área subspectral da fração paramagnética (dubleto) em função da temperatura, para as amostras $\text{Gd}(\text{Fe}_{0,75}\text{V}_{0,25})\text{O}_3$ (azul) e $\text{Gd}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3$ (vermelho).	127
Figura 4.40 – Espectros Mössbauer do ^{155}Gd para as amostras GdFeO_3 (a), $\text{Gd}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3$ (b) e GdVO_3 (c), medidos a 5 K.	128
Figura 4.41 – Espectros Mössbauer da amostra $\text{La}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3$, obtidos em diferentes temperaturas: 300 K (a), 250 K (b), 200 K (c), 150 K (d), 100 K (e), 85 K (f), 40 K (g) e 5 K (h).	131

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Parâmetros de rede (d), distâncias Fe – O (l), ângulos Fe – O – Fe (θ) e fatores de tolerância (t) para as ortoferritas TRFeO ₃ (TR = La, Pr, Sm, Gd e Ho). [21]	9
Tabela 2.2 – Temperaturas de ordem magnética, $T_C(K)^1$, para as ortoferritas de terras-raras. [23]	11
Tabela 2.3 – Temperatura de Néel T_N em ortoferritas. [22]	12
Tabela 2.4 – Parâmetros hiperfinos para as ortoferritas, medidas em temperatura ambiente. [22]	14
Tabela 2.5 – Raio iônico, parâmetro de rede (a , b e c) e parâmetro de tensão \underline{s} dos TRVO ₃ . [30].....	21
Tabela 2.6 – Comprimento das ligações (TR – O e V – O) e ângulos entre os octaedros (V – O – V) para os ortovanadatos. [30].....	22
Tabela 2.7 – Temperatura de ordem magnética dos ortovanadatos de terras-raras, T_F é a temperatura que aparece o ferromagnetismo fraco.....	25
Tabela 2.8 – Temperaturas de Néel para os ortovanadatos, como reportadas por G. V. Bazuev <i>et. al.</i> [35].....	33
Tabela 3.1 – Precursores utilizados, marcas e purezas.	39
Tabela 3.2 – Fichas do JCPDS utilizadas para identificação das perovskitas (a) e de outras fases ocorrentes neste trabalho (b).....	45
Tabela 4.1 – Dados obtidos pelo refinamento Rietveld para as amostras TR(Fe _{0,5} V _{0,5})O ₃ preparadas por fusão a arco.	66
Tabela 4.2 – Parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais dos ortoferrivanadatos.....	105
Tabela 4.3 – Parâmetros Hiperfinos do ¹⁵¹ Eu e ¹⁵⁵ Gd.	110
Tabela 4.4 – Dados obtidos pelo refinamento Rietveld para a ortoferrita e o ortovanadato de gadolínio.	114
Tabela 4.5 – Parâmetros hiperfinos do GdFeO ₃	115

Tabela 4.6 – Parâmetros hiperfinos e áreas subespectrais da amostra $Gd(Fe_{0,75}V_{0,25})O_3$, medida em diferentes temperaturas.	119
Tabela 4.7 – Parâmetros Hiperfinos e áreas espectrais da amostra $Gd(Fe_{0,5}V_{0,5})O_3$	125
Tabela 4.8 – Parâmetros hiperfinos e áreas espectrais das amostras $Gd(Fe_{0,25}V_{0,75})O_3$	127
Tabela 4.9 – Parâmetros hiperfinos do ^{155}Gd para as perovskitas de gadolínio.	130
Tabela 4.10 – Parâmetros hiperfinos e áreas espectrais do $La(Fe_{0,5}V_{0,5})O_3$, para diferentes temperaturas.....	135

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 PEROVSKITAS	4
2.2 ORTOFERRITAS	6
2.3 ORTOVANADATOS	20
2.4 SISTEMA MISTO (SOLUÇÃO SÓLIDA)	36
3 DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL	39
3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	39
3.2 TÉCNICAS DE ANÁLISE	44
3.2.1 Difractometria de Raios X (DRX)	44
3.2.2 Magnetometria	46
3.2.3 Espectroscopia Mössbauer (EM)	47
3.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	49
4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO	50
4.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	50
4.2 REFINAMENTO RIETVELD	60
4.3 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA	69
4.4 MAGNETOMETRIA	71
4.5 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	98
4.6 SISTEMA $Gd(Fe_xV_{1-x})O_3$	111
4.6.1 Difractometria de Raios X	111
4.6.2 Espectroscopia Mössbauer	114
4.7 SISTEMA $La(Fe_{0,5}V_{0,5})O_3$	131
5 CONCLUSÕES	138
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	140

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, as perovskitas têm sido objeto de muitos estudos, por tratarem-se de sistemas físicos de extremo interesse do ponto de vista estrutural e magnético e, também, devido às suas aplicações tecnológicas.

A fórmula geral destes óxidos funcionais é ABO_3 , onde A são cátions divalentes (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) ou trivalentes como os terras-raras, o bismuto e o ítrio, e B são metais de transição, também trivalentes. Entre os elementos que usualmente representados por B, destacam-se o ferro, o vanádio e o manganês, casos que constituem as três mais “eminentes” sub-famílias do grande grupo das perovskitas, que são as ortoferritas ($TRFeO_3$), os ortovanadatos ($TRVO_3$) e as manganitas ($TRMnO_3$).

Estas perovskitas, em particular, são intensivamente estudadas, pois, no conjunto, apresentam propriedades espetaculares como, por exemplo, a magnetoresistência colossal [1-2], o efeito de semi-metalicidade [3] e transições metal-isolante [4].

As ortoferritas ($TRFeO_3$) foram sintetizadas pela primeira vez por volta de 1940 [5] e, desde então, têm sido caracterizadas por, praticamente, todas as técnicas experimentais aplicáveis a cerâmicas. Suas propriedades estruturais, elétricas, magnéticas e de transição de fase, em particular, foram profundamente estudadas devido às diversas aplicações tecnológicas, tais como membrana separadora de gás, catodos em células combustíveis, catalisadores, sensores de gás, materiais magneto ópticos e válvula de spin [6-13]

Em meados da década de 1950, pesquisadores da área de estado sólido e magnetismo também voltaram sua atenção aos compostos $TRVO_3$, que exibem curiosas propriedades físicas, entre as quais, destaca-se o surpreendente ordenamento orbital [14-15]. O ordenamento orbital constitui uma fenomenologia extremamente rica e que, como veremos ao final deste trabalho, será um dos pontos a serem investigados na continuidade do mesmo.

Hipoteticamente, poder-se-ia encontrar novas propriedades e explorar outras aplicações nestes óxidos substituindo-se parcialmente os elementos A e B, na síntese de óxidos pseudo-ternários, quaternários, etc.. Entretanto, até hoje, nenhum estudo abordou de forma sistemática e extensiva sistemas mistos do tipo

$\text{TRFe}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_3$. Acredita-se que esta lacuna deva-se a dificuldades na síntese de tais compostos, uma vez que a reação por estado sólido ordinária não é capaz de, eficientemente, sintetizar este óxido pseudo-ternário monofásico.

No entanto, motivados pelas perspectivas de propriedades físicas peculiares que tais compostos poderiam apresentar, iniciou-se no Laboratório de Materiais Especiais do DFI/UEM um amplo estudo sobre esta família de perovskitas de ferro e vanádio, que, por adequação na denominação, foram batizados de **ortoferrivanadatos**.

Portanto, o principal objetivo deste trabalho foi o de produzir compostos monofásicos do tipo $\text{TR}(\text{Fe}_x\text{V}_{1-x})\text{O}_3$, onde TR é um elemento dos terras-raras ou o ítrio, caracterizando-os estruturalmente, magneticamente e quanto às propriedades hiperfinas.

Considerando a inexistência de uma rotina de síntese consagrada para tal finalidade, foi necessário testar vários processos de preparação, tais como tratamentos térmicos em diferentes temperaturas e atmosferas, moagem de alta-energia previamente ao tratamento térmico e, por fim, a fusão a arco. Este último método foi o que gerou melhores resultados, no sentido de produzir amostras com pouca ou nenhuma fase residual ou secundária.

Assim, neste trabalho foram sintetizados por fusão em forno a arco, fundamentalmente, os compostos $\text{TR}(\text{Fe}_{0,50}\text{V}_{0,50})\text{O}_3$, onde os TR's são terras-raras, com exceção dos últimos elementos da série (i.e., túlio, itérbio e lutécio), mais o ítrio.

Para o ortoferrivanadato de gadolínio, lantanídeo com momento magnético orbital nulo, variou-se a concentração relativa entre ferro e vanádio, objetivando, ao menos para este caso, elucidar a influência de uma variação mais gradativa da fração de ferro/vanádio nas propriedades dessas perovskitas mistas.

Os óxidos sintetizados foram caracterizados – estruturalmente, por meio da difração de raios X -, magneticamente, através da magnetização vs. temperatura, e quanto a propriedades hiperfinas – utilizando a espectroscopia Mössbauer, com as sondas nucleares ^{57}Fe , ^{151}Eu e ^{155}Gd .

Devido à disponibilidade local das fontes radioativas para o európio e o gadolínio, os ortoferrivanadatos contendo estes TR's foram especialmente caracterizados com o uso dessa técnica nuclear.

Também foi dada maior atenção para a caracterização do ortoferrivanadato de lantânio – TR que tem momentos magnéticos angular e orbital nulos - neste caso, na tentativa de isolar e melhor conhecer o papel dos elementos de transição nas propriedades magnéticas dos ortoferrivanadatos.

Para que o leitor deste trabalho possa conhecer o “estado da arte” sobre perovskitas, particularmente no que tange a propriedades estruturais, magnéticas e hiperfinas, no capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre ortoferritas e ortovanadatos.

Os diferentes processos de síntese aqui testados até a determinação da rotina de preparação de amostras mais adequada, bem como as técnicas experimentais de análise aplicadas na caracterização dos ortoferrivanadatos produzidos, são descritos no capítulo 3.

No capítulo 4 apresenta-se e discute-se todos os resultados experimentais aqui obtidos, separando-se em blocos, inicialmente por técnica experimental e, ao cabo, abordando os lantanídeos cujos ortoferrivanadatos foram mais extensivamente caracterizados.

Por fim, no capítulo 5, são apresentadas as principais conclusões deste trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PEROVSKITAS

Perovskitas são, em geral, óxidos que apresentam fórmula ideal do tipo ABO_3 , onde o elemento A pode ser um alcalino, alcalino terroso, metal terra-rara ou outro cátion maior do que o elemento B que, em geral, é um metal de transição.

Historicamente, o arranjo atômico da perovskita foi proposto pela primeira vez em 1939, pelo mineralogista alemão Gustav Rose, após a descoberta nos Montes Urais do mineral titanato de cálcio ($CaTiO_3$). A nomenclatura foi uma homenagem ao mineralogista russo Lev Aleksevich Von Perovski (1792-1856). [17]

A estrutura da perovskita é bastante estável e substituições de elementos nos sítios A e B praticamente não mudam a sua estrutura. Esta estabilidade é consequência dos cátions B, que ocupam sítios octaédricos unidos pelos vértices, conforme mostra a figura 2.1. Os cátions A ocupam os interstícios formados entre os octaedros, estando coordenados a 12 átomos de oxigênio [18, 19]. No entanto, grandes diferenças entre os cátions A e B podem alterar as distâncias entre eles e, conseqüentemente, o arranjo entre os octaedros.

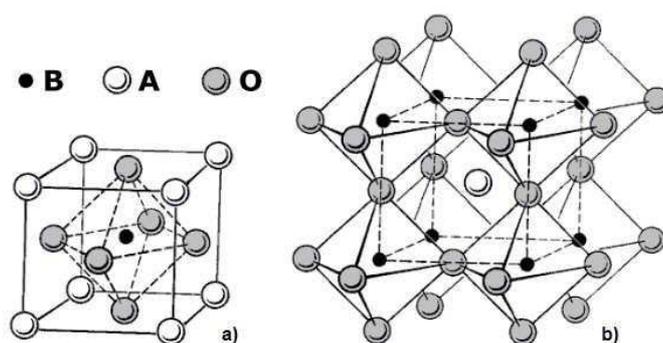


Figura 2.1 – a) Célula unitária da perovskita cúbica e o octaedro ocupado pelo cátion B, b) representação dos octaedros unidos pelos vértices.

Relações entre os raios iônicos podem ser apresentadas através de um fator de tolerância, “t”, que representa o grau de distorção em perovskitas e é dado por [18]:

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)},$$

onde R_A , R_B e R_O são os raios iônicos dos cátions A, B e do oxigênio, respectivamente.

Assim, para $t = 1$ a estrutura da perovskita é cúbica. Para $t < 1$, a perovskita geralmente é ortorrômbica; e para $t > 1$ a perovskita torna-se hexagonal. Embora a estrutura ortorrômbica seja uma das mais comuns, ocasionalmente a perovskita pode apresentar outras estruturas tais como romboédrica, monoclínica, triclínica e tetragonal.

Devido à estabilidade das perovskitas, mesmo variando-se significativamente o tamanho dos cátions, é possível introduzir simultaneamente diferentes cátions em cada um dos sítios, originando compostos com distintas propriedades. O arranjo ordenado de dois elementos “diferentes” no mesmo sítio forma a chamada perovskita dupla, o que geralmente ocorre quando há uma diferença de valências e/ou tamanhos iônicos significativos entre estes dois elementos. Neste caso, a simetria e o tamanho da célula unitária mudam, ou seja, uma grande célula unitária é formada por 8 células unitárias da perovskita simples (ver Fig. 2.2) e a fórmula representativa passa a ser $AA'BB'O_6$.

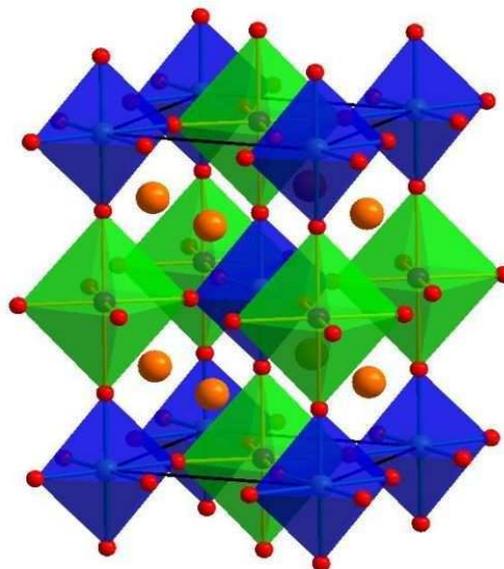


Figura 2.2 – Perovskita dupla do tipo $A_2BB'O_6$.

Estudos mostraram, ainda, que os octaedros podem inclinar-se na rede cristalina, um em relação ao outro. Estas distorções são características da estrutura ortorrômbica [18]. Duas subfamílias de compostos com esta estrutura estão entre as mais estudadas: são as ortoferritas e os ortovanadatos, perovskitas de terras-raras que apresentam múltiplas e diferentes propriedades cristalográficas e magnéticas.

A seguir, apresenta-se uma breve revisão bibliográfica destas duas grandes subfamílias de perovskitas de terras-raras.

2.2 ORTOFERRITAS

Ortoferritas são compostos que apresentam fórmula ideal do tipo $TRFeO_3$, onde TR são metais terras-raras ou o ítrio, todos trivalentes. Os íons de TR possuem 12 átomos de coordenação e os íons de ferro ocupam sítios octaédricos, cujos eixos principais geralmente apresentam direções diferentes. A estrutura cristalina é ortorrômbica, do grupo espacial $Pbnm$ (Fig. 2.3).

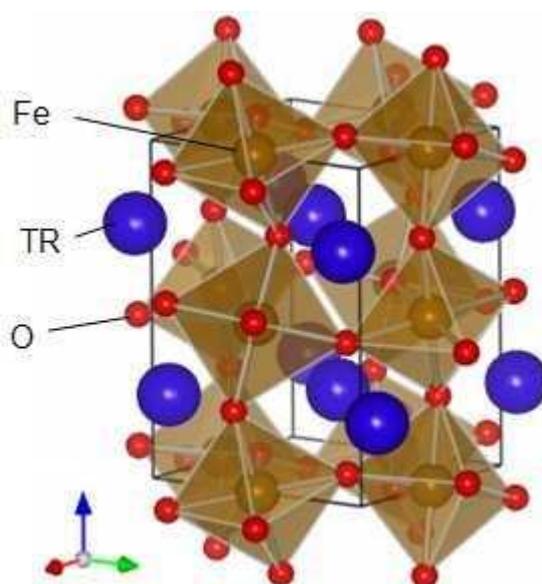


Figura 2.3 – Estrutura cristalina do tipo $Pbnm$ para as ortoferritas de terras-raras.

Um dos primeiros trabalhos sobre ortoferritas, usando difração de raios X pela técnica do pó, foi realizado por M. Eibschütz em 1964 [20], que preparou

amostras pelo método cerâmico, ou seja, misturando óxidos de TR_2O_3 e Fe_2O_3 e sinterizando em temperaturas entre 1380°C e 1420°C , por 16 horas em atmosfera livre. Os parâmetros de rede foram calculados e os resultados podem ser visualizados na figura 2.4.

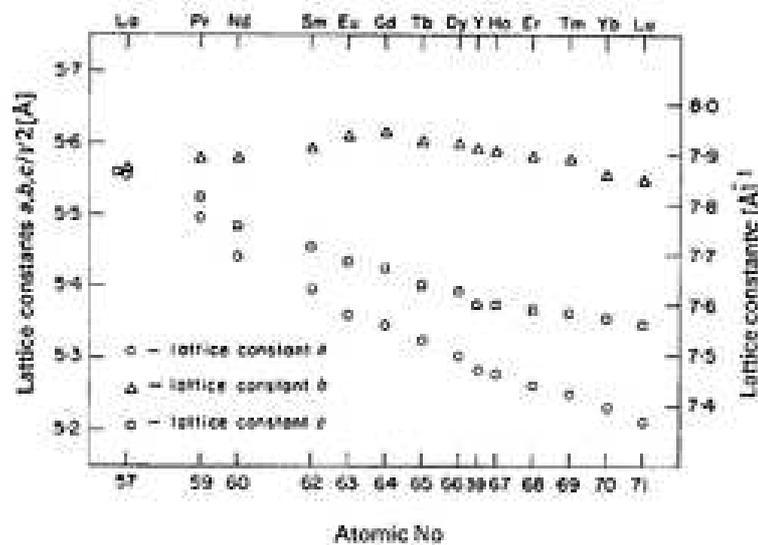


Figura 2.4 – Parâmetros de rede (\underline{a} , \underline{b} e \underline{c}) vs. número atômico das ortoferritas de terras-raras. [20]

Estes resultados mostram claramente a diminuição dos parâmetros de rede \underline{a} e \underline{c} , enquanto que o parâmetro \underline{b} quase não muda com o aumento do número atômico do terra-rara. Eibschütz ainda verificou um desvio da simetria através do ângulo β do parâmetro de rede, que também aumenta com o número atômico, exceto para o composto LaFeO_3 , que apresenta simetria muito próxima da cúbica (Fig. 2.5).

Observe-se que, em todas as medidas, os parâmetros de rede para o composto com ítrio encontram-se entre aqueles do disprósio e do hólmio, como consequência do fato de que o raio iônico do ítrio encontra-se entre os destes dois elementos.

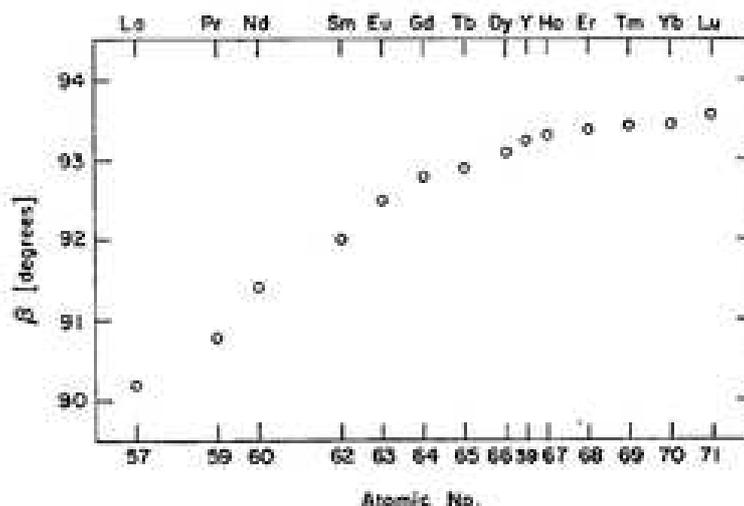


Figura 2.5 – Ângulo β do parâmetro de rede vs. número atômico das ortoferritas de terras-raras. [20]

A observação é importante, pois os valores exatos dos raios iônicos dos TR têm forte implicação para pequenas variações nos ângulos entre os octaedros de FeO_6 .

A. Berenov e colaboradores [21] prepararam algumas ortoferritas por método químico e, a partir de medidas de difração de raios X (ver figura 2.6) e refinamento Rietveld, calcularam as distâncias entre ferro e oxigênio nas ortoferritas, conforme mostra a tabela 2.1.

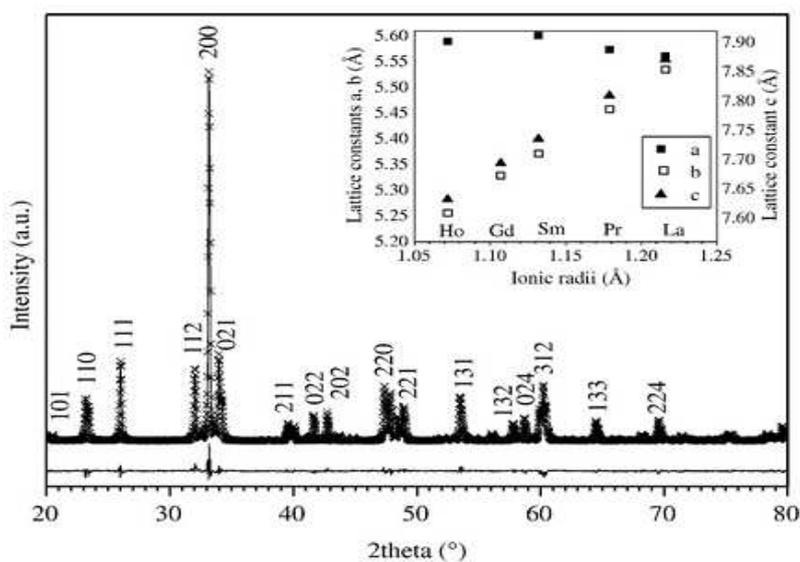


Figura 2.6 – Difratoograma de raios X para a ortoferrita PrFeO_3 . No quadro pequeno mostra-se o parâmetro de rede das perovskitas, em função do raio iônico do TR. [21]

Tabela 2.1 – Parâmetros de rede (d), distâncias Fe – O (l), ângulos Fe – O – Fe (θ) e fatores de tolerância (t) para as ortoferritas TRFeO₃ (TR = La, Pr, Sm, Gd e Ho). [21]

TR		d (Å)	l (Å)	θ (°)	t
La	a	5,56514	2,053	156,6	0,98575
	b	5,55368	2,006		
	c	7,85290	1,961		
Pr	a	5,48262	2,036	151,7	0,98316
	b	5,57749	2,008		
	c	7,78645	1,987		
Sm	a	5,39853	2,042	148,6	0,97707
	b	5,59683	2,002		
	c	7,70715	1,994		
Gd	a	5,34665	2,044	146,6	0,97602
	b	5,60909	2,001		
	c	7,66580	1,996		
Ho	a	5,28080	2,060	144,1	0,97309
	b	5,59093	1,999		
	c	7,60736	1,978		

De acordo com a tabela, o ângulo entre os octaedros adjacentes aumenta suavemente com o aumento dos raios iônicos dos TR (ver Fig. 2.7). Segundo Berenov e colaboradores, isto gera um aumento na interação de supertroca entre os íons de ferro (Fe – O – Fe) e, conseqüentemente, aumenta a temperatura de Néel da ortoferrita. [22]

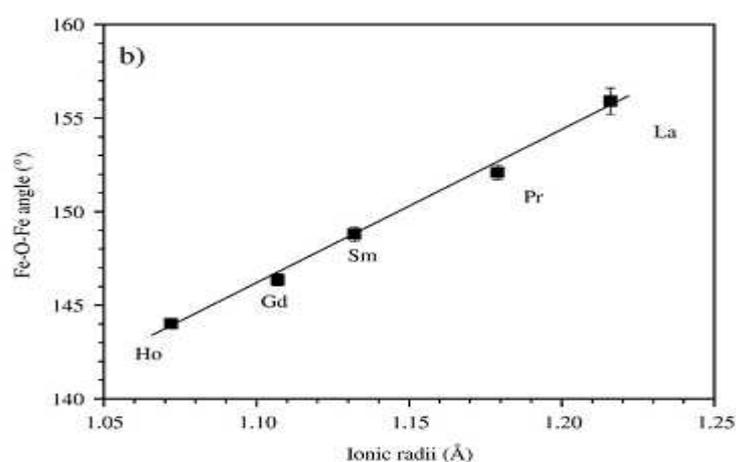


Figura 2.7 – Ângulos entre as ligações Fe – O – Fe, como função do raio iônico do terra-rara. [21]

As ortoferritas de TR são antiferromagnéticas, mas seus momentos magnéticos apresentam uma pequena inclinação perpendicular à direção antiferromagnética, o que resulta em um ferromagnetismo fraco. Neste sentido R. L. White [5] apresenta três tipos de configurações básicas para os momentos magnéticos das ortoferritas, denotadas por Γ_1 , Γ_2 e Γ_4 (Fig. 2.8).

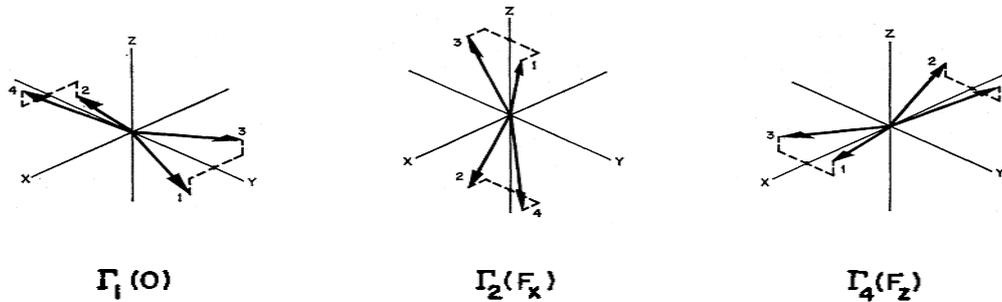


Figura 2.8 – Configurações fundamentais para os momentos magnéticos em ortoferritas de TR. [5]

Verifica-se que as três configurações fundamentais apresentam momentos antiferromagnéticos inclinados, sendo que Γ_1 não apresenta momento resultante na rede, enquanto que Γ_2 e Γ_4 exibem um pequeno momento ferromagnético resultante na direção x e z, respectivamente. White faz, além do esquema das possíveis configurações de spins em ortoferritas de terras-raras, um “mapa” do estado magnético das ortoferritas, conforme mostra a figura 2.9.

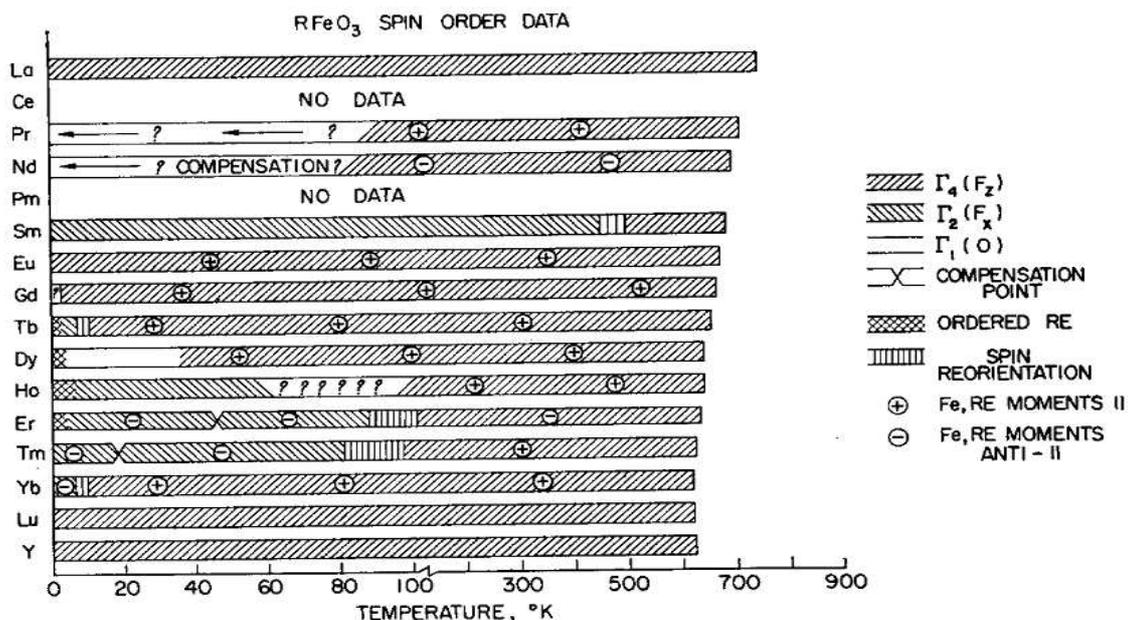


Figura 2.9 – Resumo das configurações de spin, como experimentalmente observado em ortoferritas de terras-raras. [5]

Ainda segundo este autor, as interações magnéticas entre os íons de ferro e os TR são muito fracas, mas o “campo de troca” gerado pela rede ferromagnética do ferro pode originar uma polarização “quase paramagnética” (nas palavras do autor) dos íons de terras-raras. Assim, os momentos magnéticos dos TR podem polarizar paralelamente ou antiparalelamente ao momento da rede do ferro. No caso de um ordenamento antiparalelo, pode ocorrer um ponto de compensação entre a rede magnética do ferro e os momentos magnéticos dos íons de terras-raras.

Mais uma vez segundo a figura 2.9, observa-se que, para a maioria das ortoferritas, a configuração predominante para os momentos magnéticos do ferro é a do tipo Γ_4 . Esta configuração permanece em todas as temperaturas para as ortoferritas com TR sem momento magnético (La, Y e Lu), o mesmo ocorrendo para todas as ortoferritas, quando em altas temperaturas.

Verifica-se também que a temperatura de Néel é menor para as ortoferritas com menor raio iônico, ou seja, o LaFeO_3 (num extremo) “perde” a ordem magnética acima de uma temperatura que é mais alta do que aquela para o LuFeO_3 . Da mesma forma, o YFeO_3 apresenta um valor para a temperatura de Néel que está entre a do DyFeO_3 e a do HoFeO_3 , como esperado pelo tamanho do íon Y^{+3} .

Ainda sobre pontos de transição, D. Treves [23] obteve a(s) temperatura(s) de ordem magnética através de três técnicas de caracterização: análise térmica, magnetização e espectroscopia Mössbauer, com alguns resultados apresentados na tabela 2.2.

TR	DTA	Magnetização	Mössbauer
La	738	743	---
Pr	707	711	---
Nd	693	688	689
Sm	673	675	673
Eu	663	666	662
Gd	661	670	658
Tb	652	651	649
Dy	645	648	645
Y	643	645	640
Ho	643	647	639
Er	641	643	636
Tm	631	630	632
Yb	632	634	627
Lu	622	625	622

Tabela 2.2 – Temperaturas de ordem magnética, $T_C(K)^1$, para as ortoferritas de terras-raras. [23]

¹ O autor designa por T_C a temperatura de transição normalmente referida como T_N .

Outro entre os pioneiros e mais completos estudos de espectroscopia Mössbauer em ortoferritas foi reportado por M. Eibschütz e colaboradores [22]. Os autores prepararam ortoferritas pelo método cerâmico, i.e., misturando estequiometricamente óxidos de TR_2O_3 e Fe_2O_3 , precedido de um pré-aquecimento a 900°C para, posteriormente, tratar o material a 1400°C , por 16 horas em atmosfera livre. Todas as medidas feitas abaixo da temperatura de Néel (T_N) apresentaram um único sexteto. Acima desta temperatura, um só singlete foi observado, de acordo com a existência presumida de apenas um sítio cristalográfico para o ferro. Os valores obtidos pelos autores para a temperatura de Néel estão na tabela 2.3. Resultados semelhantes foram obtidos por J. B. Goodenough [19], como representado graficamente na figura 2.10. A figuras 2.11 mostra os espectros Mössbauer para as amostras $DyFeO_3$ e $PrFeO_3$.

Tabela 2.3 –
Temperatura de
Néel T_N em
ortoferritas. [22]

	T_N (K)
LaVO₃	740
PrVO₃	707
NdVO₃	687
SmVO₃	674
EuVO₃	662
GdVO₃	657
TbVO₃	647
DyVO₃	645
YVO₃	640
HoVO₃	639
ErVO₃	636
TmVO₃	632
YbVO₃	627
LuVO₃	623

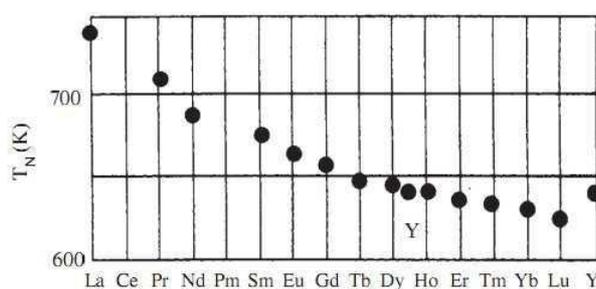


Figura 2.10 – Variação da temperatura de Néel em função dos íons de terra-rara. [19]

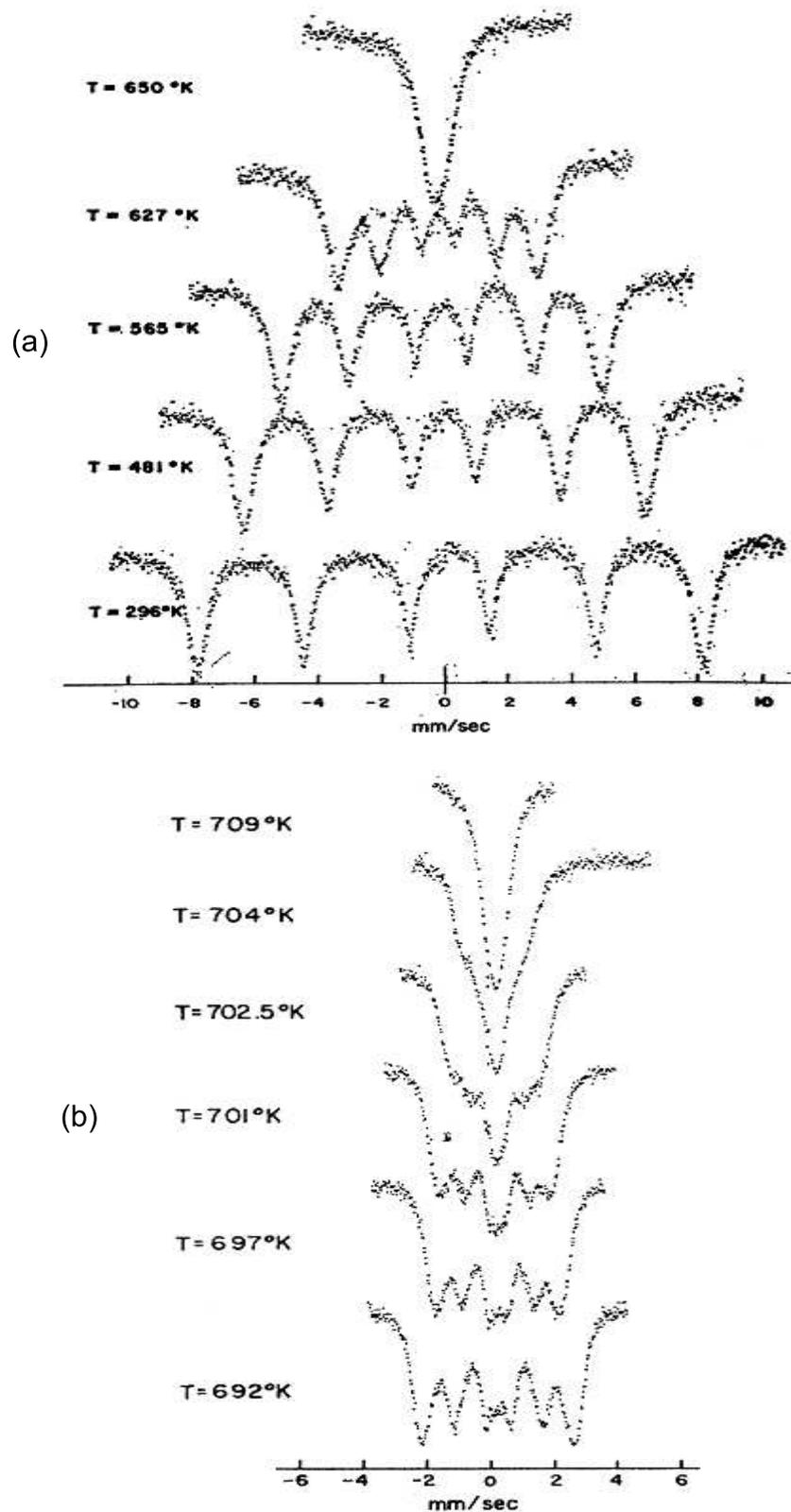


Figura 2.11 – Espectros Mössbauer para DyFeO₃ (a) e PrFeO₃ (b), obtidos na região das temperaturas de transição magnética. [22]

Observe-se na figura 2.11(b) que há um singlete coexistindo com um desdobramento típico de materiais ordenados magneticamente. Segundo os autores, este resultado está associado com a flutuação da magnetização perto do ponto de transição (cf. Tab. 2.3).

Os parâmetros hiperfinos para as ortoferritas, medidos em temperatura ambiente, estão dispostos na tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Parâmetros hiperfinos para as ortoferritas, medidas em temperatura ambiente. [22]

TR	IS (mm/s)	QS (mm/s)	B _{hf} (kOe)
La	0,54	-0,02	521
Pr	0,50	-0,01	510
Nd	0,52	-0,01	508
Sm	0,54	-0,05	503
Eu	0,50	0,02	510
Gd	0,57	0,03	502
Tb	0,53	0,02	500
Dy	0,54	0,03	498
Y	0,52	0,01	495
Ho	0,52	0,01	496
Er	0,52	0,00	494
Tm	0,52	0,00	492
Yb	0,51	-0,01	491
Lu	0,51	0,02	400

Além disso, os autores traçaram um gráfico de B_{hf} vs. temperatura para o LaFeO₃ e o LuFeO₃, como mostrado na figura 2.12(a). As curvas das outras ortoferritas (não mostrado) encontram-se entre as duas curvas constantes da figura, com exceção do EuFeO₃, que desvia-se para acima da curva do LuFeO₃. Assim, estas curvas revelam um comportamento característico de um material ferromagnético (fraco).

Os autores propõem uma relação entre a temperatura de Néel, T_N, e o ângulo de ligação Fe⁺³ – O⁻² – Fe⁺³, que pode ser escrita como:

$$T_N = T_N(0) \cos \theta,$$

onde T_N(0) está normalizado para YFeO₃ e o ângulo θ é obtido através da difratometria de raios X. Esta relação está representada graficamente na figura 2.12(b).

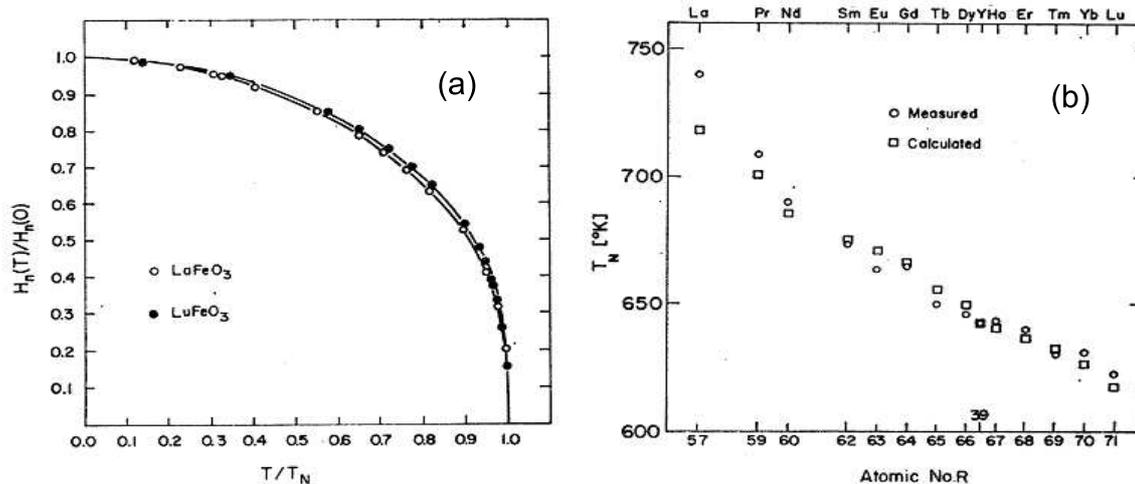


Figura 2.12 – Campo magnético hiperfino $H_h(T)$, normalizado para o valor de zero absoluto $H_h(0)$ (a) e Temp. de Néel, obtidos experimentalmente e calculado (b). [22]

R. M. Bozorth e colaboradores [24] também realizaram medidas de magnetização em baixas temperaturas, de amostras preparadas por reação de estado sólido conduzidas entre 800 e 1500 °C, em atmosfera livre ou de oxigênio.

Algumas ortoferritas apresentam curvas de magnetização que indicam uma ordem antiferromagnética em baixíssimas temperaturas como, por exemplo, para o GdFeO_3 , que ocorre em aproximadamente 2,5 K (Fig. 2.13(a)).

Para a amostra de ErFeO_3 , por outro lado, a temperatura de Néel é 4,5 K, podendo a transição magnética ser suprimida com a aplicação de altos campos (Fig. 2.13(b)).

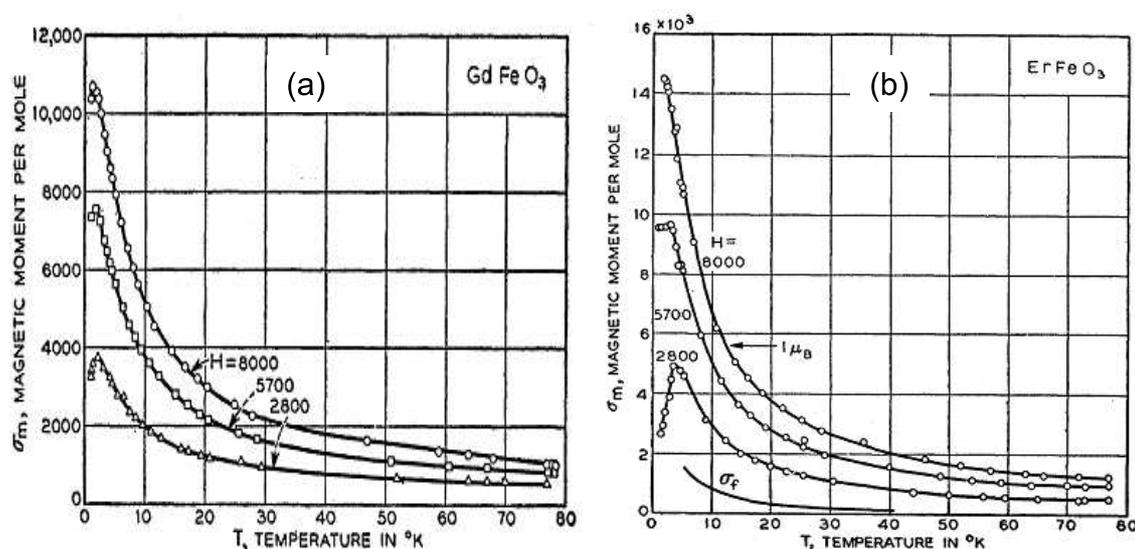


Figura 2.13 – Curvas de magnetização para o GdFeO_3 (a) e ErFeO_3 (b) com campos aplicados de 2800, 5700 e 8000 Oe. [24]

Já para as amostras de SmFeO_3 (Fig. 2.14(a)) e de NdFeO_3 (Fig. 2.14(b)), diferentemente, um comportamento paramagnético é observado, em toda a faixa de temperatura medida.

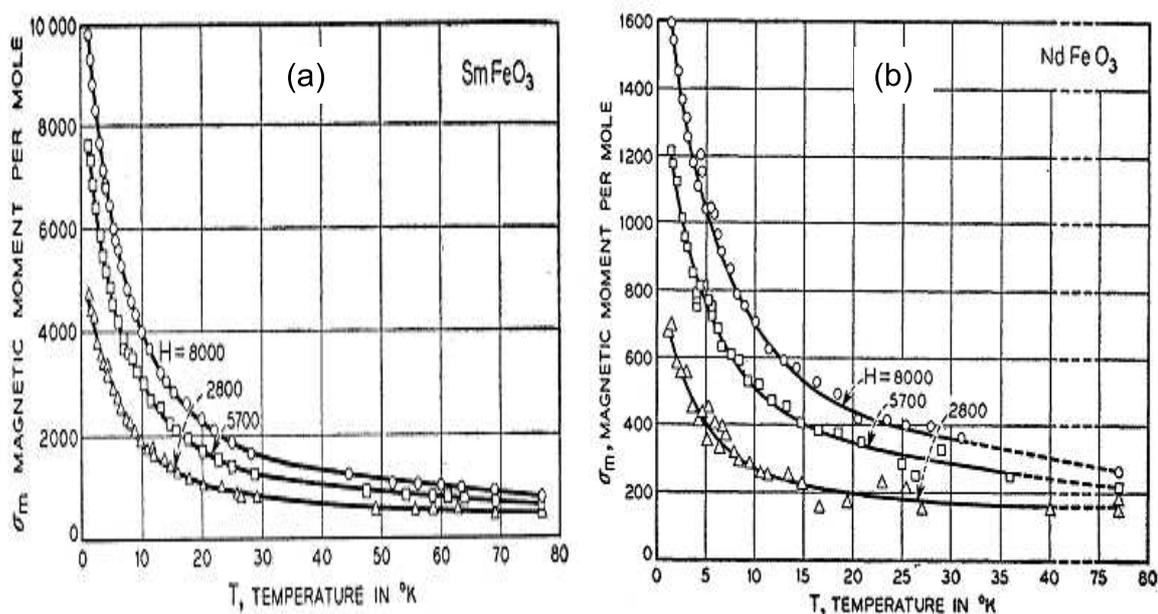


Figura 2.14 – Curvas de magnetização para o SmFeO_3 (a) e o NdFeO_3 (b), com campos aplicados de 2800, 5700 e 8000 Oe. [24]

Os autores sugerem que as baixas temperaturas de Néel, acima apontadas, podem ser atribuídas ao ordenamento antiferromagnético dos íons de terras-raras.

M. Sivakumar e colaboradores produziram por método químico algumas ortoferritas nanoestruturadas e realizaram medidas de magnetização nestes materiais [25]. Os autores afirmam que, dentro do intervalo de temperatura medido, o comportamento paramagnético demonstrado pelas curvas $M(T)$ e $1/\chi(T)$ (Fig. 2.15), deve-se exclusivamente à contribuição dos íons TR^{3+} . Apenas para o sistema EuFeO_3 , verifica-se uma transição AFM em ~ 246 K.

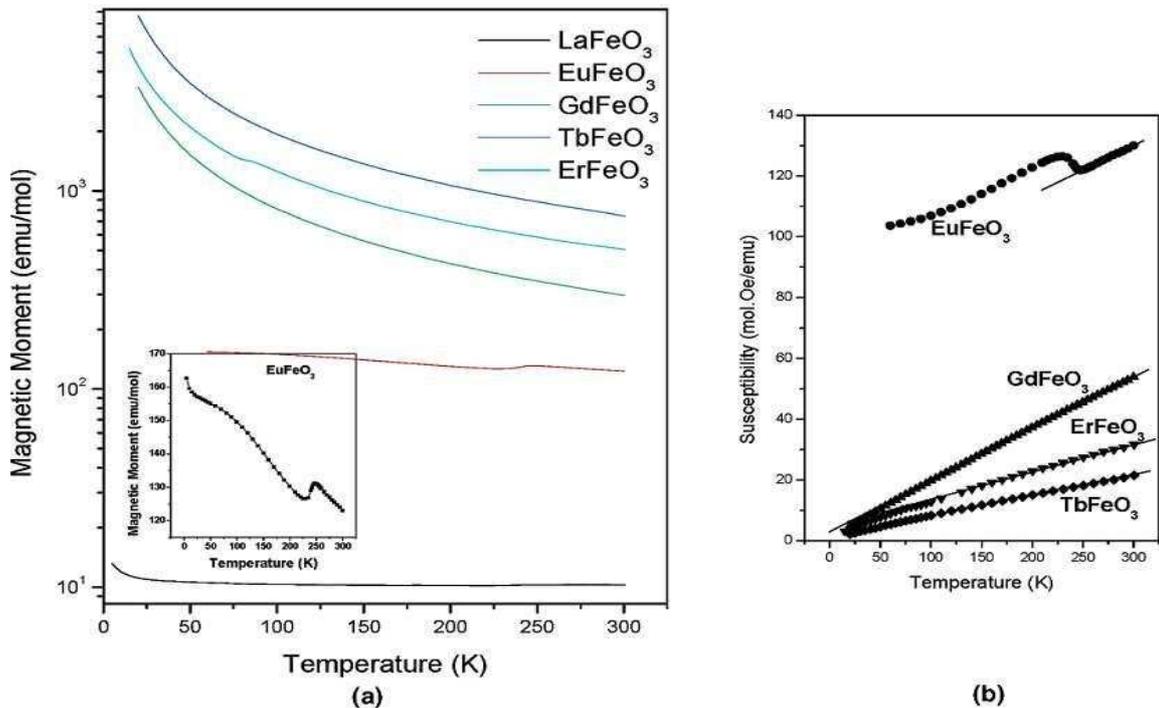


Figura 2.15 – $M(T)$ (a) e $1/\chi(T)$ (b) para nanopartículas de ortoferritas de terras-raras. [25]

Saliente-se que pouquíssimos trabalhos na literatura reportam-se à magnetização da ortoferrita de disprosio. O único trabalho encontrado, de M. Rajendran e A. K. Bhattacharya [26], apresentou curvas $M(T)$ no intervalo de temperatura de $40 < T < 300$ K. Estes autores caracterizaram pós nanocristalinos de DyFeO₃ e observaram que a magnetização deste sistema é relativamente constante até, aproximadamente, 100 K (Fig. 2.16).

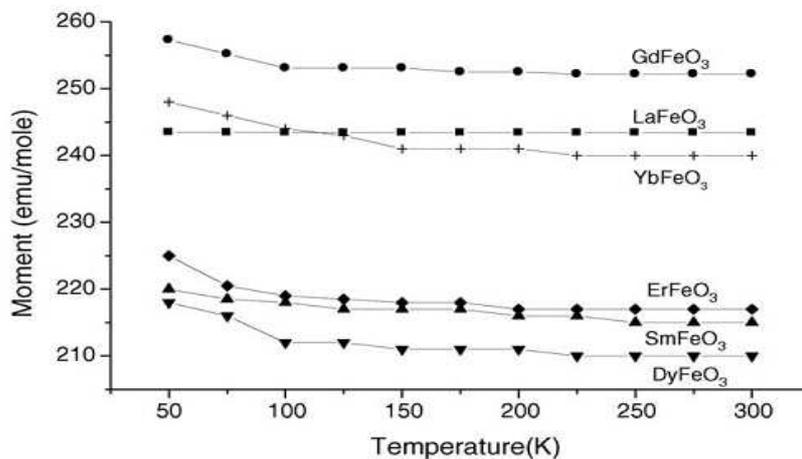


Figura 2.16 – Magnetização vs. temperatura, para algumas ortoferritas. [26]

I. Nowik and H. J. Williams [27] também mediram $M(T)$ para esta ortoferrita, mas no intervalo de $1,3 \text{ K} < T < 27 \text{ K}$ (Fig. 2.17). Verifica-se que a curva de magnetização indica um ordenamento AFM em $\sim 4,5 \text{ K}$. Os autores também caracterizaram esta perovskita por espectroscopia Mössbauer no ^{161}Dy , verificando a ocorrência de relaxação magnética nos íons Dy^{3+} , acima de 20 K . Note que, no diagrama de R. L. White [5] para as ortoferritas (Fig. 2.9), consta para o DyFeO_3 a existência de uma transição de Γ_4 para Γ_1 em, aproximadamente, 35 K e, outra em $\sim 5 \text{ K}$, atribuída ao ordenamento dos íons Dy^{3+} .

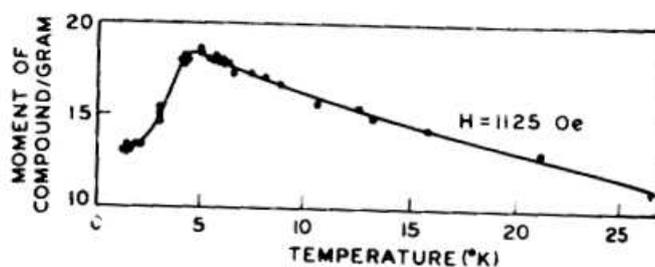


Figura 2.17 – Magnetização vs. temperatura, para o DyFeO_3 . [27]

M. Robbins e colaboradores [28] investigaram a ortoferrita de cério e realizaram medidas magnéticas em função da temperatura, para diferentes campos aplicados, conforme mostrado na figura 2.18.

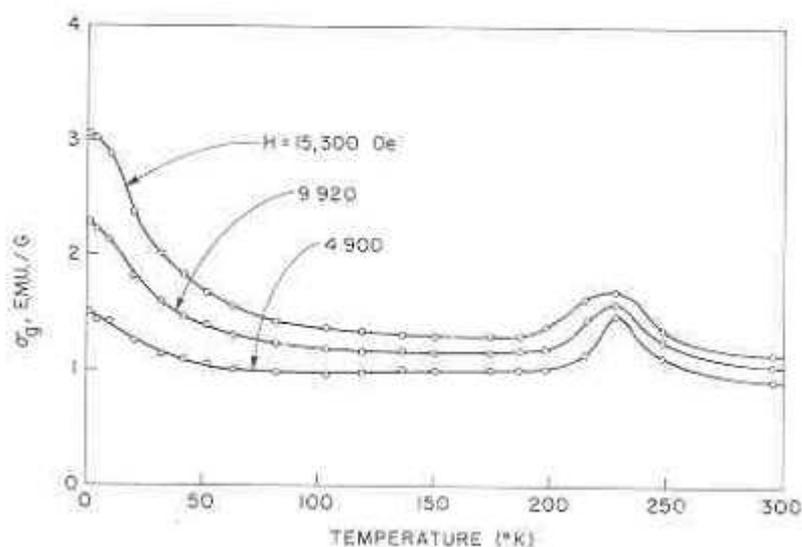


Figura 2.18 – Magnetização vs. temperatura, para o CeFeO_3 . [28]

Para qualquer dos campos aplicados, em 230 K, aproximadamente, verifica-se uma transição magnética que, segundo os autores, é resultado de uma reorientação de spin nesta temperatura.

Num trabalho sobre a influência da irradiação de ortoferritas de érbio, hólmio e ítrio com íons energéticos (50 MeV Li^{3+}), M. Bhat e colaboradores [29] (Fig. 2.19) apresentam curvas de magnetização para estes sistemas, em uma grande faixa de (altas) temperaturas (i.e., de 50 a 550°C). Neste intervalo de temperatura, foi possível verificar uma transição AFM que, para estes sistemas, ocorre acima da temperatura ambiente.

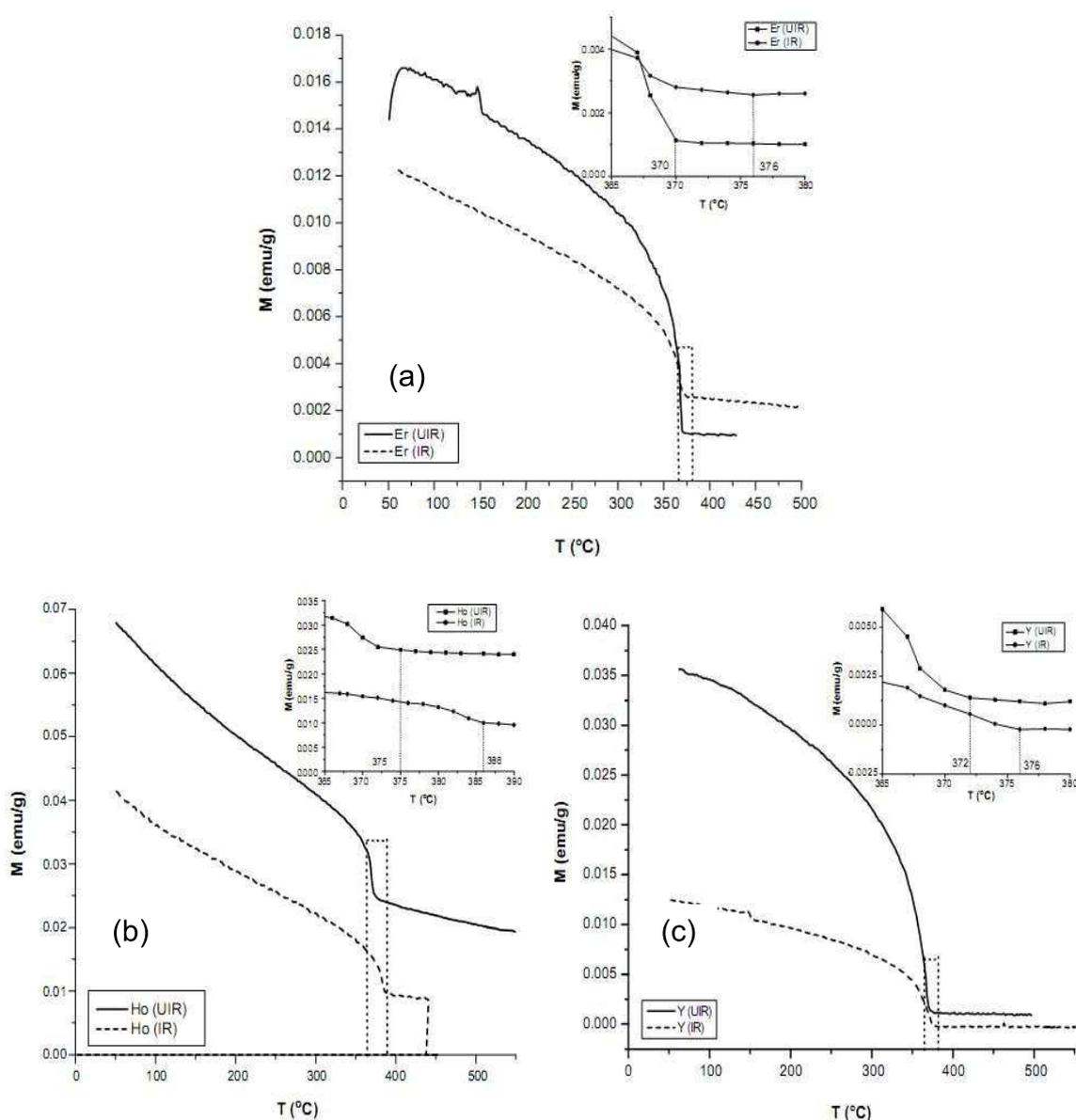


Figura 2.19 – Magnetização vs. temperatura, para as ortoferritas ErFeO_3 (a), HoFeO_3 (b) e YFeO_3 (c). [29]

2.3 ORTOVANADATOS

Os ortovanadatos são compostos isomórficos às ortoferritas, com os íons de vanádio no lugar dos íons de ferro. Como as ortoferritas, os ortovanadatos apresentam fórmula química do tipo $TRVO_3$, onde TR são metais trivalentes de terras-raras ou o ítrio. Também neste caso, os íons de vanádio ocupam sítios octaédricos.

M. J. Martínez-Lope e colaboradores apresentaram um estudo sistemático da estrutura cristalina para a maioria dos ortovanadatos [30]. Inicialmente, obtiveram a fase $TRVO_4$ por processos químicos. Na sequência, fizeram um tratamento térmico a 1160°C , por 12 horas em atmosfera redutora de H_2/N_2 , para obtenção dos compostos $TRVO_3$. Análises difratométricas nas amostras indicaram uma estrutura ortorrômbica de grupo espacial $Pbnm$, como se verifica na figura 2.20.

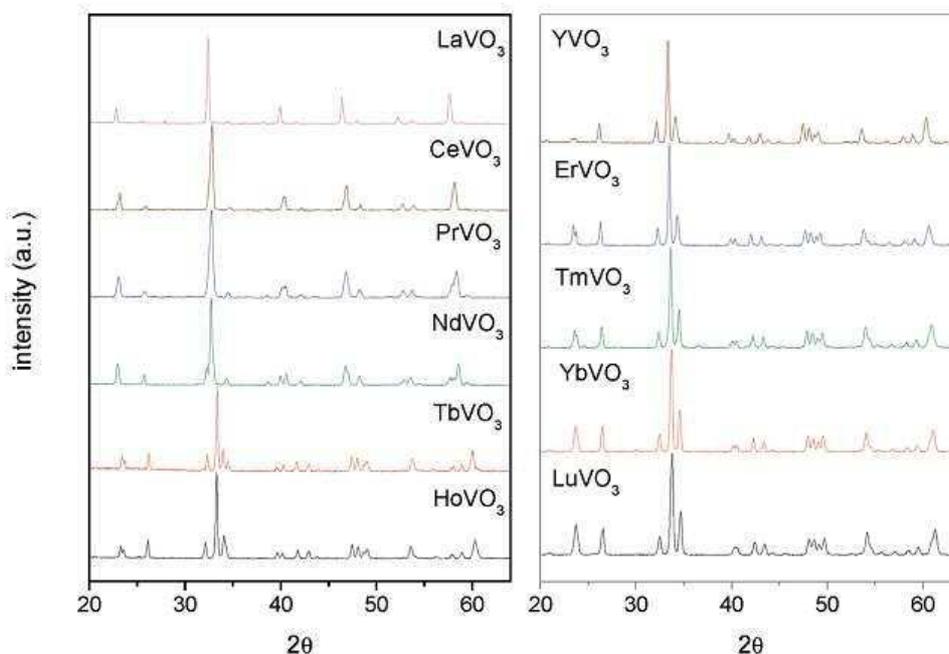


Figura 2.20 – Difratoogramas dos ortovanadatos sintetizados por Martínez-Lope *et al.* [30]

Refinamentos dos difratogramas (pelo método Rietveld) foram feitos e os parâmetros das células unitárias estão na tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Raio iônico, parâmetro de rede (a, b e c) e parâmetro de tensão s dos TRVO₃. [30]

TR	r (TR ³⁺) (Å)	<u>a</u> (Å)	<u>b</u> (Å)	<u>c</u> (Å)	<u>s</u>
La	1,160	5,5552	5,5493	7,8432	-0,0011
Ce	1,143	5,5178	5,5515	7,8061	0,0061
Pr	1,126	5,4856	5,5606	7,7771	0,0136
Nd	1,109	5,4550	5,5716	7,7482	0,0211
Tb	1,040	5,3297	5,5938	7,6267	0,0484
Y	1,019	5,2824	5,5927	7,5831	0,0571
Ho	1,015	5,2853	5,5953	7,5891	0,0569
Er	1,004	5,2644	5,5856	7,5716	0,0592
Tm	0,994	5,2453	5,5761	7,5551	0,0611
Yb	0,985	5,2320	5,5662	7,5446	0,0619
Lu	0,977	5,2156	5,5611	7,5347	0,0641

Da mesma forma que para as ortoferritas, verifica-se que não há variação significativa do parâmetro de rede b, quando comparado com os parâmetros a e c.

Os autores definem um parâmetro de tensão, “s”, característico da estrutura ortorrômbica (*orthorhombic strain*), dado por:

$$s = 2 \frac{(b - a)}{(a + b)}$$

A diminuição do raio catiônico dos terras-raras que ocupam os sítios entre os octaedros seria a responsável pelo encurtamento das ligações TR – O, provocando tensões na estrutura cristalográfica. Desta forma, o parâmetro de tensão está diretamente relacionado com as rotações ou inclinações dos octaedros. Note-se, por inspeção da tabela 2.5, que o parâmetro s aumenta progressivamente do ortovanadato LaVO₃ para o LuVO₃.

Os tamanhos das ligações TR – O, assim como as inclinações entre os octaedros VO₆ estão apresentados na tabela 2.6, para a maioria dos ortovanadatos.

Tabela 2.6 – Comprimento das ligações (TR – O e V – O) e ângulos entre os octaedros (V – O – V) para os ortovanadatos. [30]

	TR-O (Å)	V-O (Å)	V-O-V (°)
La	2,600	2,003	156,80
Ce	2,570	2,004	154,76
Pr	2,542	2,006	152,96
Nd	2,524	2,009	151,64
Tb	2,452	2,010	146,09
Y	2,428	2,010	144,26
Ho	2,431	2,011	144,30
Er	2,421	2,008	143,93
Tm	2,413	2,007	143,20
Yb	2,402	2,008	142,24
Lu	2,396	2,007	141,82

Ainda segundo os autores, a interação entre os orbitais denominados e_g é muito forte e, conseqüentemente, a interação entre os spins também. Por outro lado, a interação entre os orbitais do tipo t_{2g} é fraca, como é o caso para o V^{3+} . Portanto, neste caso, as temperaturas de ordenamento magnético dos ortovanadatos são baixas, se comparadas às das ortoferritas.

Quanto ao ordenamento orbital, os ortovanadatos podem apresentar duas formas: um (denominado na literatura) de tipo C, que ocorre quando a ocupação orbital apresenta configurações alternadas no plano e configurações em fase na direção z, outro (denominado de tipo G), onde a ocupação orbital apresenta configurações alternadas em todas as direções, como ilustrado na figura 2.21.

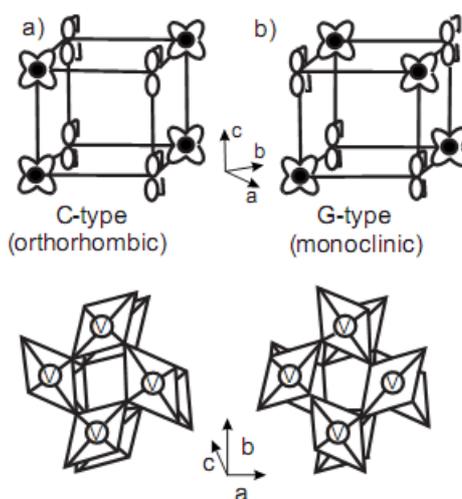


Figura 2.21 – Representação dos ordenamentos orbitais encontrados em compostos TRVO₃: tipo C (a) e tipo G (b). [14]

Estudos por técnicas de difração, apresentados por M. H. Sage e colaboradores [14], mostram que para ortovanadatos de terras-raras com grandes raios iônicos ($TR > Nd$) o ordenamento orbital é predominantemente do tipo G, com temperatura de ordenamento orbital T_{oo} entre 140 a 180 K. Para compostos com $TR < Tb$, verifica-se uma mudança do ordenamento orbital T_s , do tipo C para o tipo G, que ocorre entre 50 e 80 K (Fig. 2.22).

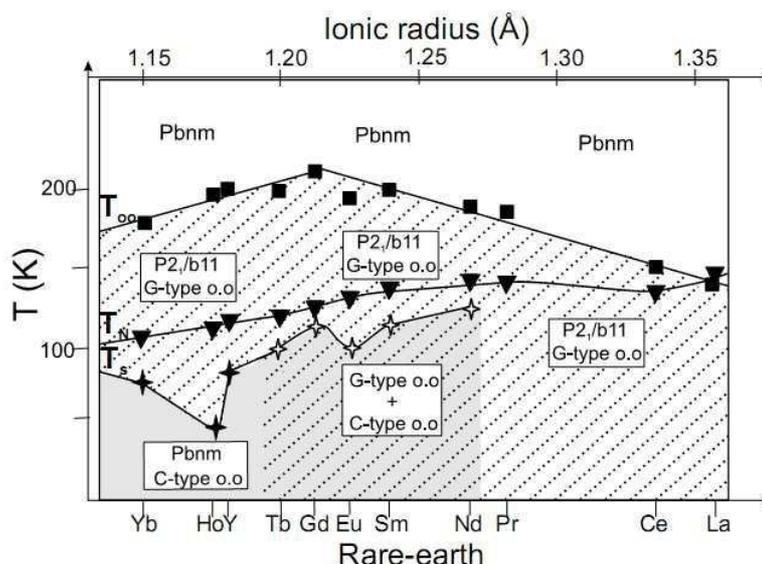


Figura 2.22 – Diagrama de fase de ordenamento orbital e magnético para os ortovanadatos. [14]

Compostos com $TR = Tb, Gd, Eu, Sm$ e Nd , que apresentam raios iônicos intermediários, podem apresentar os dois tipos de ordenamento orbital. A mudança do ordenamento orbital do tipo C para o tipo G é acompanhada por uma mudança no ordenamento de spin [14, 15 e 19], como representado na figura 2.23.

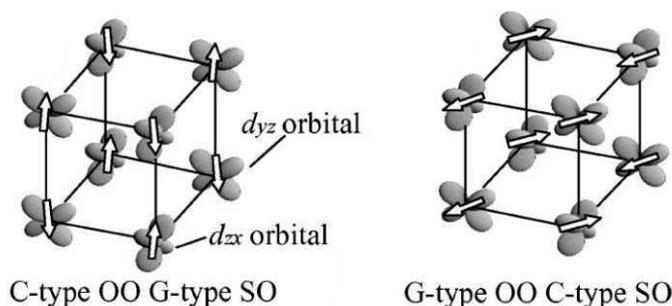


Figura 2.23 – Representação dos ordenamentos orbitais e dos ordenamentos de spin para os ortovanadatos. [15]

T. Sakai e colaboradores [31], estão entre os primeiros a estudar o ferromagnetismo fraco existente em ortovanadatos. Na síntese das perovskitas, os autores misturaram sesquióxidos de terras-raras e de vanádio e trataram termicamente a 1400°C, por 2 horas em vácuo.

Medidas de magnetização mostraram que a maioria dos ortovanadatos apresenta, mesmo, um momento ferromagnético fraco. Particularmente para YVO_3 e LuVO_3 , cujos elementos de terras-raras são não-magnéticos, pode-se verificar um ferromagnetismo fraco, com temperatura de transição abaixo de 110 e 105 K, respectivamente. A figura 2.24a mostra para estes compostos a susceptibilidade magnética em função da temperatura.

No entanto, segundo os autores, LaVO_3 , SmVO_3 e GdVO_3 não apresentam ferromagnetismo fraco. Isto pôde ser verificado para o ortovanadato de gadolínio através de medidas da magnetização em função do campo magnético obtidas, a 77K para os compostos YbVO_3 e GdVO_3 , como apresentado na figura 2.24b.

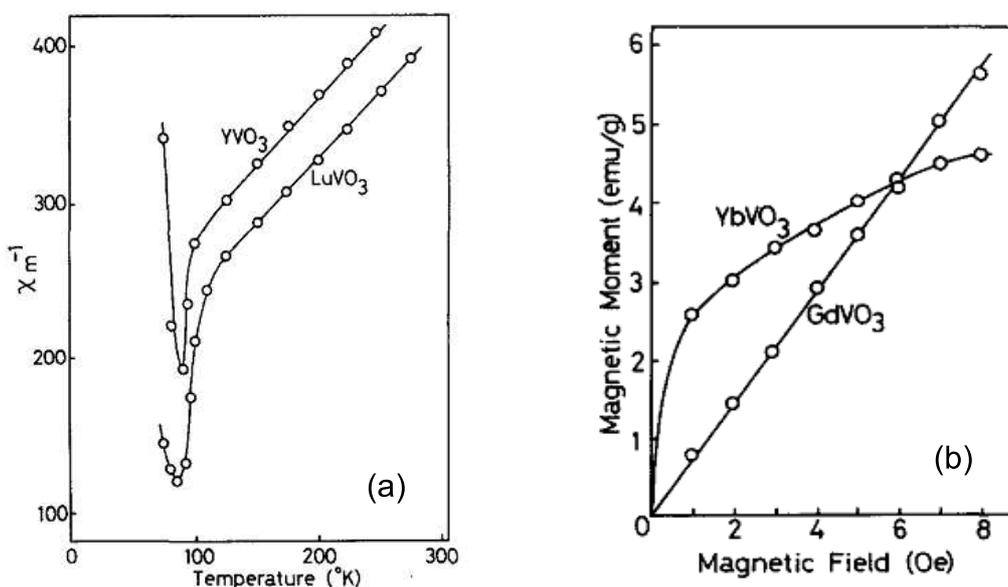


Figura 2.24 – Inverso da suscetibilidade magnética em função da temperatura para YVO_3 e LuVO_3 (a). Momento magnético em função do campo magnético para GdVO_3 e YbVO_3 (b). [31]

As temperaturas das transições magnéticas obtidas estão dispostas na tabela 2.7.

Tabela 2.7 – Temperatura de ordem magnética dos ortovanadatos de terras-raras, T_F é a temperatura que aparece o ferromagnetismo fraco.

	T_F (K)	T_N (K)
LaVO₃	---	128
CeVO₃	145	---
PrVO₃	150	---
NdVO₃	139	---
SmVO₃	---	110
EuVO₃	133	---
GdVO₃	---	118
TbVO₃	112	---
DyVO₃	112	70
YVO₃	110	90
HoVO₃	110	63
ErVO₃	109	63
TmVO₃	88	70
YbVO₃	94	64
LuVO₃	105	79

E ainda, para o ortovanadato de disprosio (DyVO₃) o comportamento magnético investigado por Sakai revela duas transições de Néel: uma a 70K e outra a 4K (Fig. 2.25), atribuídas a transições AFM para a rede dos V³⁺ e Dy³⁺, respectivamente.

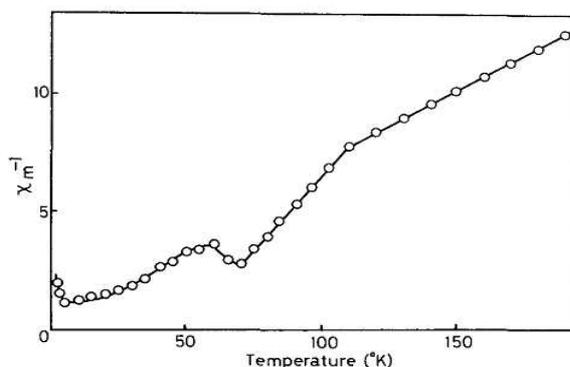


Figura 2.25 – Inverso da suscetibilidade vs. temperatura do DyVO₃. [31]

Importantes estudos de magnetização em ortovanadatos também foram feitos por R. M. Bozorth e colaboradores [24]. Segundo estes autores, as duas sub-redes (TR e MT) de íons magnéticos, antiparalelas entre si, apresentam propriedades distintas: uma possui elevado momento magnético e um baixo campo molecular (TR) e a outra um momento magnético menor, mas com alto campo molecular (MT). Estas propriedades são responsáveis por uma diferença na magnetização espontânea das duas sub-redes, que variam diferentemente

com a temperatura. Na figura 2.26 verifica-se pelas curvas de magnetização *versus* temperatura uma aparente transição de Curie em aproximadamente 15K para o NdVO₃ e 5K para o GdVO₃.

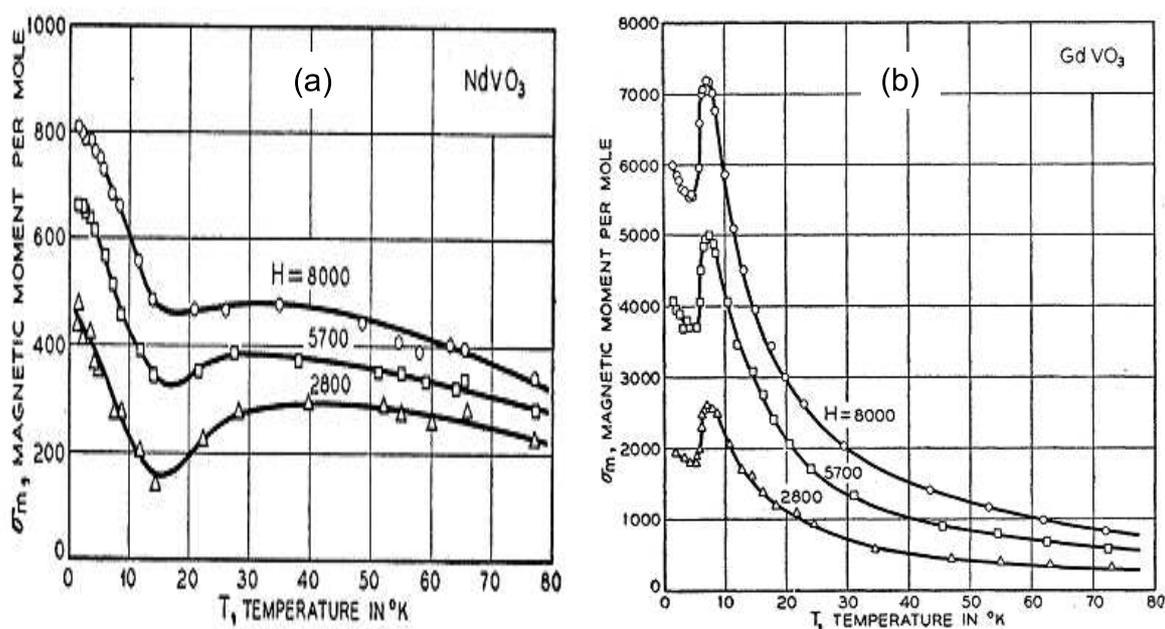


Figura 2.26 – Curvas de magnetização para o NdVO₃ (a) e o GdVO₃ (b), com campos aplicados de 2800, 5700 e 8000 Oe. [24]

Para o GdVO₃, um aumento significativo do momento magnético em baixa temperatura pode ser notado no resfriamento. A curva forma um pico, indicando a ocorrência de uma ordem antiferromagnética, com um ponto de Néel em aproximadamente 7,5K.

L. D. Tung e colaboradores [32], apresentam em seu trabalho sobre ortovanadatos curvas de magnetização do tipo “FCC” e “FCW” onde, para o primeiro, um campo magnético é aplicado e os dados são obtidos durante o resfriamento. Em seguida, os dados são medidos durante o aquecimento, com o mesmo campo aplicado (FCW).

Para obter-se os ortovanadatos, primeiramente foi preparada a fase TRVO₄, misturando-se estequiometricamente óxidos de TR₂O₃ e V₂O₅ para, em seguida, tratar termicamente a mistura em até 1100°C, por 48 horas. Posteriormente, a fase obtida foi reduzida através de tratamento térmico a 1000°C em fluxo de H₂, por um período de até 24 horas.

As figuras de 2.27, 2.28 e 2.29, mostram as curvas de magnetização em função da temperatura (FCC e FCW), para os sistemas $TRVO_3$ ($TR = La, Nd, Sm, Gd, Er$ e Y), caracterizado ao longo de diferentes eixos cristalográficos e com diferentes campos magnéticos aplicados. Na maioria dos casos, pode-se verificar uma magnetização negativa com a diminuição da temperatura, este comportamento é chamado de Magnetização Reversa (MR). A temperatura na qual a magnetização total desaparece é chamado ponto de compensação, T_0 .

Para o sistema $LaVO_3$, a MR pode ser observada mesmo quando um campo modesto é aplicado. A temperatura T_0 aparece em ~ 133 e $\sim 129,5K$ para campos aplicados de 0,1 e 1kOe, respectivamente. Nas curvas com campo aplicado de 4kOe verifica-se, claramente, um desdobramento das curvas FCC e FCW; este comportamento é, segundo o autor, característico de uma transição de ordenamento orbital. Neste sistema, os parâmetros de rede a , b e c são quase iguais, resultando em medidas de magnetização muito semelhantes para os 3 eixos (Fig. 2.27a).

No sistema $NdVO_3$, a MR é observada em campos aplicados de 10, 100 e 1kOe, com $T_0 \sim 15K$. Quando o campo aplicado é de 4kOe, a MR desaparece, embora ainda existam vales na região de 15K. Resultados de difração de nêutrons para estes compostos não indicaram mudanças na estrutura cristalina a T_0 . Como no caso do $LaVO_3$, verifica-se um desdobramento do FCC e FCW mas, neste caso, evidenciado em 1kOe (Fig. 2.27b).

Diferentemente dos dois sistemas anteriores, o $SmVO_3$ apresenta duas temperaturas para MR (T_0 e T_S), isto é, onde a magnetização muda de sinal. Para campos aplicados menores, 10 Oe ou 100 Oe, obteve-se $T_0 \sim 127,5 K$ e $T_S \sim 63,8 K$, respectivamente. Para um campo aplicado de 1kOe, a MR pode ser observada apenas no eixo a e para um campo de 50kOe a magnetização torna-se positiva em toda faixa de temperatura medida (Fig. 2.28a).

Para o $GdVO_3$, observa-se a MR apenas no eixo a , para campos aplicados de 10 e 100 Oe, com temperaturas $T_0 \sim 78K$ e $T_S \sim 25,5K$. Além disso, verifica-se também um pico em $T_M \sim 8K$, nos três eixos. Segundo os autores, esta temperatura, provavelmente, relaciona-se a uma ordenação dos momentos do gadolínio (Fig. 2.28b).

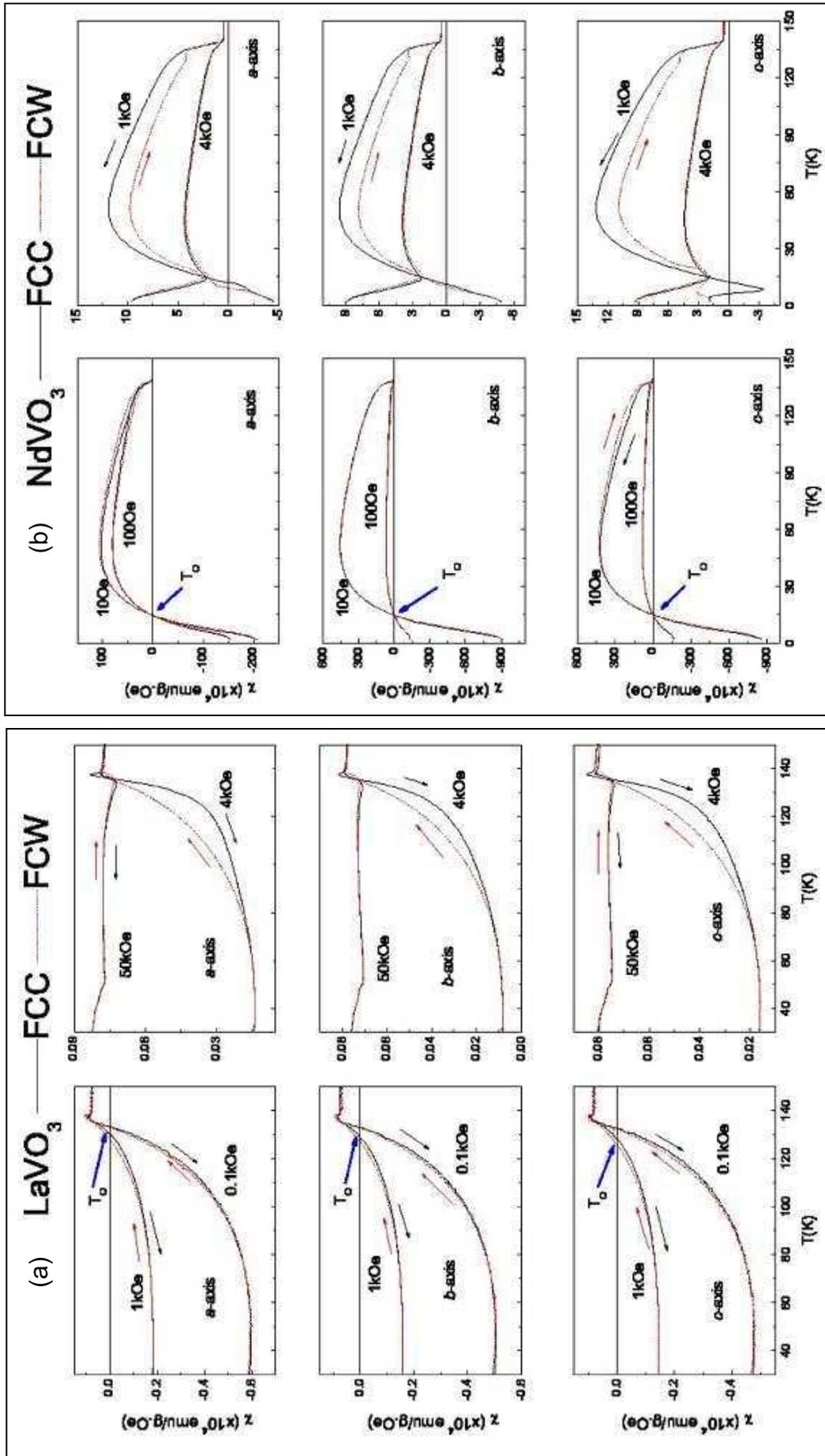


Figura 2.27 – Medidas de $\chi(T)$ para os três eixos cristalográficos do LaVO_3 (a) e NdVO_3 (b), com diferentes campos aplicados. [32]

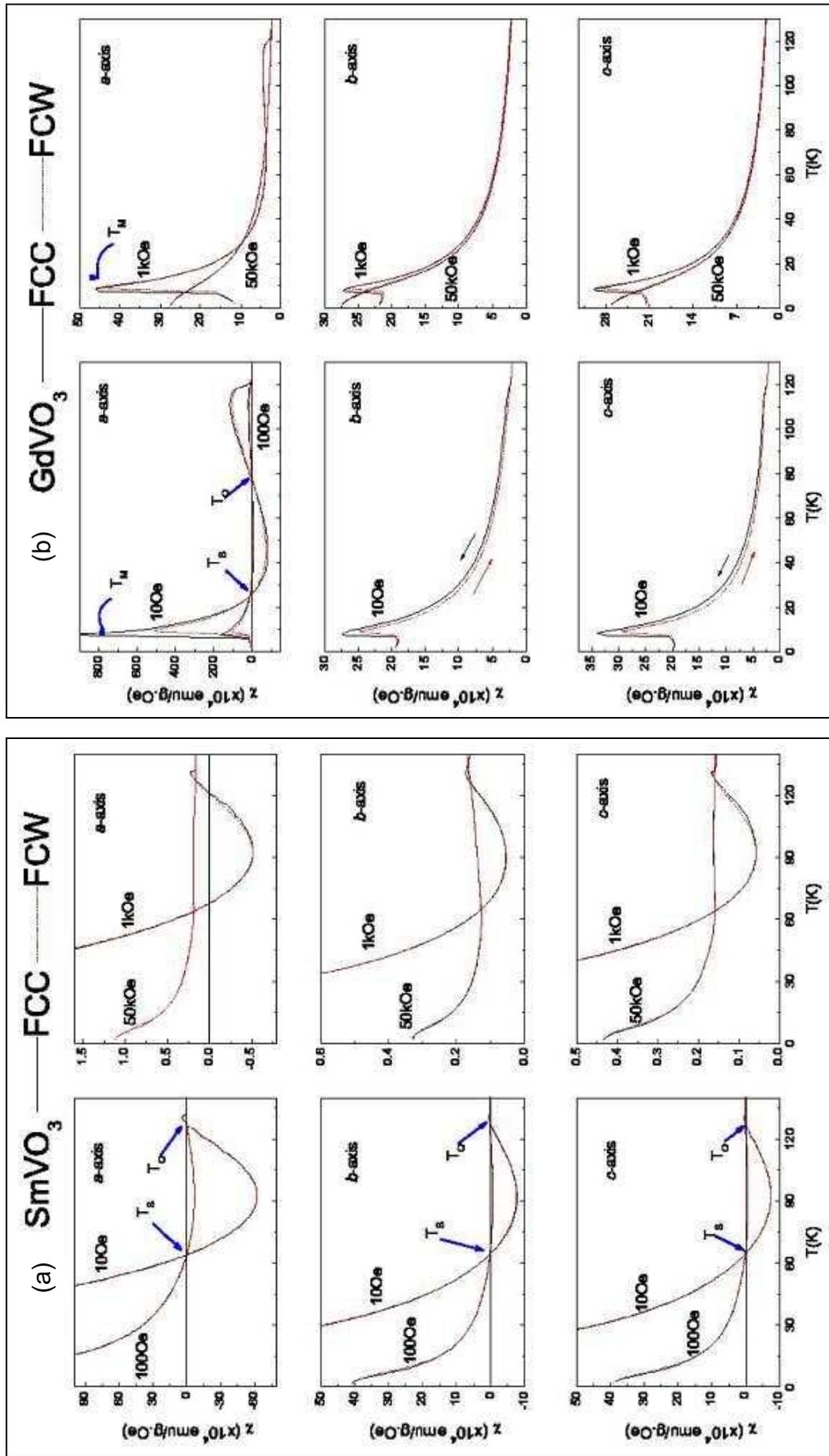


Figura 2.28 – Medidas de $\chi(T)$ para os três eixos cristalográficos do SmVO_3 (a) e GdVO_3 (b), com diferentes campos aplicados. [32]

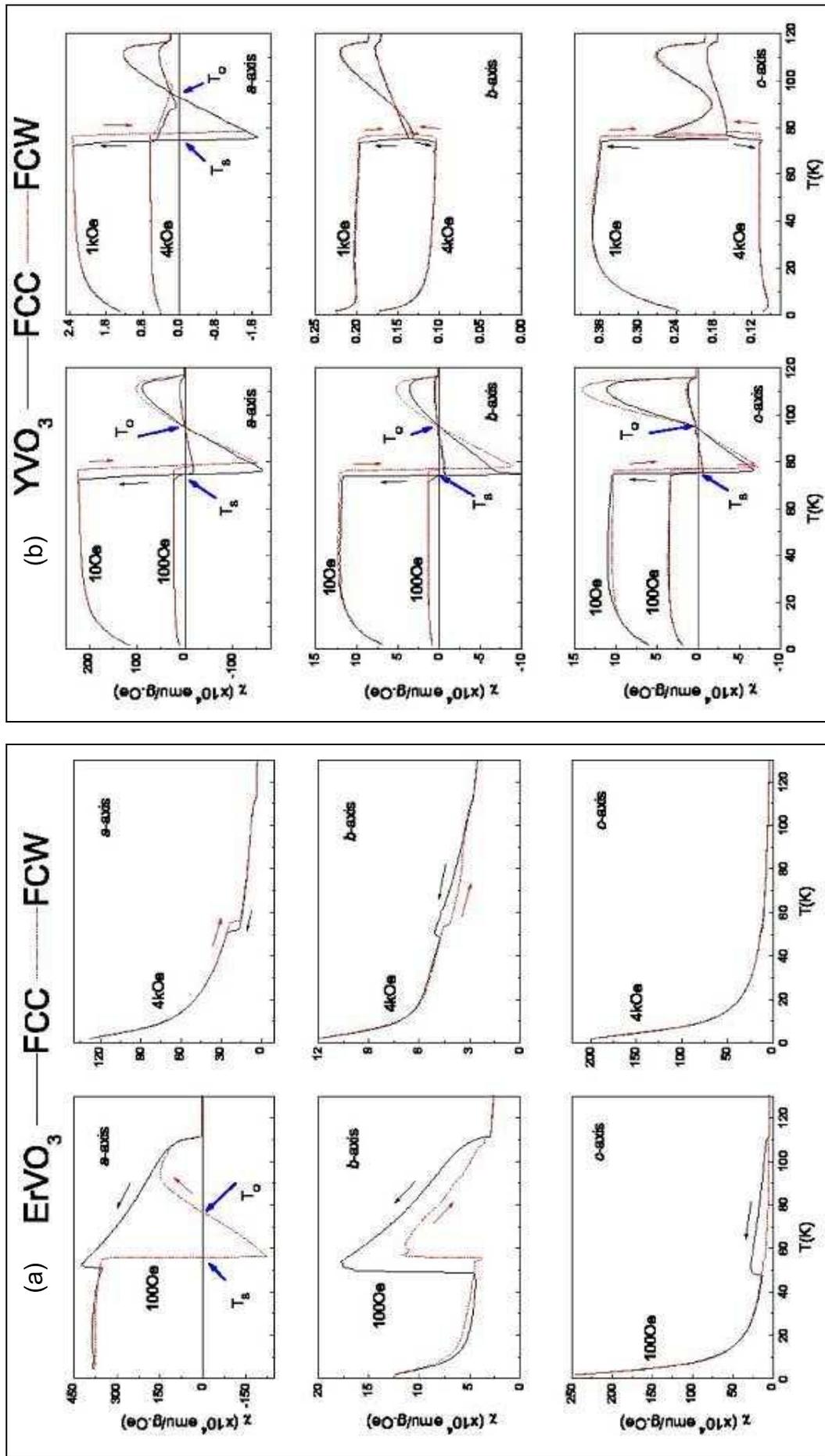


Figura 2.29 – Medidas de $\chi(T)$ para os três eixos cristalográficos do ErVO_3 (a) e YVO_3 (b), com diferentes campos aplicados. [32]

Para ErVO_3 , a MR aparece, também, apenas no eixo \underline{a} , com campo magnético aplicado de 100 Oe. Entretanto, neste caso, T_0 e T_S ocorrem apenas para a curva FCW (Fig. 2.29a).

Por fim, para as medidas de magnetização do YVO_3 , verifica-se a MR para campos magnéticos aplicados de 10 e 100 Oe, com temperaturas $T_0 \sim 95\text{K}$ e $T_S \sim 77\text{K}$. Para campo aplicado de 1kOe, apenas no eixo \underline{a} observa-se uma MR (Fig. 2.29b).

Mais recentemente, J. S. Zhou et al. e S. Miyasaka et al. [33 e 34] reportaram curvas $M(T)$ para o ortovanadato de disprósio, que são relativamente consistentes entre si. No gráfico publicado pelos autores (Fig. 2.30), três transições magnéticas, são facilmente identificadas nas temperaturas de $\sim 112\text{K}$, $\sim 65\text{K}$ e $\sim 20\text{K}$. Além da curva de magnetização, pode-se ver também a condutividade térmica como função da temperatura. A figura mostra, ainda, um esquema da configuração dos spins e do ordenamento dos orbitais correspondentes a cada fase.

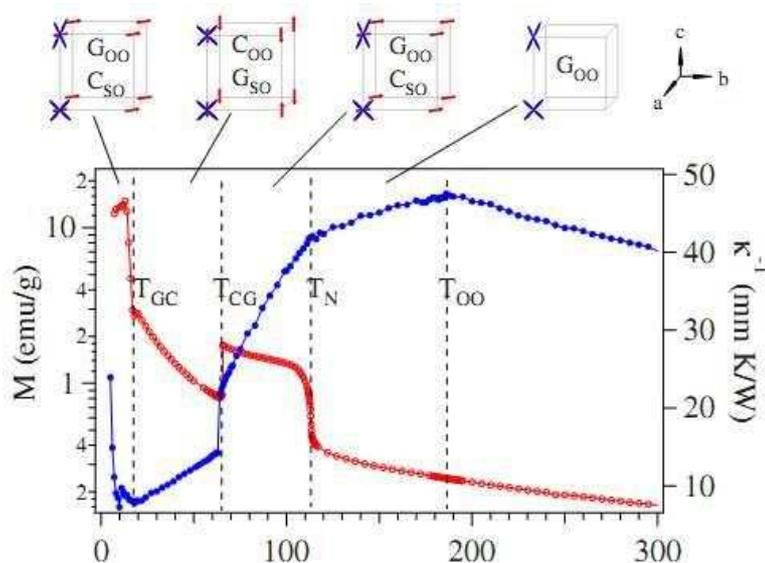


Figura 2.30 – Magnetização (vermelho) e inverso da condutividade térmica (azul) em função da temperatura do DyVO_3 . [33]

É interessante notar que a temperatura da transição ordem-desordem orbital (i.e. T_{OO}) não é revelada pela medida de magnetização mas, sim, a partir da medida de calor específico.

G. V. Bazuev e colaboradores [35 e 36] obtiveram curvas do inverso da susceptibilidade ($1/\chi(T)$), quantitativamente semelhantes entre si, medidas em

temperaturas acima de 77K e com campo magnético aplicado de 6210 Oe (Fig. 2.31, 2.32 e 2.33).

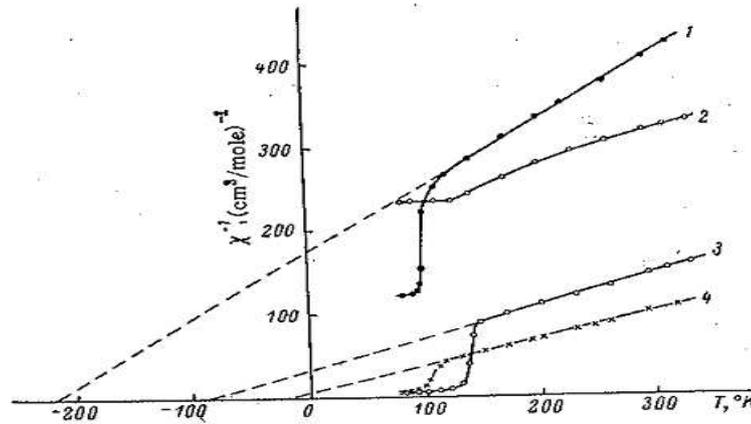


Figura 2.31 – Inverso da suscetibilidade vs. temperatura, para os ortovanadatos de LuVO₃(1), SmVO₃(2), PrVO₃(3) e YbVO₃(4). [35]

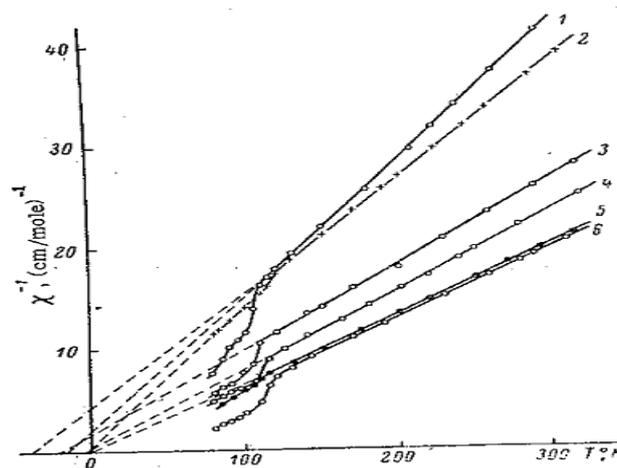


Figura 2.32 – Inverso da suscetibilidade vs. temperatura, para os ortovanadatos de TmVO₃(1), GdVO₃(2), ErVO₃(3), TbVO₃(4), HoVO₃(5) e DyVO₃(4). [35]

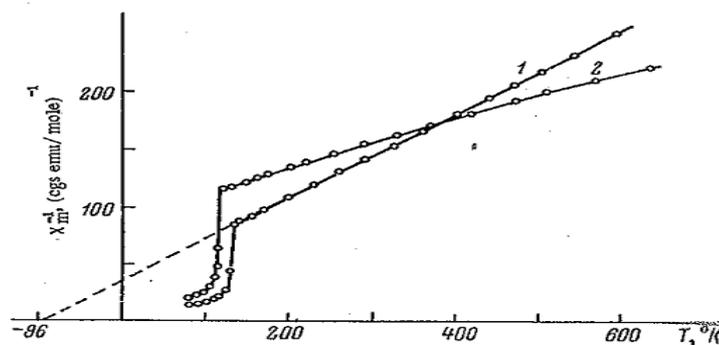


Figura 2.33 – Inverso da suscetibilidade vs. temperatura, para os ortovanadatos de NdVO₃(1) e EuVO₃(2). [36]

Todos os ortovanadatos estudados neste trabalho apresentaram transição magnética entre 100 e 140K (Tab. 2.8). Acima destas temperaturas, a função $1/\chi(T)$ para os compostos paramagnéticos, em geral, seguem a lei de Curie-Weiss.

Tabela 2.8 –
Temperaturas de Néel para os ortovanadatos, como reportadas por G. V. Bazuev *et. al.* [35]

	T_N (K)
PrVO₃	135
NdVO₃	132
SmVO₃	126
EuVO₃	120
GdVO₃	118
TbVO₃	113
DyVO₃	112
HoVO₃	108
ErVO₃	108
TmVO₃	106
YbVO₃	104
LuVO₃	101

Muito peculiarmente, o ortovanadato de lantânio (i.e., LaVO₃, no qual o elemento TR não apresenta momento magnético efetivo) apresenta magnetização remanente negativa, o que é conhecido como diamagnetismo anômalo.

N. Shirakawa e M. Ishikawa [37] sintetizaram este sistema por fusão a arco (em atmosfera de argônio) da mistura dos óxidos precursores La₂O₃ e V₂O₃ e, também, por síntese convencional a 1500°C por 7 horas. Pela curva ZFC (Fig. 2.34), os autores verificaram uma magnetização remanente diferente de zero o que, neste caso, deve ser atribuído unicamente à rede do vanádio.

H. C. Nguyen e J. B. Goodenough [38] obtiveram resultados semelhantes para o ortovanadato de lantânio, quanto à magnetização negativa (Fig. 2.35). Os autores estudaram perovskitas do tipo LnVO₃, com Ln = La, Y e Lu, todos estes elementos com momento magnético efetivo nulo. As amostras foram, basicamente, obtidas por dois processos: (i) redução do LnVO₄ através de um tratamento térmico a 1100°C em atmosfera de hidrogênio; e (ii) sinterização da mistura estequiométrica dos óxidos Ln₂O₃ e V₂O₅ a 1400°C, em atmosfera de argônio ultra puro. Foram realizadas medidas de magnetização com campo aplicado de 1kOe, no intervalo de temperatura de 5 a 300K, para as amostras obtidas pelos dois processos. A figura 2.36 mostra a medida de magnetização $\chi(T)$ para o ortovanadato de ítrio, também obtida por estes autores.

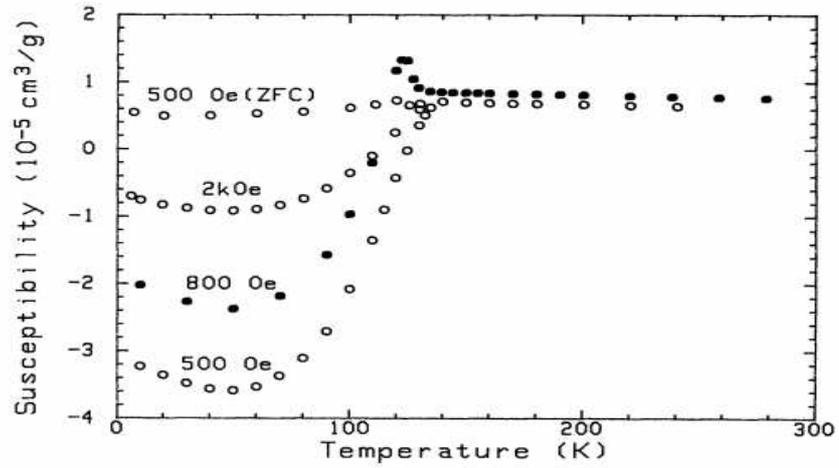


Figura 2.34 – Suscetibilidade magnética vs. temperatura, para o LaVO_3 . [37]

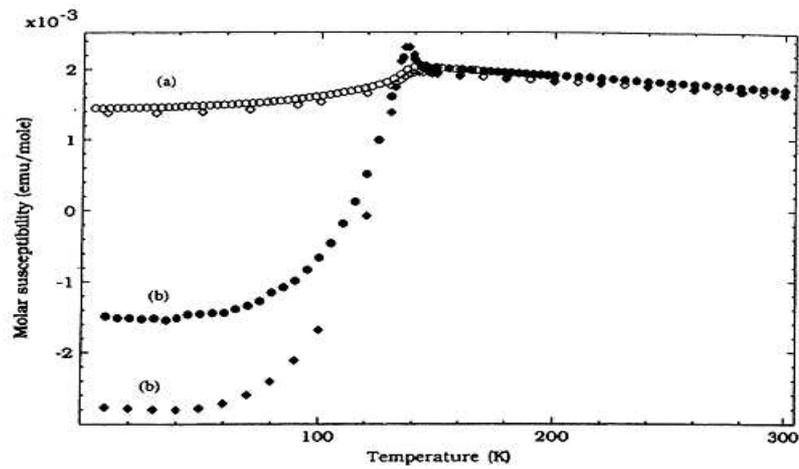


Figura 2.35 – Suscetibilidade magnética vs. temperatura, para o LaVO_3 : ZFC (a) e FC (b), “o” para a amostra tratada a 1100°C e “ \diamond ” para a amostra tratada a 1400°C [38]

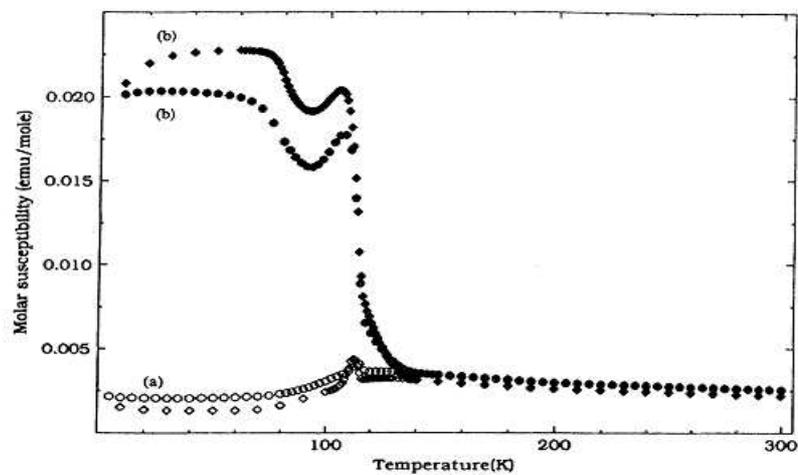


Figura 2.36 – Suscetibilidade magnética vs. temperatura, para o YVO_3 : ZFC (a) e FC (b), “o” para a amostra tratada a 1100°C e “ \diamond ” para a amostra tratada a 1400°C [38]

A curva FC mostra claramente uma transição em ~114K, evidência de AFM segundo os autores, seguida de outra transição em 78K.

Em outro trabalho, H. C. Nguyen and J. B. Goodenough [39] apresentaram medidas de magnetização para o ortovanadato de cério, cujo comportamento magnético exibe a mesma propriedade anômala vista para o LaVO_3 (Fig. 2.37).

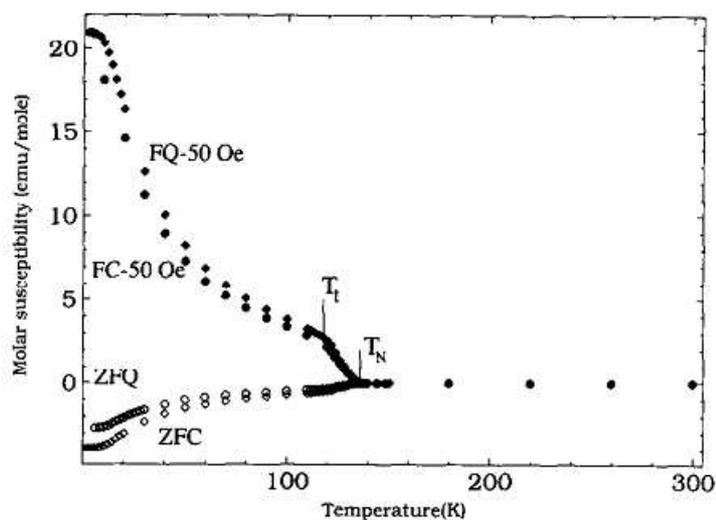


Figura 2.37 – Suscetibilidade magnética vs. temperatura, para o CeVO_3 . [39]

A figura mostra a suscetibilidade magnética do CeVO_3 , com campo aplicado de 50 Oe, numa faixa de 4 a 300K. O gráfico evidencia duas temperaturas críticas, T_N e T_t , sendo a primeira atribuída a uma transição AFM, seguida de outra na anisotropia magnetocristalina. É interessante verificar que M. H. Sage e colaboradores [14] também reconhecem duas temperaturas críticas para este sistema (Fig. 2.22), embora com distintas interpretações. De acordo com Sage, a temperatura mais alta representa um ponto de ordenamento orbital, enquanto a mais baixa seria de ordem magnética.

2.4 SISTEMA MISTO (SOLUÇÃO SÓLIDA)

De acordo com a revisão até aqui apresentada, verifica-se que as ortoferritas e os ortovanadatos vêm sendo extensivamente explorados. No entanto, apenas um único trabalho foi encontrado, datado de 1978, que abordou a solução sólida formada por estes dois sistemas [16].

Segundo T. Shin-ike e colaboradores, amostras do tipo $\text{LnV}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Gd e Y}$; $\text{M} = \text{Cr e Fe}$) foram preparadas, primeiramente misturando-se os óxidos em um almofariz e, a seguir, prensando a mistura na forma de pastilhas. Na sequência, estas foram tratadas termicamente em vácuo, a 1300°C por períodos de 5 a 10 horas.

Medidas de difração de raios X foram feitas (não mostrados no artigo) e os parâmetros de rede obtidos para a solução sólida $\text{LnVO}_3\text{-LnCrO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Gd e Y}$) estão representados na figura 2.38.

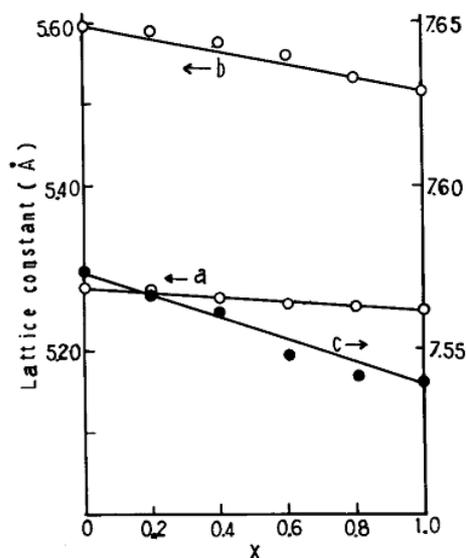


Figura 2.38 – Parâmetro de rede vs. composição para o $\text{YV}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$. [16]

Segundo os autores, variação similar foi encontrada para os outros sistemas (igualmente não mostrada). Medidas de suscetibilidade magnética para o $\text{YV}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ também foram realizadas e os resultados mostraram que a temperatura de ordenamento magnético aumenta com x , de acordo com a figura 2.39. Novamente o autor afirma, sem apresentar explicitamente, que o mesmo comportamento foi verificado para a solução sólida $\text{LaV}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

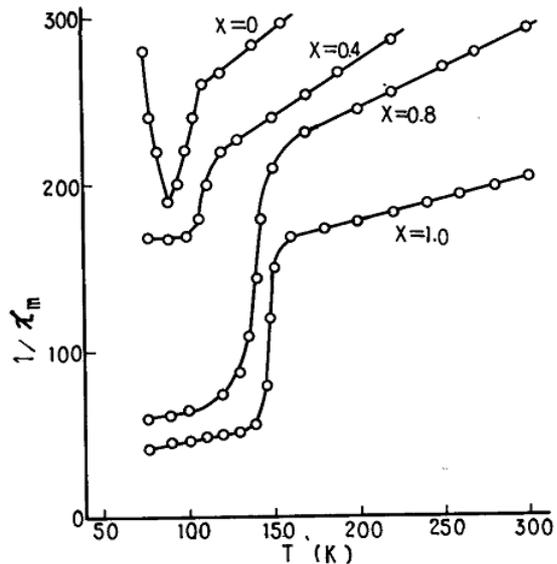


Figura 2.39 – Inverso da suscetibilidade vs. temperatura, para o sistema $YV_{1-x}Cr_xO_3$. [16]

Argumentam os autores, que o comportamento magnético do sistema $YV_{1-x}Fe_xO_3$ é muito complexo, principalmente para $x = 0,8$ e $x = 0,6$, como mostra a figura 2.40.

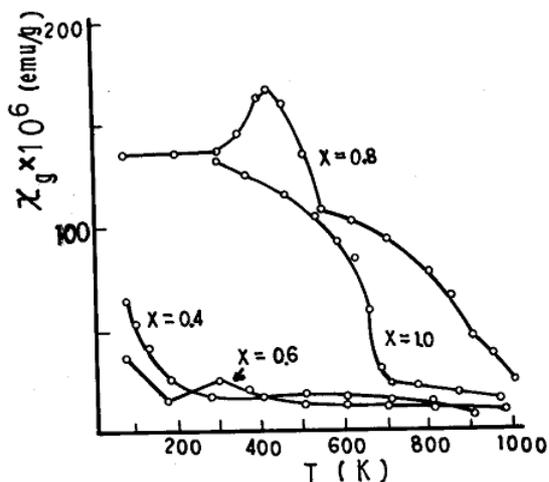


Figura 2.40 – Suscetibilidade vs. temperatura, para o sistema $YV_{1-x}Fe_xO_3$. [16]

Particularmente para a amostra $YV_{0,2}Fe_{0,8}O_3$, a suscetibilidade entre 77 e 300 K é independente da temperatura. Para o $YV_{0,4}Fe_{0,6}O_3$ nota-se um “vale” na suscetibilidade a 180K, comportamento este que motivou os autores a realizarem novas medidas, com diferentes velocidades de aquecimento, como representado na figura 2.41.

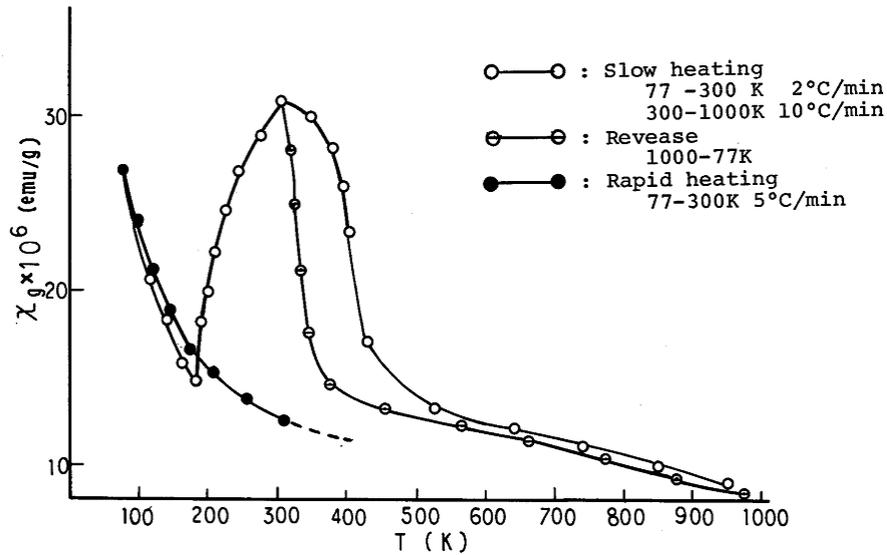


Figura 2.41 – Suscetibilidade vs. temperatura, para o sistema $YV_{0,4}Fe_{0,6}O_3$. [16]

Com uma velocidade de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, a suscetibilidade magnética diminui gradualmente com o aumento da temperatura até, aproximadamente, 300K . Os autores concluíram que este comportamento magnético pode ser explicado por uma transição cristalográfica em torno desta temperatura. Acima de 300K , verifica-se um comportamento de histerese térmica para a amostra $YV_{0,4}Fe_{0,6}O_3$.

Para a amostra $GdV_{1-x}Fe_xO_3$, com $0 \leq x \leq 0,8$, o estado paramagnético permanece até 77K , enquanto que $GdV_{0,2}Fe_{0,8}O_3$ e $GdFeO_3$ apresentam uma transição AFM (com fraco FM) a 560 e 650K respectivamente. O comportamento de histerese em alta temperatura aparece em todas as soluções sólidas do tipo $GdV_{1-x}Fe_xO_3$.

Os autores afirmam, ainda, que esperariam um estado FM na amostra $LaV_{1-x}Fe_xO_3$ se os íons de vanádio e ferro estivessem ordenados. Como não foi encontrado ordenamento deste tipo, a composição deve ser AFM.

3 DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão apresentados os materiais, equipamentos, procedimentos e técnicas experimentais utilizadas na preparação e caracterização dos ortoferrivanadatos.

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras obtidas neste trabalho foram, essencialmente, preparadas por dois processos: reação de estado sólido em forno resistivo (método cerâmico tradicional) e fusão a arco. No entanto, diferentes procedimentos exploratórios foram feitos inicialmente, na tentativa de se obter a fase desejada, os quais serão apresentados a seguir. Em todos, óxidos precursores na forma de pó foram misturados em quantidades estequiometricamente calculadas, com as massas individualmente medidas em uma balança analítica (GEHAKA – Modelo AG 200, precisão: 10^{-4} g). A mistura foi realizada em um almofariz de ágata.

A tabela 3.1 apresenta as marcas e purezas dos óxidos (como-recebidos) utilizados neste trabalho.

Tabela 3.1 – Precursores utilizados, marcas e purezas.

Precursor	Marca	Pureza (%)
La₂O₃	VETEC	99,99
CeO₂	Alfa Aesar	99,9
Pr₆O₁₁	Alfa Aesar	99,5
Nd₂O₃	Alfa Aesar	99,9
Sm₂O₃	Alfa Aesar	99,99
Eu₂O₃	Alfa Aesar	99,9
Gd₂O₃	Alfa Aesar	99,9
Tb₄O₇	Alfa Aesar	99,9
Dy₂O₃	Alfa Aesar	99,9
Ho₂O₃	Alfa Aesar	99,9
Er₂O₃	Alfa Aesar	99,99
Y₂O₃	ACROS	99,99
Fe₂O₃	Alfa Aesar	99,945
FeO	Alfa Aesar	99,5
Fe	Alfa Aesar	99,9
V₂O₃	Sigma Aldrich	99,99
V₂O₅	Sigma Aldrich	99,99

Saliente-se que alguns dos procedimentos para síntese dos ortoferrivanadatos foram feitos apenas para algumas amostras. Somente o procedimento 4 (ver adiante) foi aplicado para todos os casos. Alguns resultados de caracterização, para amostras cuja síntese não foi satisfatória, serão apresentados no capítulo 4.

Procedimento 1

Os pós misturados foram compactados em uma prensa mecânica uniaxial, utilizando uma punção de 9,4 mm de diâmetro e pressão de compactação de aproximadamente 600 MPa. Posteriormente, as pastilhas resultantes foram sinterizadas em um forno tubular (marca SANCHIS), mostrado na figura 3.1, em temperaturas de, até, 1100°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera livre ou de argônio (5.0 analítico), por até 24 horas. Após este período, a amostra foi retirada da zona quente e resfriada naturalmente à temperatura ambiente.

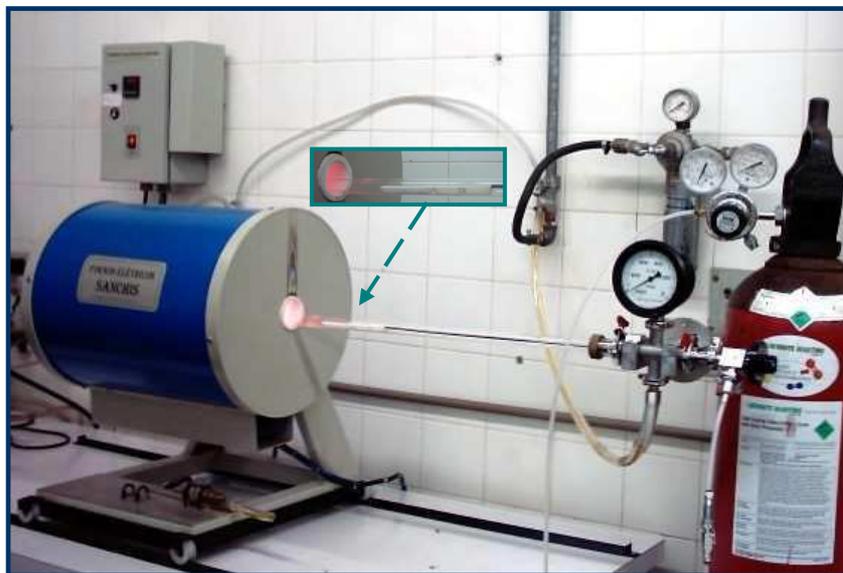


Figura 3.1 – Forno tubular utilizado no tratamento térmico até 1100°C.

Procedimento 2

Neste procedimento, os pós misturados foram moídos em um moinho tipo planetário de alta energia (Fritsch – Modelo Pulverisette 6), mostrado na figura

3.2. Para tal, a pré-mistura foi colocada dentro de um vaso de moagem de aço endurecido, junto com esferas de mesmo material, em uma razão massa das esferas/massa da amostra $M_e/M_a = 40$.

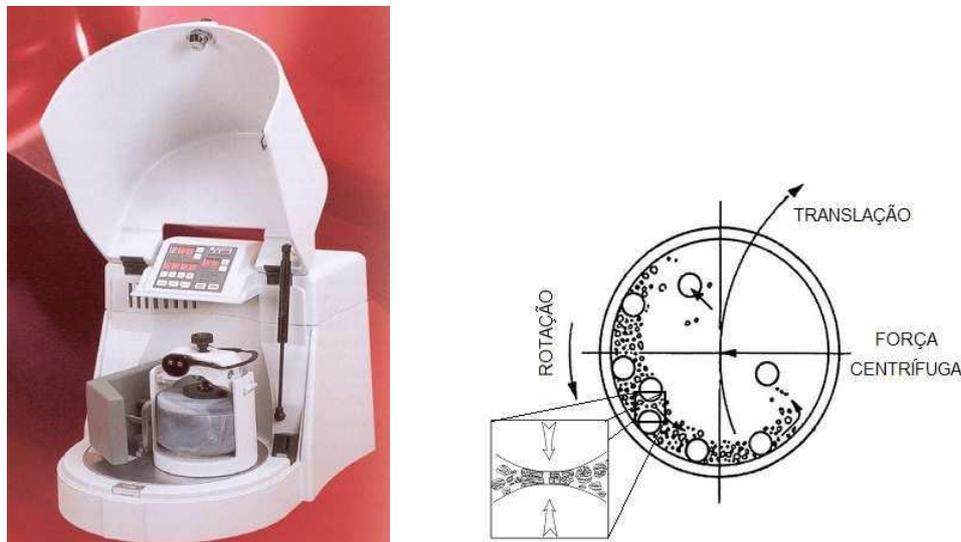


Figura 3.2 – Moinho tipo planetário utilizado e representação do interior do vaso de moagem.

O vaso foi movimentado com uma velocidade de rotação de 300 rpm, por um período de até 6 horas, com intervalos de “descanso” de 10 min para cada hora contínua de moagem. Posteriormente, as amostras foram compactadas (como antes) e sinterizadas na temperatura de até 1100°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera livre, por períodos de até 24 horas, e resfriada a temperatura ambiente.

Procedimento 3

Aqui, os pós misturados foram compactados como no procedimento 1 e as pastilhas foram sinterizadas em um forno tubular (ELITE – Modelo TSH16 / mostrado na Fig. 3.3), na temperatura de 1500°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera livre, de argônio e em vácuo (da ordem de 10^{-5} torr), por um período de 24 horas. Após o tratamento térmico, as amostras foram resfriadas naturalmente, à temperatura ambiente.



Figura 3.3 – Forno tubular utilizado para tratamentos térmicos em $T > 1100^{\circ}\text{C}$.

Procedimento 4

Os pós misturados e compactados na forma de pastilhas foram fundidos em um forno a arco voltaico, de confecção caseira (Fig. 3.4). Sempre controlando o peso das amostras, os “botões” cerâmicos foram re-fundidos (ao menos 2 vezes). Após a fusão, as amostras, foram pulverizadas e peneiradas a 150 Mesh, para as devidas caracterizações.

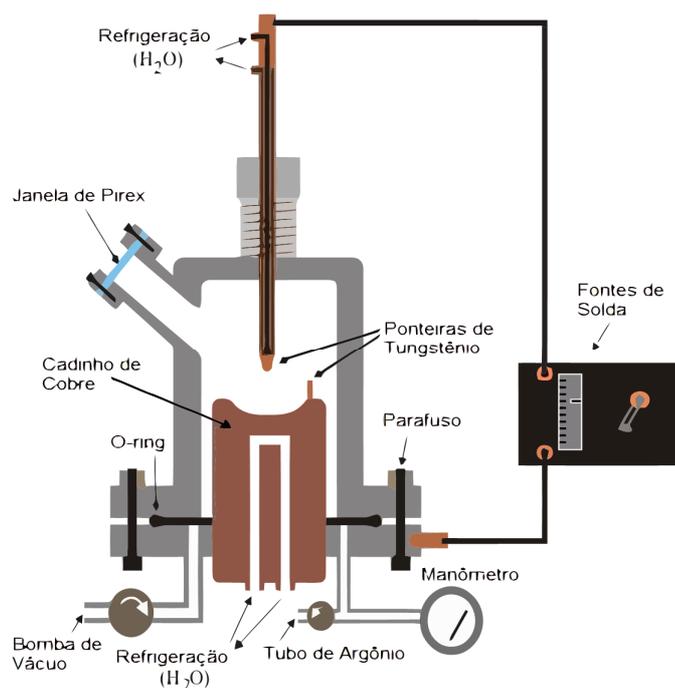


Figura 3.4 – Representação esquemática do forno a arco utilizado.

Os passos percorridos nas rotinas testadas e/ou efetivamente utilizadas na preparação das amostras podem ser representados esquematicamente no fluxograma da figura 3.5.

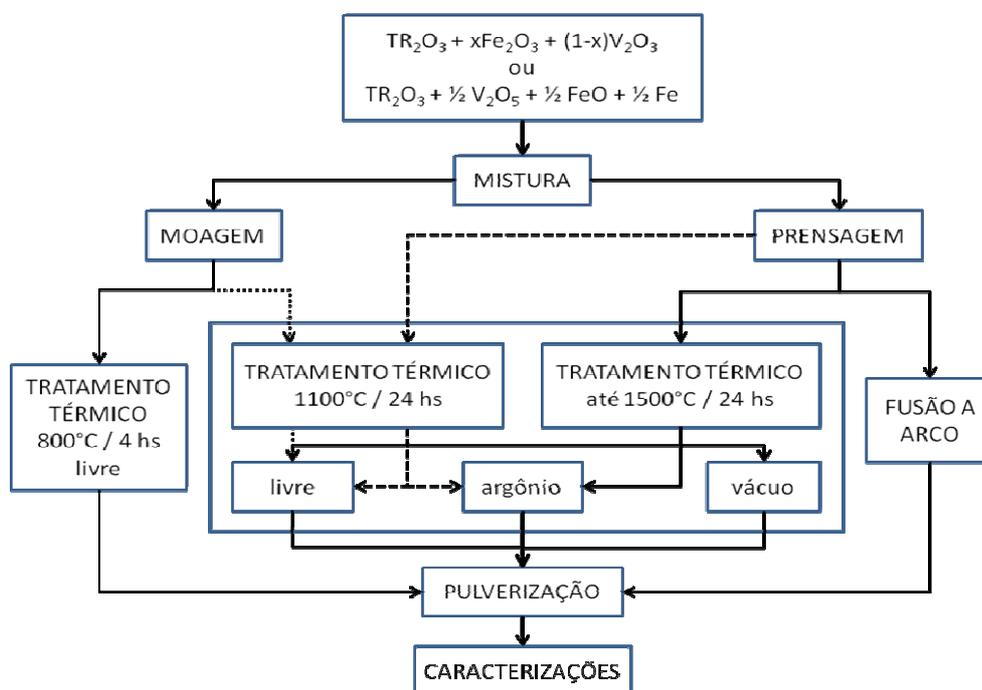


Figura 3.5 – Fluxograma das rotinas utilizadas para a preparação das amostras.

Seguindo alguns dos procedimentos anteriores foram efetivamente sintetizados ortoferrivanadatos com as seguintes composições nominais*:

$\text{Y}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3$	Procedimento 2
$\text{La}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3^*$	Procedimento 3
$\text{Ce}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3$	Procedimento 4
$\text{Pr}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3$	
$\text{Nd}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3$	
$\text{Sm}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3$	
$\text{Eu}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3$	
$\text{Gd}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3^*$	GdFeO_3^*
$\text{Tb}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3$	$\text{Gd}(\text{Fe}_{0,75}\text{V}_{0,25})\text{O}_3^*$
$\text{Dy}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3$	$\text{Gd}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3^*$
$\text{Ho}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3$	$\text{Gd}(\text{Fe}_{0,25}\text{V}_{0,75})\text{O}_3$
$\text{Er}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3$	GdVO_3

*As cores no quadro indicam explicitamente o procedimento por amostra em questão.

Note-se que foram produzidos, também, “ortoferrivanadatos” de gadolínio do tipo $(\text{Gd}(\text{Fe}_x\text{V}_{1-x})\text{O}_3)$ com $x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ e 1 .

Algumas amostras foram (re)feitas usando-se hematita enriquecida com ^{57}Fe (* no quadro), para acelerar as medidas de espectroscopia Mössbauer em baixas temperaturas.

3.2 TÉCNICAS DE ANÁLISE

As principais técnicas de análise empregadas neste trabalho para as caracterizações das amostras foram: a difração de raios X, a magnetização em função da temperatura e a espectroscopia Mössbauer. Medidas de Espectroscopia por Energia Dispersiva foram feitas em algumas amostras.

A seguir, uma breve apresentação das técnicas e análise utilizadas.

3.2.1 Difratomia de Raios X (DRX)

Medidas de difração no pó foram realizadas em um difratômetro automático convencional (marca SHIMADZU – modelo 6000), pertencente à COMCAP (UEM), em temperatura ambiente, com o equipamento operando na geometria convencional ($\theta - 2\theta$). O feixe de raios X foi, na maioria das vezes, produzido por um tubo de cobre ($\lambda_1 = 1,54060 \text{ \AA}$), embora algumas das amostras tenham sido medidas utilizando-se um tubo de cobalto ($\lambda_1 = 1,78901 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram coletados no intervalo de 15° a 140° , sob pas so de $0,02^\circ$.

Inicialmente, os difratogramas das amostras foram comparados com padrões de referência catalogados em um banco de dados, JCPDS [40], para a simples identificação da(s) fase(s) cristalina(s). Aqui, é importante ressaltar que as ortoferritas e os ortovanadatos apresentam, para um mesmo elemento de TR, posições angulares dos planos cristalográficos muito próximos, podendo ser utilizadas, para efeito de identificação, fichas de qualquer um destes dois compostos. Para identificar, particularmente, a estrutura da perovskita, optou-se pelas fichas das ortoferritas. De qualquer forma, segue abaixo na tabela 3.2 o rol de todas as fichas para ortoferritas e ortovanadatos.

Para este tipo de análise, foram obtidos difratogramas com melhores estatísticas de contagem, i.e., com passo angular menor e maior tempo de medida.

O programa computacional utilizado foi o FullProf [43], um *software* livre cujas principais características são:

- ✓ A escolha de uma função de linha que melhor se ajusta aos padrões de difração de raios X, esta função é a Voigt ou pseudo-Voigt [42] que é a convolução das funções Gaussiana e Lorentziana.
- ✓ A largura dos picos são ajustadas no refinamento de acordo com a largura à meia altura, FWHM (*Full Width at Half Maximum*) e relaciona com o ângulo de difração dada pela expressão:

$$FWHM^2 = U \cdot \text{tg}^2 \theta + V \cdot \text{tg} \theta + W$$

onde U, V e W são parâmetros refináveis no programa.

O critério numérico que melhor representa a aproximação do modelo teórico dos dados experimentais é dado pelo resíduo:

$$R_{wp} = \frac{\sum |w_i (y_i(obs) - y_i(calc))|^2}{\sum w_i |y_i^2(obs)|}^{\frac{1}{2}}$$

onde y_i é a intensidade observada no i-ésimo passo do difratograma, e $w_i = 1/y_i$.

Quanto mais próximo R_{wp} estiver do valor R_{exp} (valor estimado do resíduo ideal que pode ser alcançado pelo programa), melhor será o refinamento. Usualmente, considera-se que o padrão simulado tem uma aproximação aceitável, relativamente ao padrão experimental, quando $R_{wp} \leq 2 \cdot R_{exp}$ [42].

3.2.2 Magnetometria

Medidas de magnetização em função da temperatura foram realizadas em um SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*), pertencente ao Laboratório de Magnetismo e Supercondutividade do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Para a realização das medidas, cerca de 30 mg de amostras foram depositadas e compactadas dentro de cápsula cilíndricas. A magnetização foi

obtida em 2 regimes: inicialmente as amostras foram resfriadas até ~3 K, na ausência de campo magnético (i.e., $H = 0$). Na sequência, um campo magnético constante de 50 Oe foi aplicado e a magnetização $M(T)$ foi medida subindo-se a temperatura numa taxa de 4 K/min, até ~300 K, gerando curvas usualmente denominadas ZFC (*Zero-Field Cooling*). Ao atingir a temperatura mais elevada (~300 K), e mantendo-se o campo magnético aplicado (i.e., 50 Oe), a magnetização foi novamente medida durante o resfriamento até ~3K, resultando no chamado FC (i.e., *Field-Cooling*).

3.2.3 Espectroscopia Mössbauer (EM)

Para a realização das medidas de espectroscopia Mössbauer, as amostras em pó foram encapsuladas em pequenos recipientes cilíndricos (porta-amostra) de acrílico, com aproximadamente 25 mg/cm^2 , quantidade esta calculada para otimizar a medida [44].

O equipamento foi calibrado com um absorvedor de ferro metálico e as medidas usando o ^{57}Fe como sonda nuclear foram feitas utilizando-se a (radiação- γ do ^{57}Fe) energia de 14,4 keV emitida por uma fonte de $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$.

O espectrômetro Mössbauer empregado neste trabalho é composto de um transdutor de velocidade (marca Halder Elektronik GmbH - modelo MA 351), responsável pelo movimento da fonte radioativa na forma de uma onda triangular de velocidade, comandado por um controlador eletrônico com frequência e velocidade máxima ajustáveis (marca Halder Elektronik GmbH - modelo MR 351).

A radiação transmitida é medida por um detector do tipo contador proporcional (marca LND), alimentado por uma fonte de alta tensão (marca EG&G ORTEC - modelo 556). Encontra-se acoplado na saída do detector um pré-amplificador (marca Wissel - modelo PEA 6), o qual gera um sinal proporcional à energia detectada. Este sinal é diferenciado e efetivamente amplificado por um módulo amplificador (marca CANBERRA - modelo 2024).

Na sequência, o sinal gerado pelo amplificador é selecionado por um analisador monocanal (marca EG&G ORTEC - modelo 550A), que faz uma discriminação na energia a ser utilizada. Os pulsos selecionados são enviados a um computador contendo uma placa de aquisição, isto é, um analisador

multicanal, para armazenar os dados em até 2048 “canais” (marca EG&G ORTEC - modelo MCS 32).

O arranjo dos dispositivos citados acima está representado na figura 3.6.

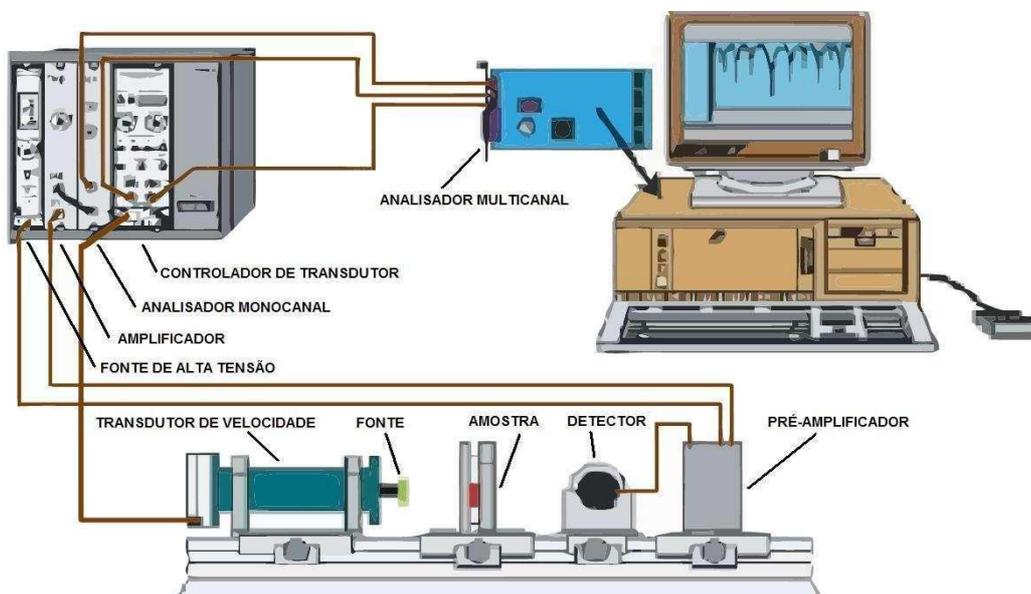


Figura 3.6 – Diagrama do Espectrômetro Mössbauer utilizado.

Para as medidas de Mössbauer em baixas temperaturas (5K ~ 250K), foi utilizado um criostato a He líquido (marca JANIS - modelo SVT-40), mostrado na figura 3.7.



Figura 3.7 – Criostato e reservatório de Hélio. O arranjo na foto é específico para a espectroscopia Mössbauer no ^{155}Gd .

As medidas de Mössbauer em temperaturas acima da ambiente (até 473 K) foram feitas em um forno resistivo, de fabricação caseira, projetado para aquecer a amostra de forma homogênea e constante sem prejudicar a passagem da radiação gama pela amostra. A temperatura do forno foi medida com um termopar e controlada mediante um controlador de temperatura (marca DHACEL - modelo DH 100).

Na caracterização das propriedades hiperfinas dos ortoferrivanadatos com európio, foram feitas medidas utilizando-se a energia de 21,6 keV do ^{151}Eu , emitida por uma fonte radioativa de $^{151}\text{Sm}/\text{SmF}_3$.

Para este isótopo, (o mesmo valendo para o gadolínio) foi utilizado um detector de estado sólido (marca CANBERRA - modelo GL0510) e um pré-amplificador apropriado (marca CANBERRA - modelo 2101/N).

Para os compostos contendo gadolínio, as medidas foram conduzidas na temperatura de hélio líquido, com energia de 86,5 keV do ^{155}Gd , emitida por uma fonte radioativa de $^{155}\text{Eu}/\text{Pd}_3$, também resfriada a 5 K. Para estas medidas, a fonte foi movimentada verticalmente, com uma onda senoidal para a velocidade.

Os espectros Mössbauer foram analisados utilizando-se o programa NORMOS, cujo tratamento numérico para ajuste emprega o critério dos mínimos quadrados [45].

[3.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão \(MET\)](#)

Medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão foram realizadas em um microscópio Jeol-2010 (200 kV), pertencente ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS.

Obteve-se algumas imagens em campo claro, com aumento de até 100000 vezes. Também foram feitas medidas de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS - *Energy-Dispersive Spectrometer*), objetivando-se uma análise qualitativa da composição dos elementos presentes nas amostras. Estas análises foram conduzidas, invariavelmente, focalizando-se o feixe de elétrons no “centro” dos maiores cristalitos encontrados nas amostras analisadas.

4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

4.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Como descrito anteriormente (cap.3), diferentes procedimentos na preparação das amostras foram feitos, em caráter exploratório, na tentativa de sintetizar ortoferrivanadatos monofásicos. Através de medidas de difração de raios X, geralmente feitas em amostras com gadolínio, verificou-se que para a maioria dos procedimentos utilizados, além da fase desejada era reincidente a formação da fase residual GdVO_4 . No entanto, o processo de síntese por meio da fusão a arco mostrou-se mais efetivo na preparação de compostos monofásicos.

A seguir serão apresentados os resultados difratométricos obtidos em cada procedimento. Posicionados verticalmente nos difratogramas estão barras coloridas que indicam as posições angulares, 2θ 's, de acordo com o banco de dados do JCPDS, referentes aos picos de reflexão das fases presentes nas amostras caracterizadas. A altura das barras reflete a intensidade de cada pico, como indicado na respectiva ficha do JCPDS.

Procedimento 1

Para amostras preparadas pelo procedimento 1, as medidas de difração de raios X mostraram uma grande quantidade da (indesejável) fase GdVO_4 , além da remanência do precursor Gd_2O_3 (Fig. 4.1).

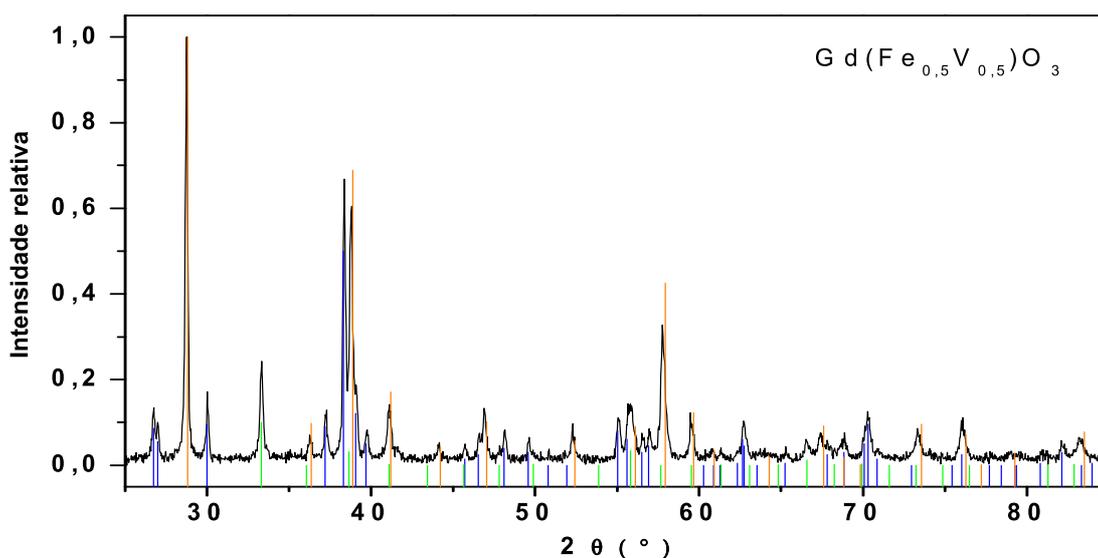


Figura 4.1 – Difratograma da amostra tratada em atmosfera de argônio, a $1100^\circ\text{C}/24\text{hs}$. (medido com tubo de Co)

— GdFeO_3 , — GdVO_4 , — Gd_2O_3

Procedimento 2

Neste procedimento, verificou-se que, além da formação da fase GdVO_4 , a moagem promove a formação da fase $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (granada), como mostra o difratograma da figura 4.2.

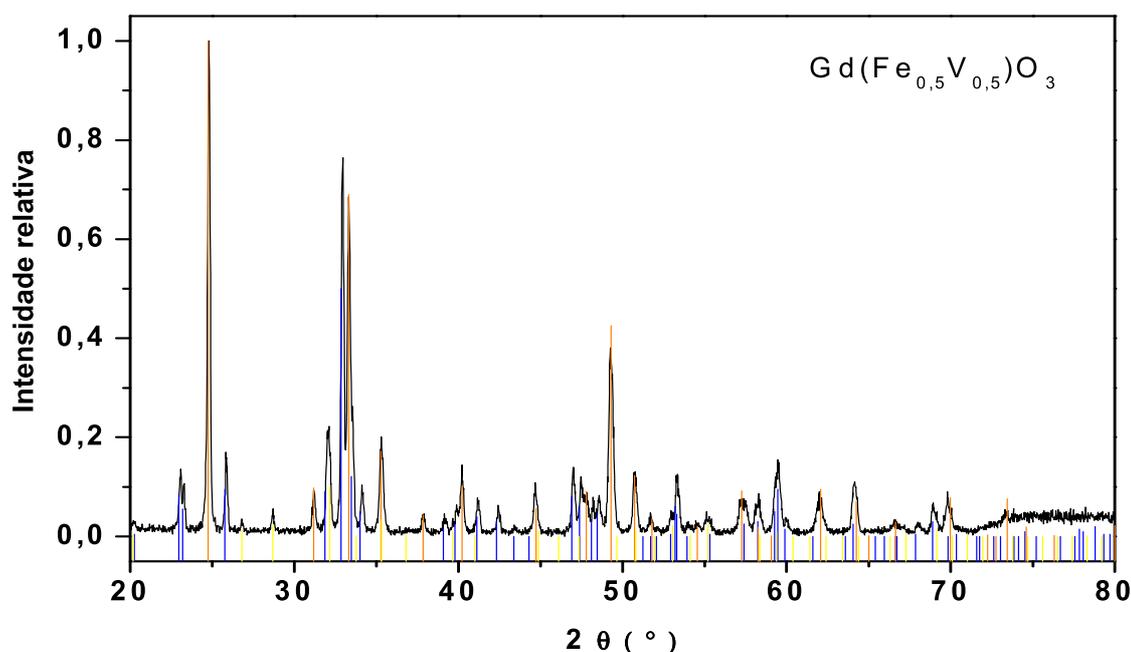


Figura 4.2 – Difratograma da amostra tratada em atmosfera livre, a $1100^\circ\text{C}/24\text{hs}$.

— GdFeO_3 , — GdVO_4 , — $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

Procedimento 3

O difratograma medido para a amostra preparada pelo procedimento 3 está mostrado na figura 4.3. Novamente, observa-se pelos picos difratométricos a existência em grande quantidade da fase GdVO_4 . Resultado semelhante foi obtido em amostras preparadas sob atmosfera de argônio e a 1400°C .

Na figura 4.4, podemos ver através do respectivo difratograma, que as amostras tratadas em vácuo, apresentaram melhores resultados comparativamente aos anteriores. Verifica-se, apenas, um pequeno pico referente à fase GdVO_4 e uma quantidade, também pequena, do sesquióxido precursor.

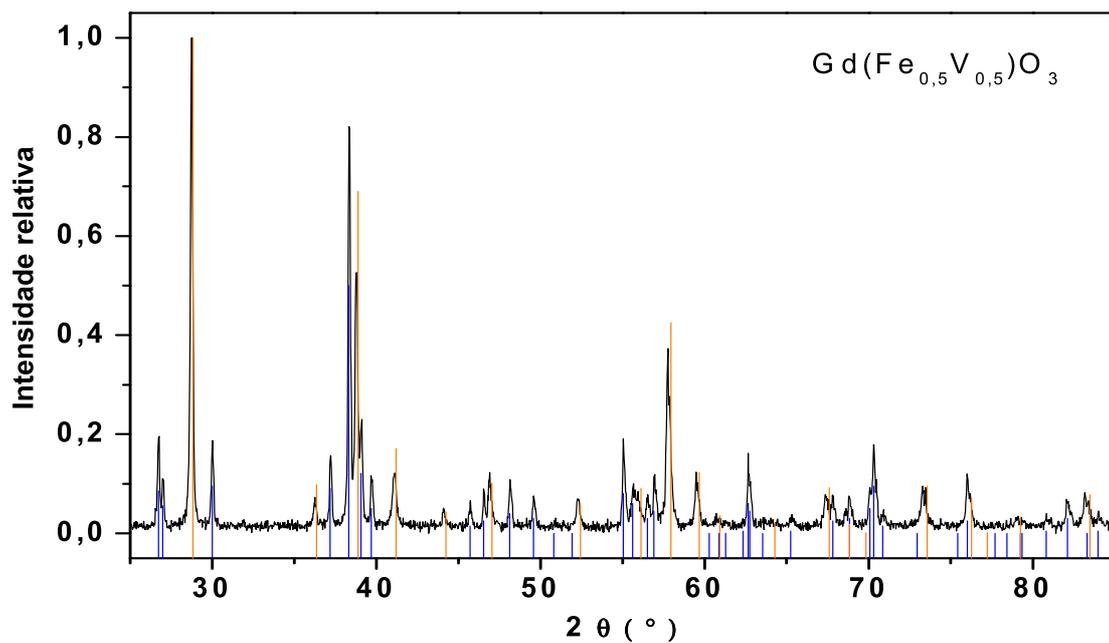


Figura 4.3 – Difratoograma da amostra tratada em atmosfera livre, a 1500°C/24hs.

(medido com tubo de Co)

— GdFeO₃, — GdVO₄

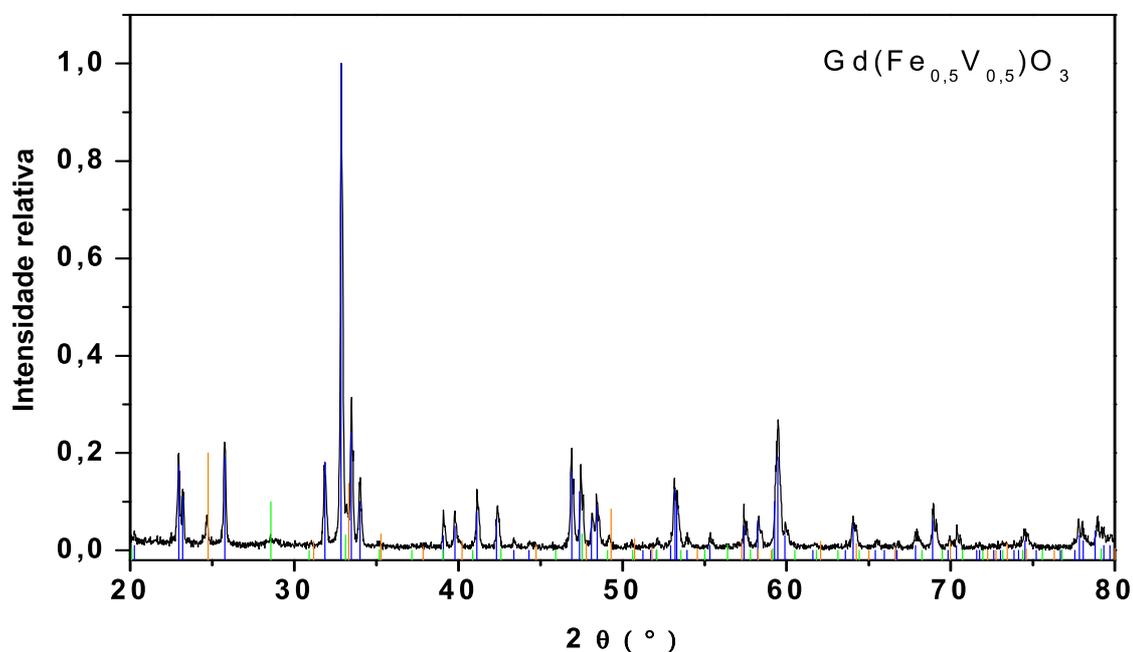


Figura 4.4 – Difratoograma da amostra tratada em vácuo, a 1500°C/24hs.

— GdFeO₃, — GdVO₄, — Gd₂O₃

Testes dentro deste procedimento, variando a concentração relativa entre ferro e vanádio, mostraram que a quantidade formada da fase GdVO_4 , para as amostras tratadas em vácuo, aumenta com a concentração de vanádio, na fórmula nominal $\text{Gd}(\text{Fe}_x\text{V}_{1-x})\text{O}_3$. A formação desta fase (i.e., GdVO_4) pode ser verificada nos difratogramas da figura 4.5, onde claramente não se percebe nenhuma evidência desta fase para x acima de 75% de ferro.

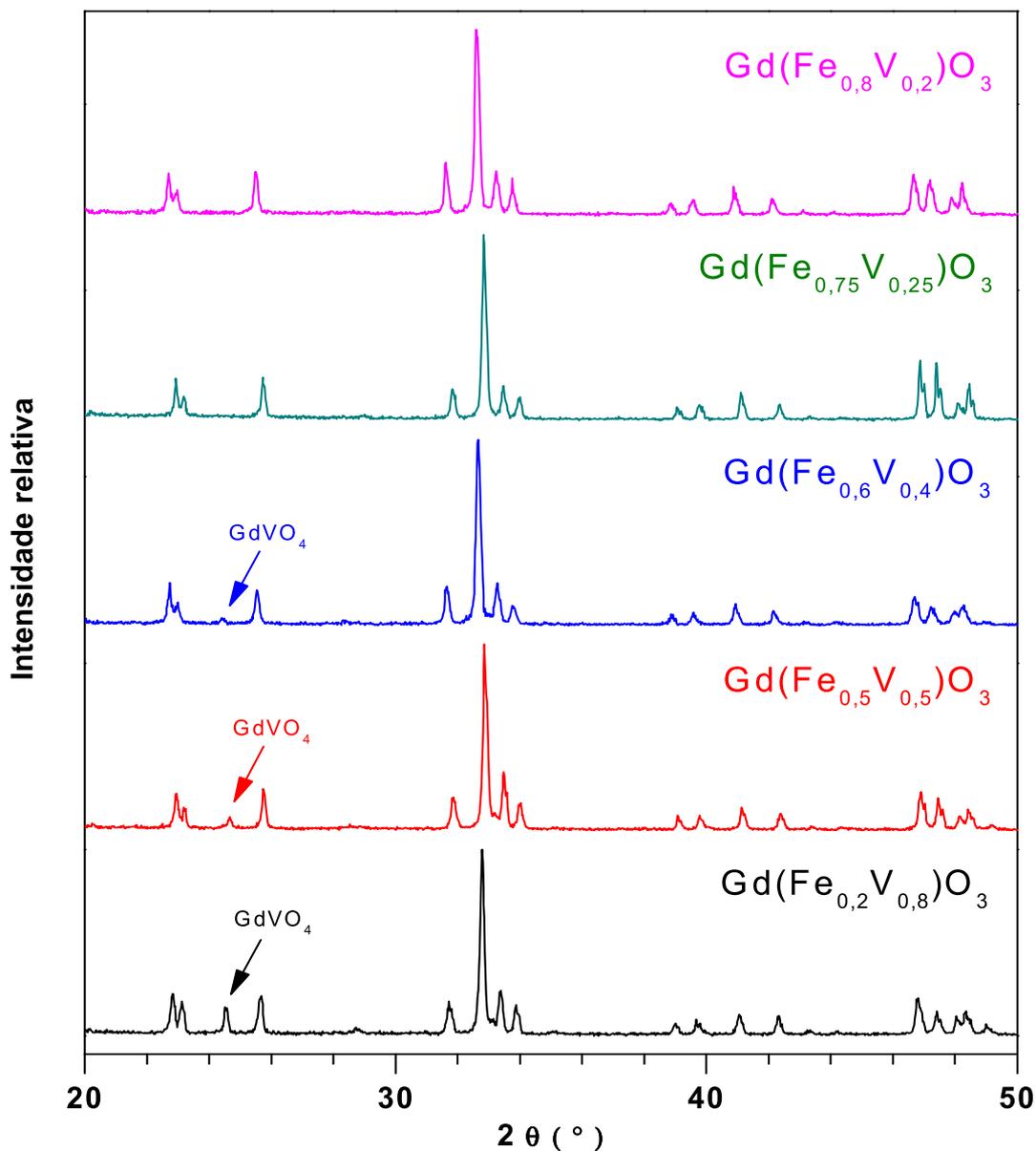


Figura 4.5 – Difratogramas das amostras tratadas em vácuo, a $1500^\circ\text{C}/24\text{hs}$, variando-se a concentração de ferro/vanádio.

Procedimento 4

Na figura 4.6 são apresentados os difratogramas de raios X dos $\text{TR}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3$ obtidos por fusão a arco.

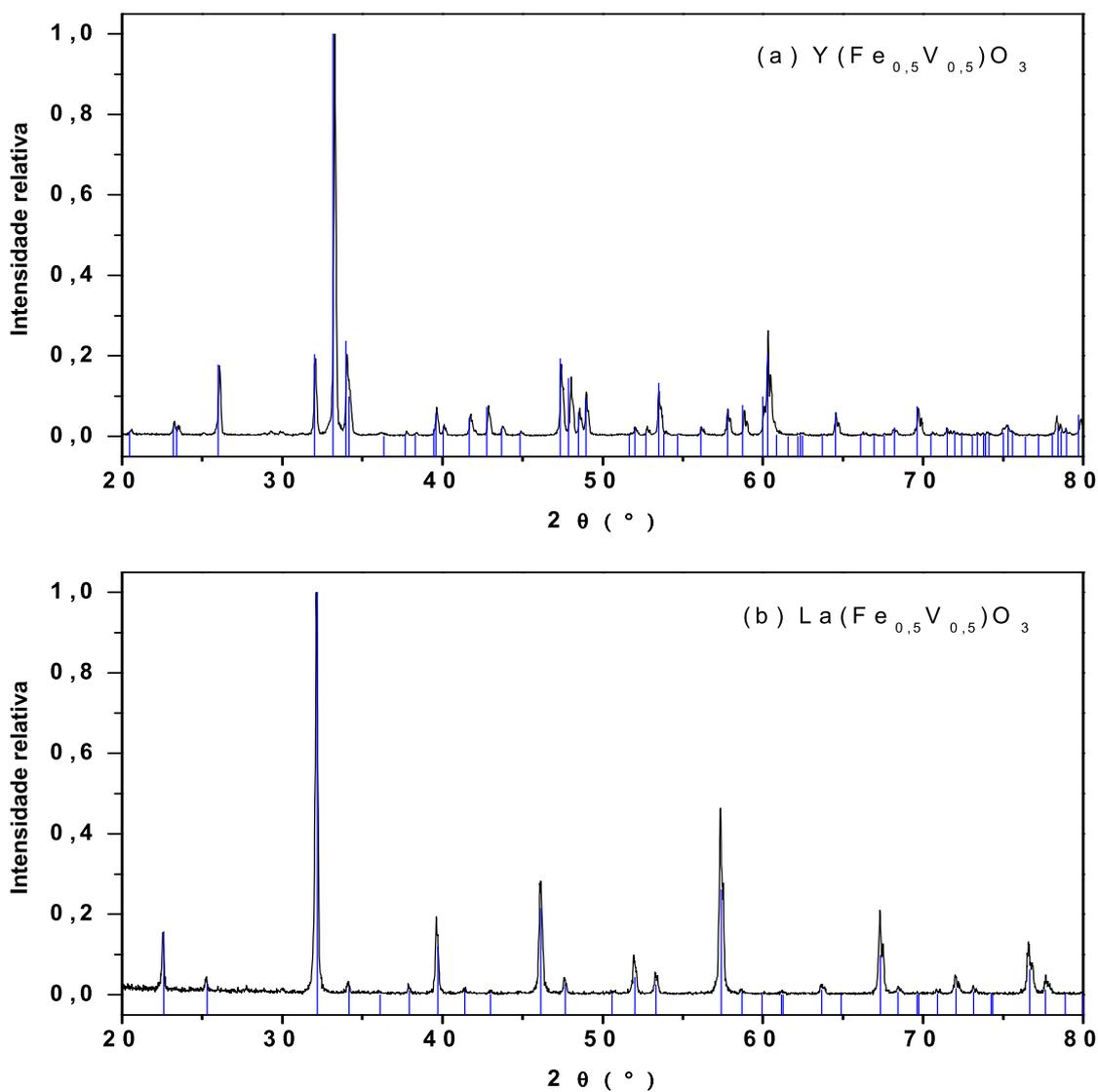


Figura 4.6 – Difratogramas das amostras $\text{TR}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3$, sintetizadas por fusão a arco: TR= Y (a), La (b), Ce (c), Pr (d), Nd (e), Sm (f), Eu (g), Gd (h), Tb (i), Dy (j), Ho (k) e Er (l).

— TRFeO_3 , — TRVO_4 , — TR_2O_3 , — TRFe_2O_4 , — $\alpha\text{-Fe}$

Figura 4.6 – continuação.

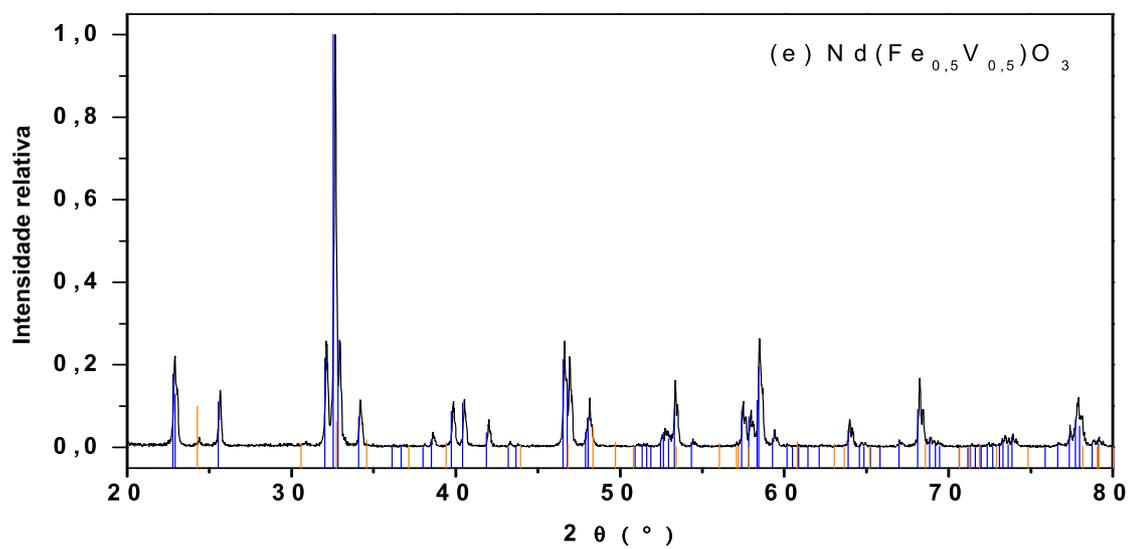
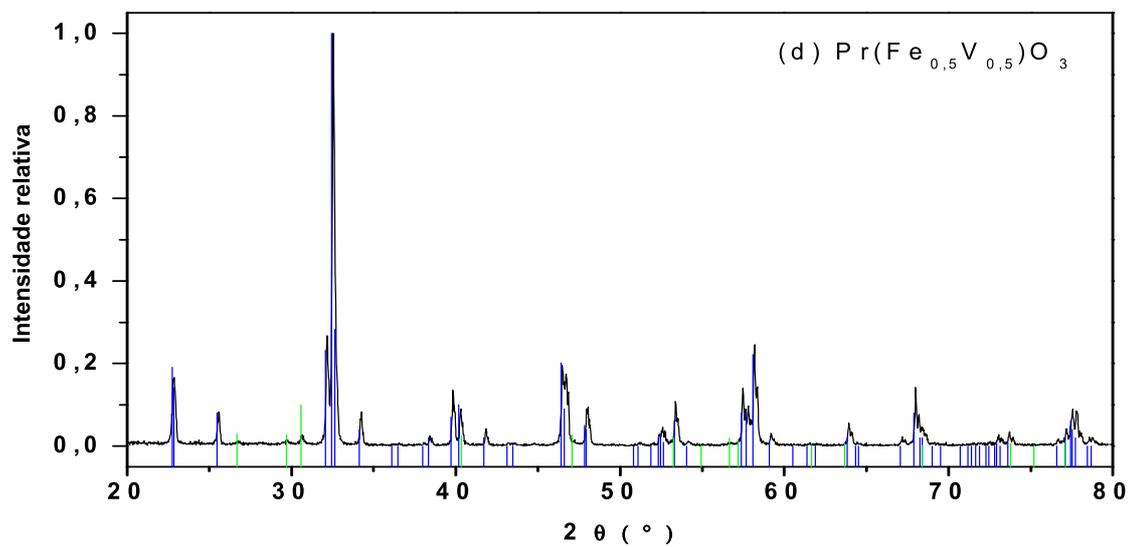
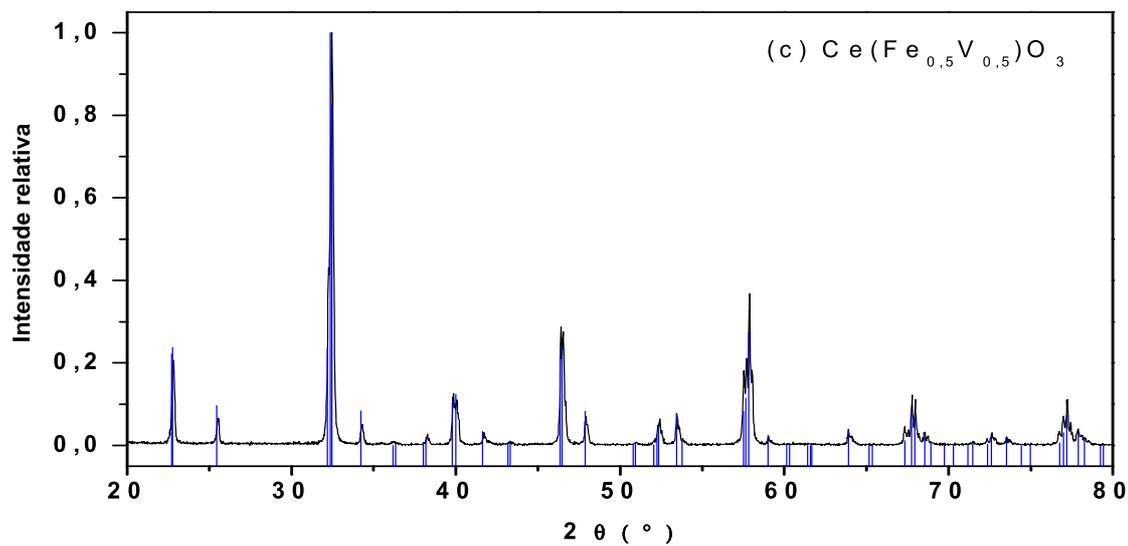


Figura 4.6 – continuação.

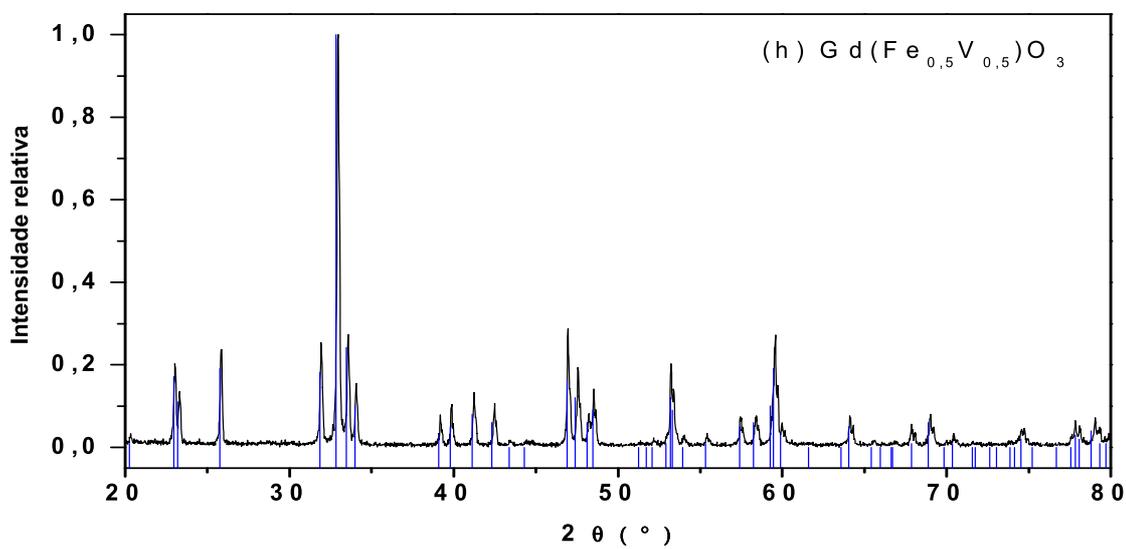
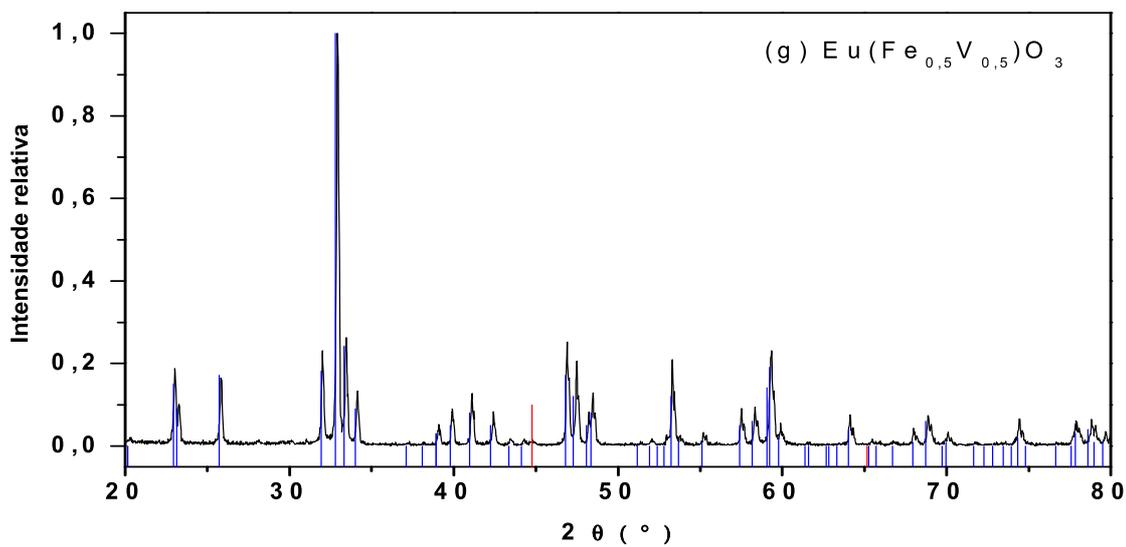
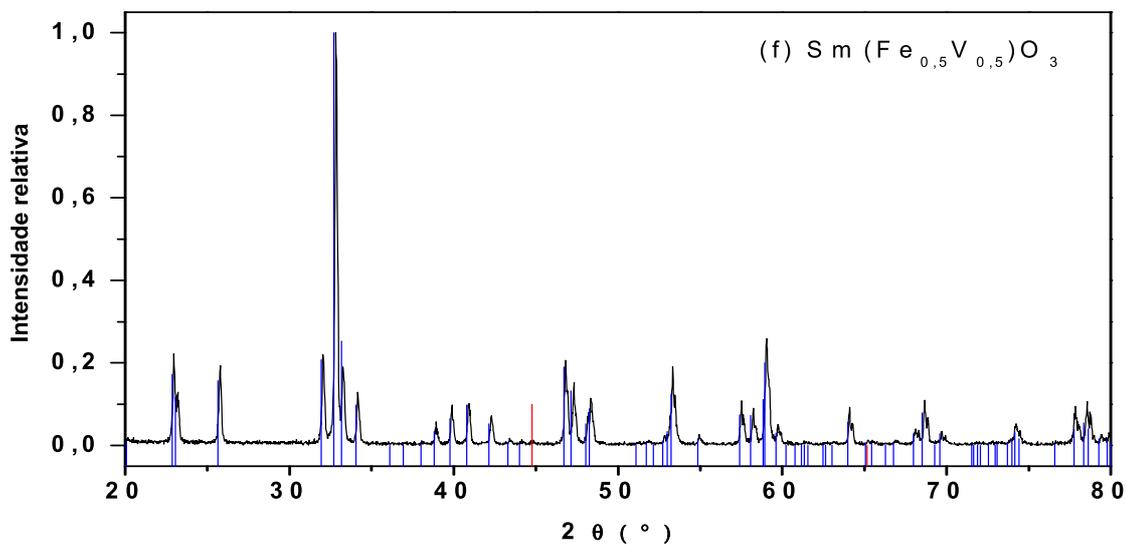


Figura 4.6 – continuação.

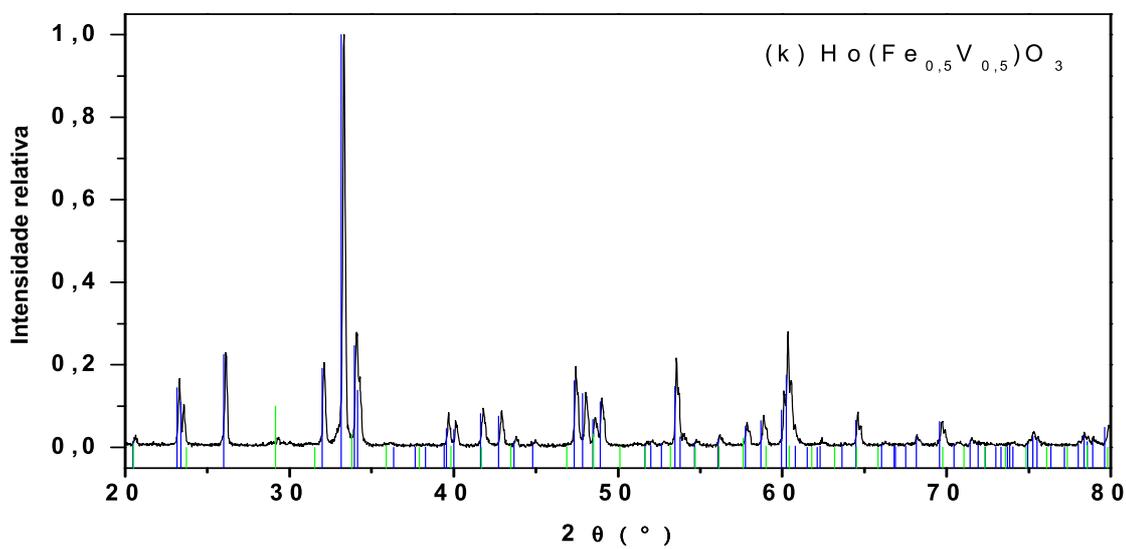
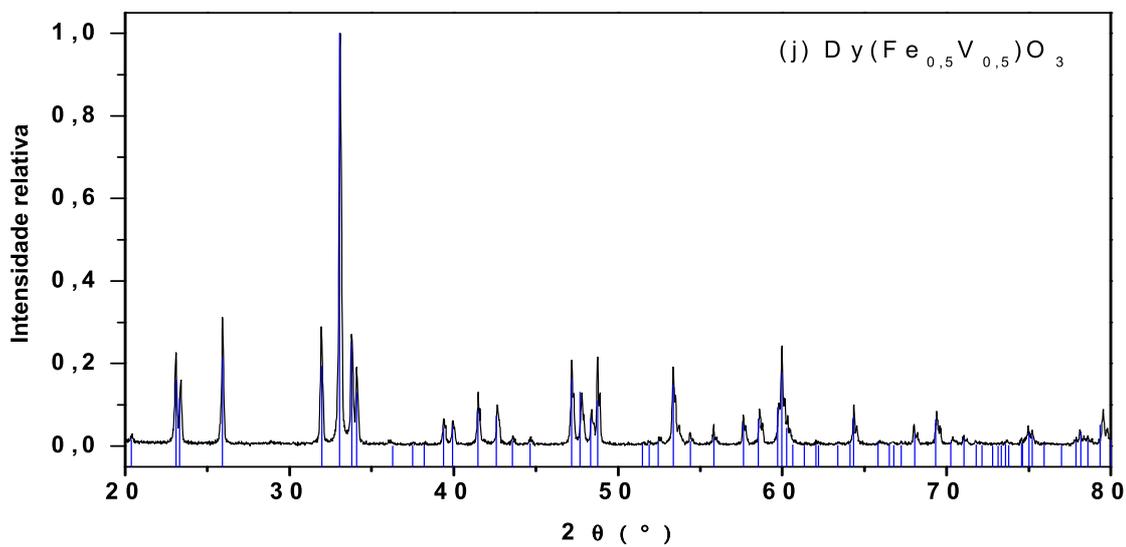
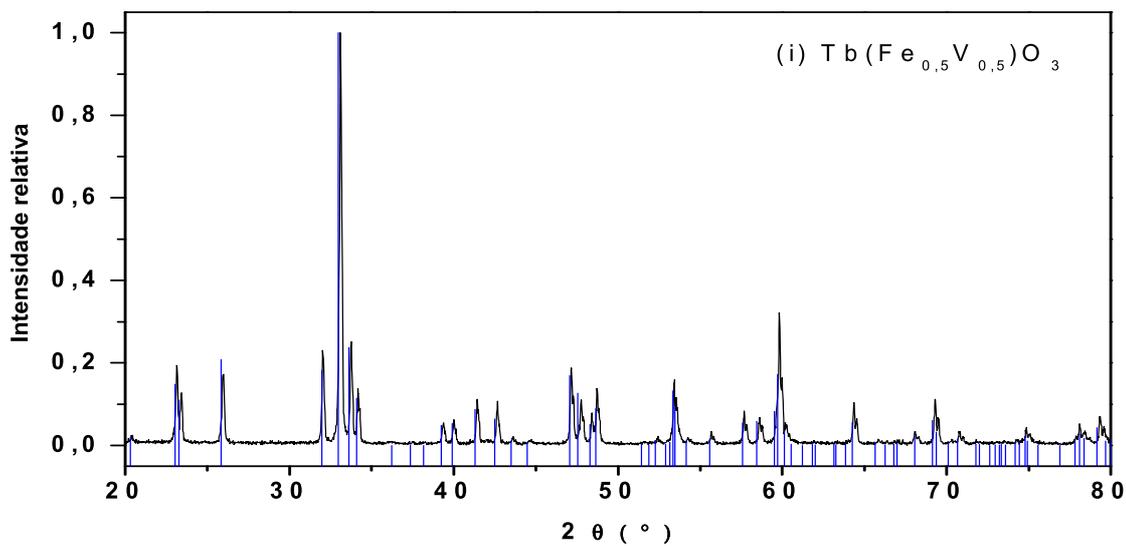
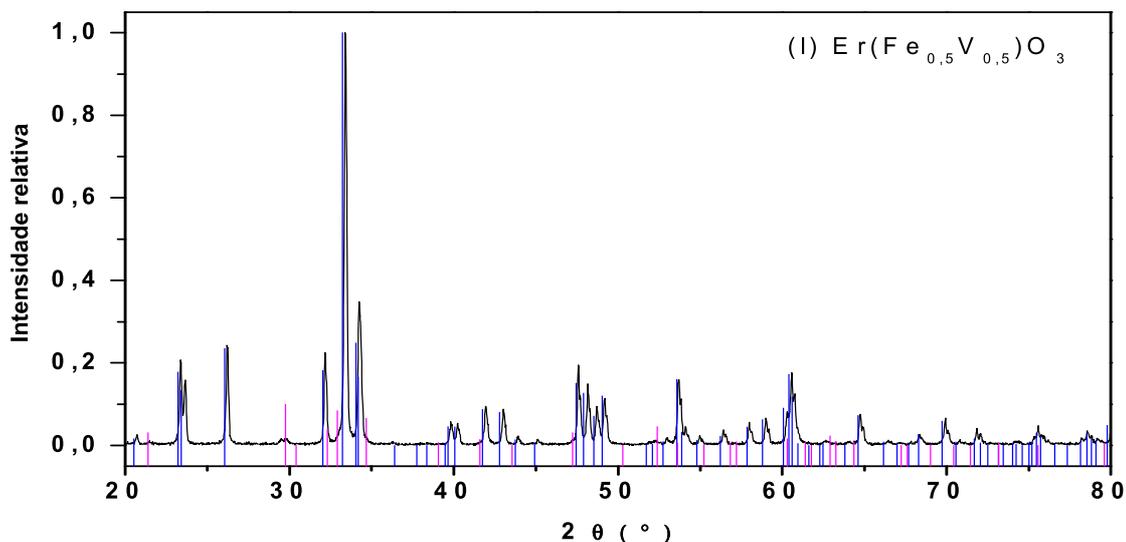


Figura 4.6 – continuação.



A identificação e caracterização das fases presentes nestes ortoferrivanadatos, através das medidas de difração de raios X, mostraram que, em temperatura ambiente, os compostos apresentam estrutura do tipo ortorrômbica, do grupo espacial $Pbnm$, de acordo com o reportado para perovskitas simples.

Os difratogramas revelam, ainda, que para algumas amostras existem impurezas, em pequenas quantidades, como óxidos precursores de terras-raras (para as amostras com praseodímio e hólmio), NdVO_4 (para a amostra com neodímio), ferro metálico (para as amostras com samário, európio e gadolínio) e ErFe_2O_4 (para a amostra com érbio).

Uma análise preliminar da posição angular do pico mais intenso dos ortoferrivanadatos (i.e., plano de reflexão (112)) mostra um deslocamento deste pico para a direita (Fig. 4.7), conforme diminui o raio iônico do elemento TR. Observa-se, também, que considerando-se os raios iônicos, a posição do referido pico para o ortoferrivanadato de ítrio encontra-se entre as correspondentes para o ortoferrivanadato de disprósio e o hólmio. Antecipa-se aqui, de uma forma simples e direta, a dependência do parâmetro de rede do ortoferrivanadato com o raio iônico do TR correspondente, o que será mais rigorosamente demonstrado adiante, utilizando-se o método de Rietveld.

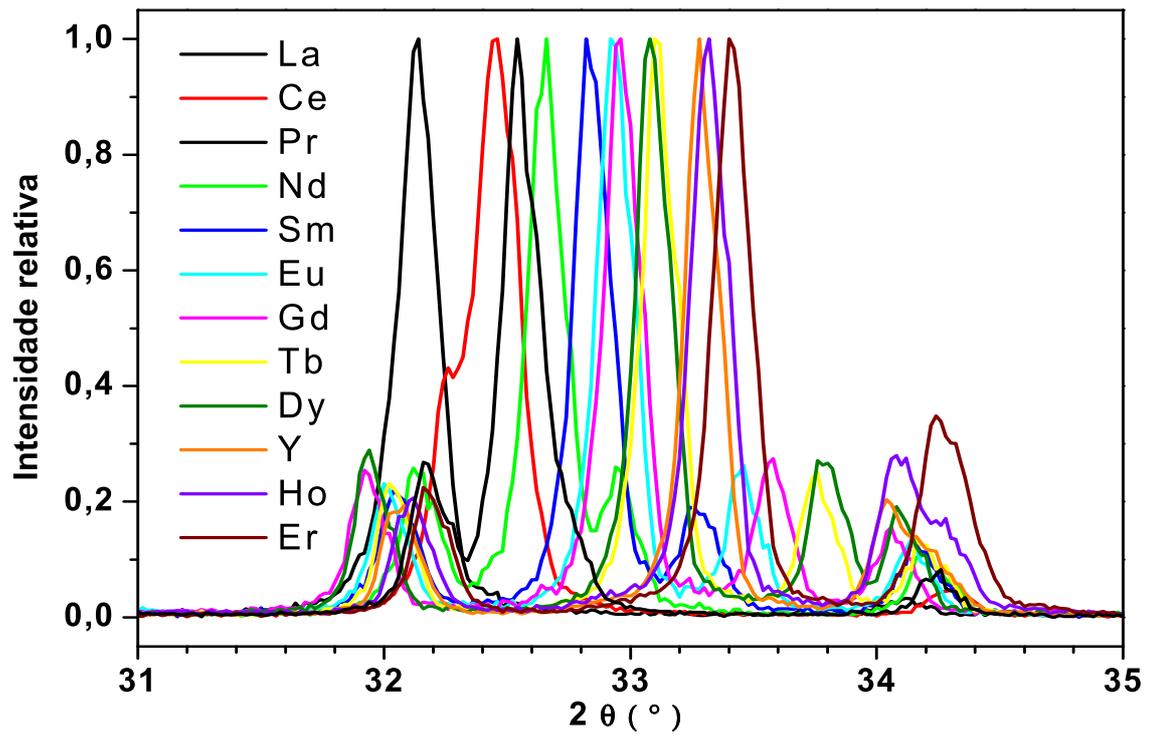


Figura 4.7 – “Zoom” dos picos difratométricos dos ortoferrivanadatos no intervalo $31^{\circ} \leq 2\theta \leq 35^{\circ}$.

4.2 REFINAMENTO RIETVELD

Os difratogramas refinados para os ortoferrivanadatos $\text{TR}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3$ são apresentados na figura 4.8.

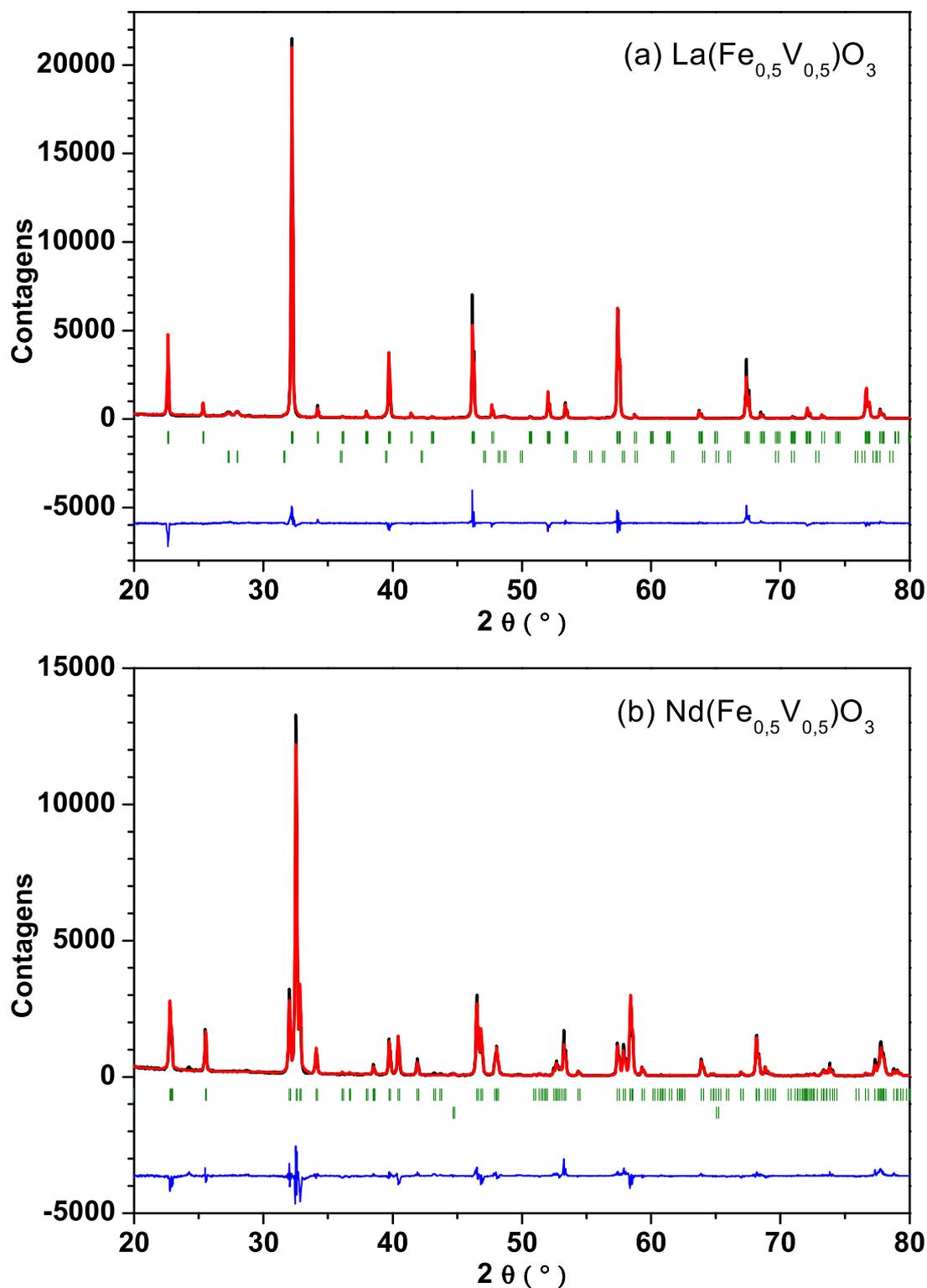


Figura 4.8 – Difratogramas refinados das amostras $\text{TR}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3$: TR = La (a), Nd (b),

Sm (c), Eu (d), Gd (e), Tb (f), Dy (g), Y (h), Ho (i) e Er (j).

— obs, — calc, — obs-calc, | posição de Bragg

Figura 4.8 – continuação.

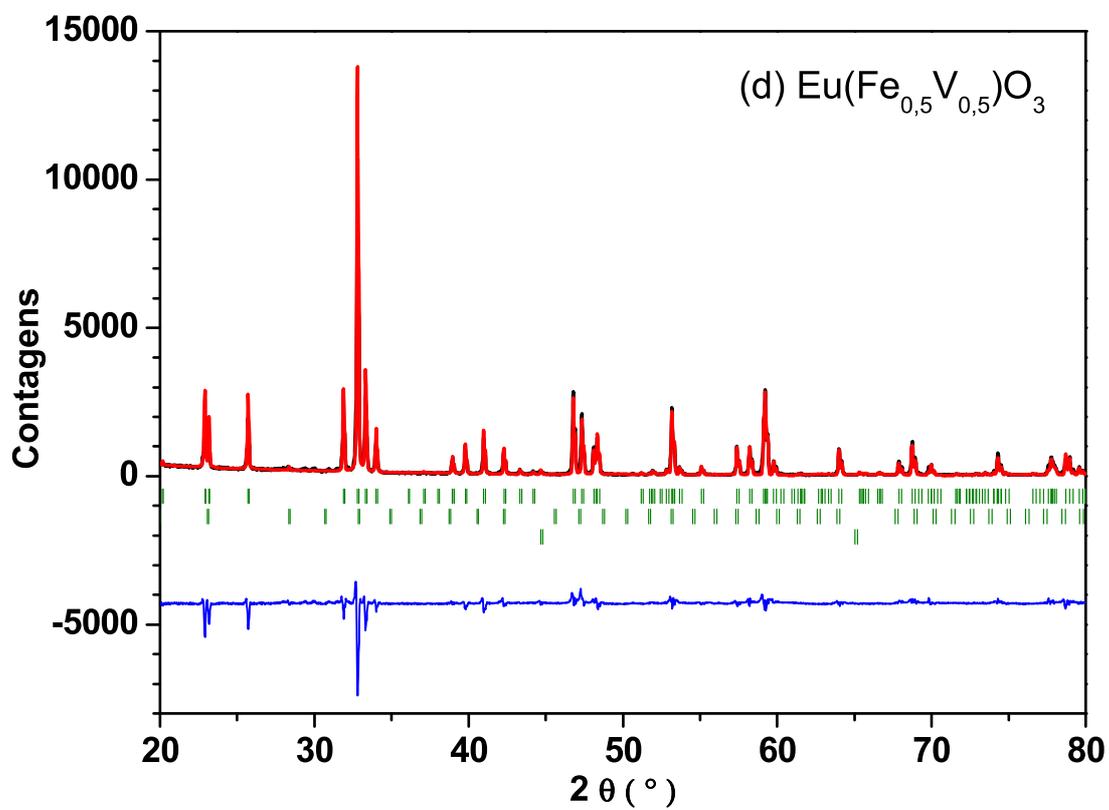
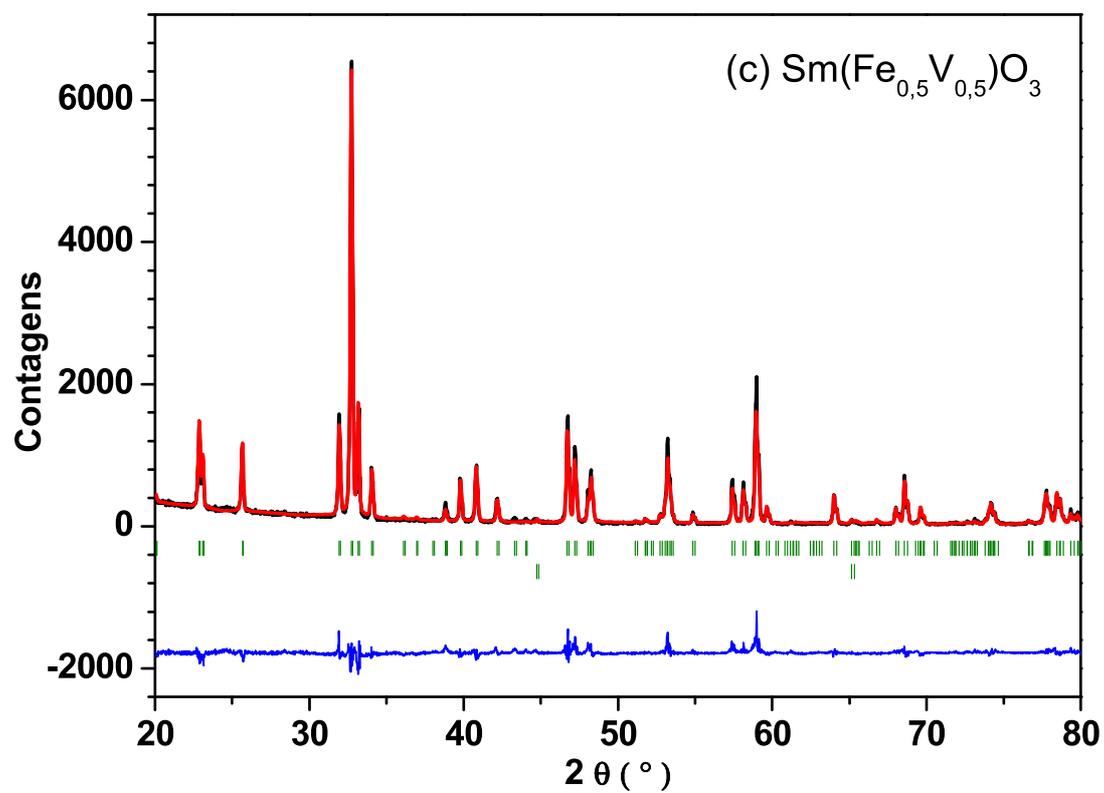


Figura 4.8 – continuação.

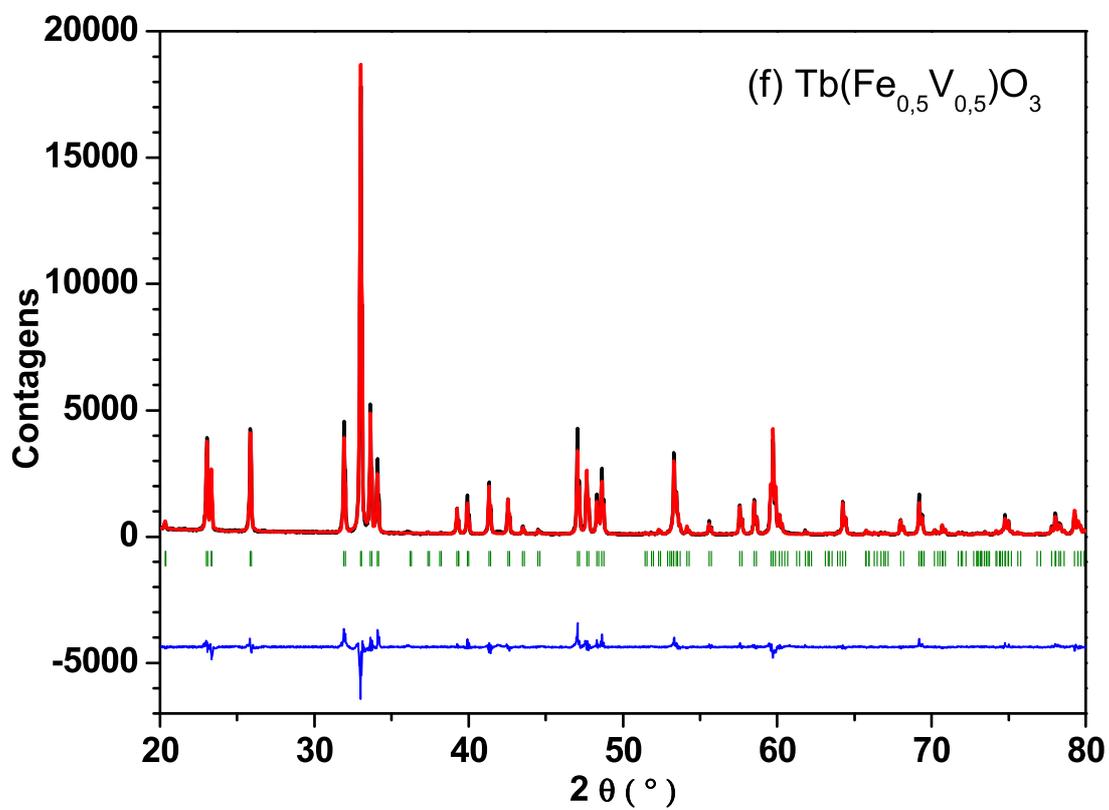
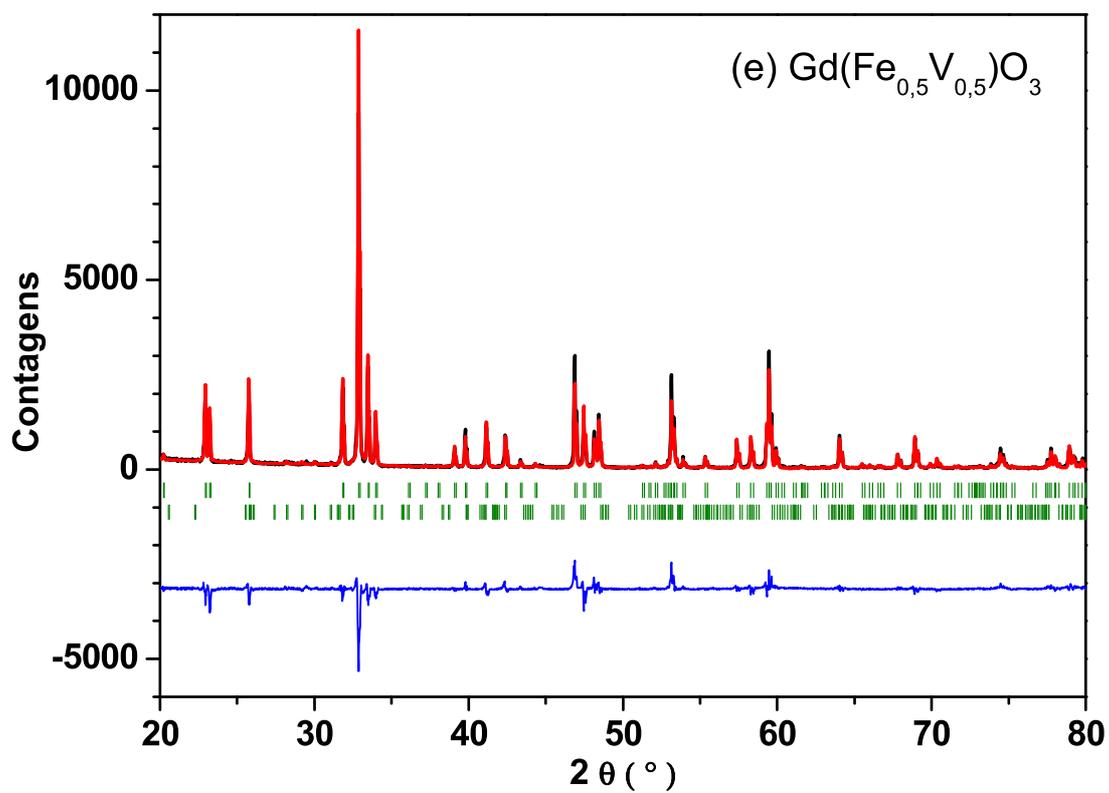


Figura 4.8 – continuação.

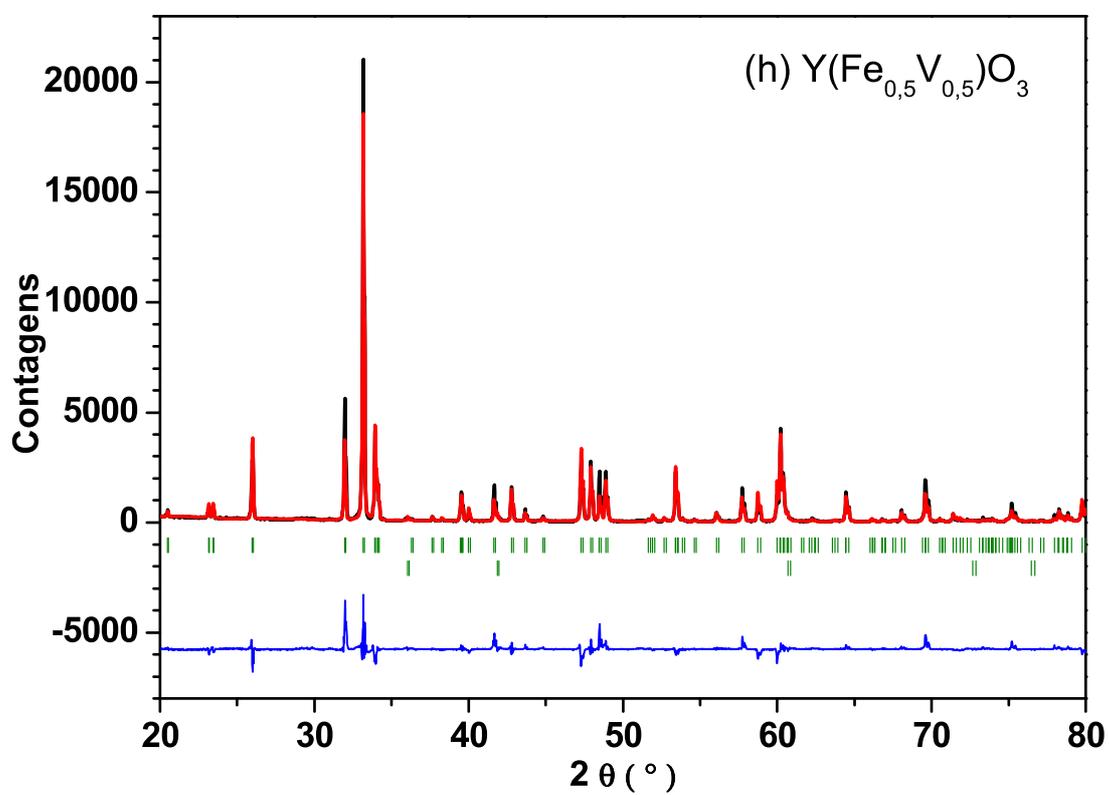
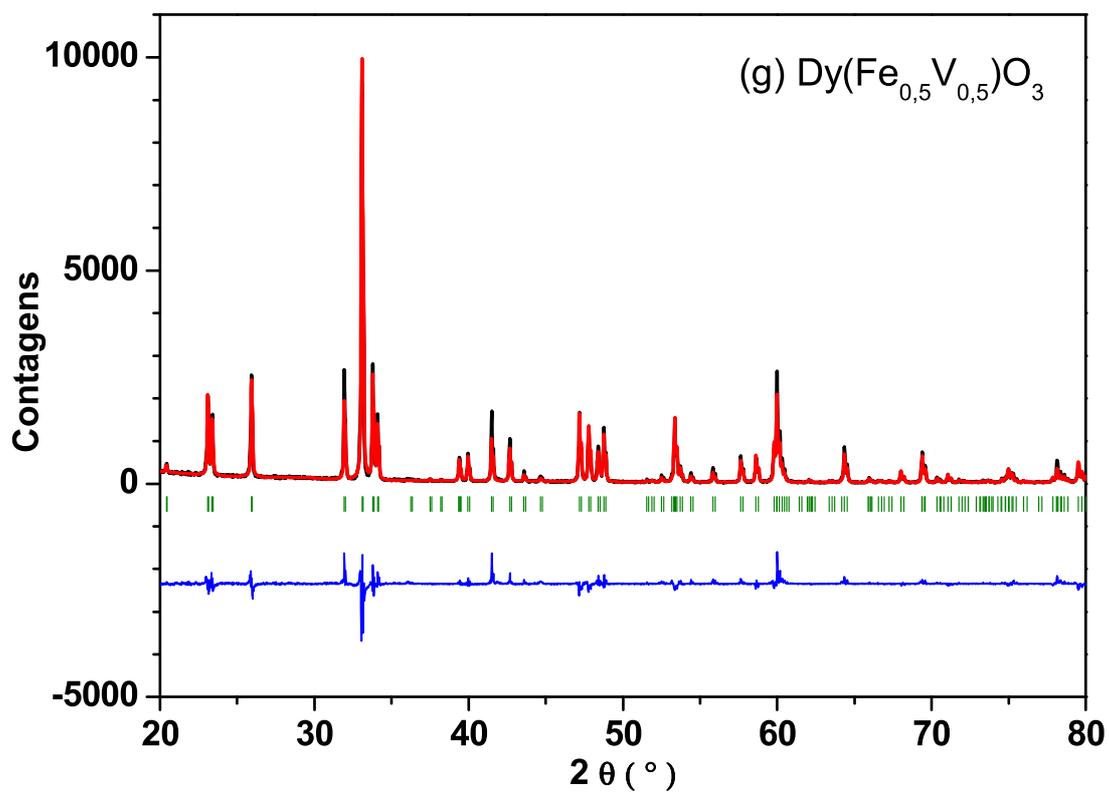
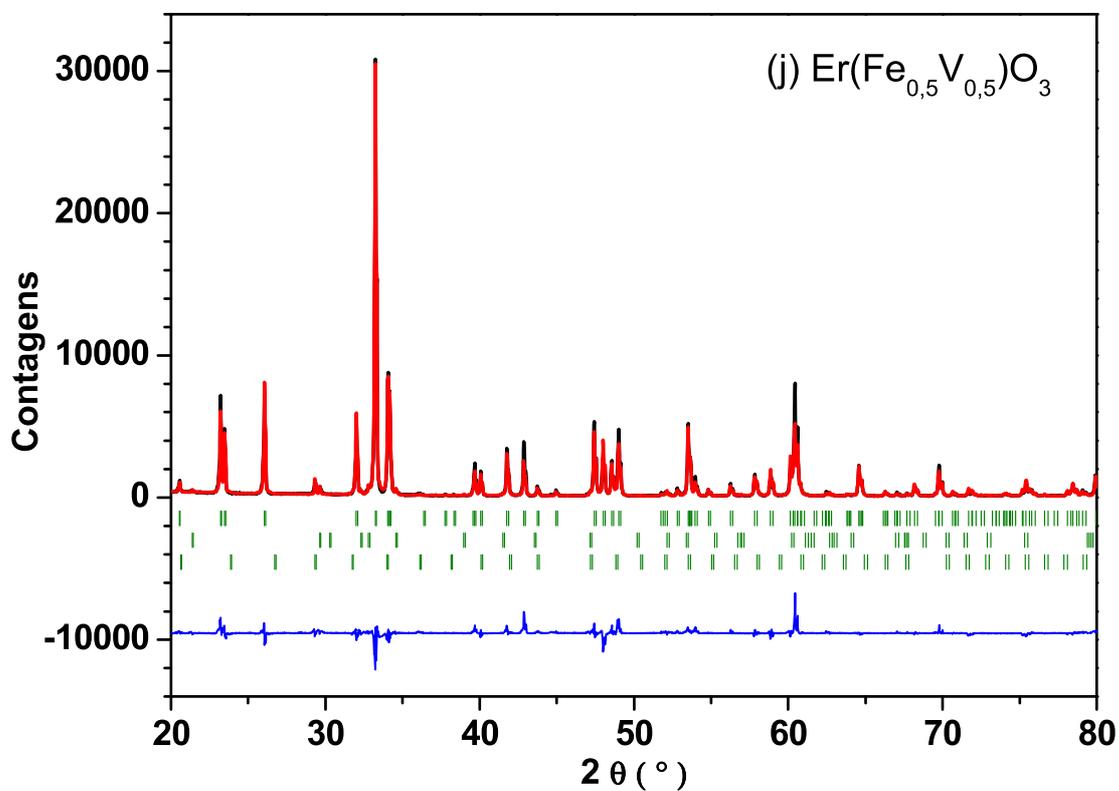
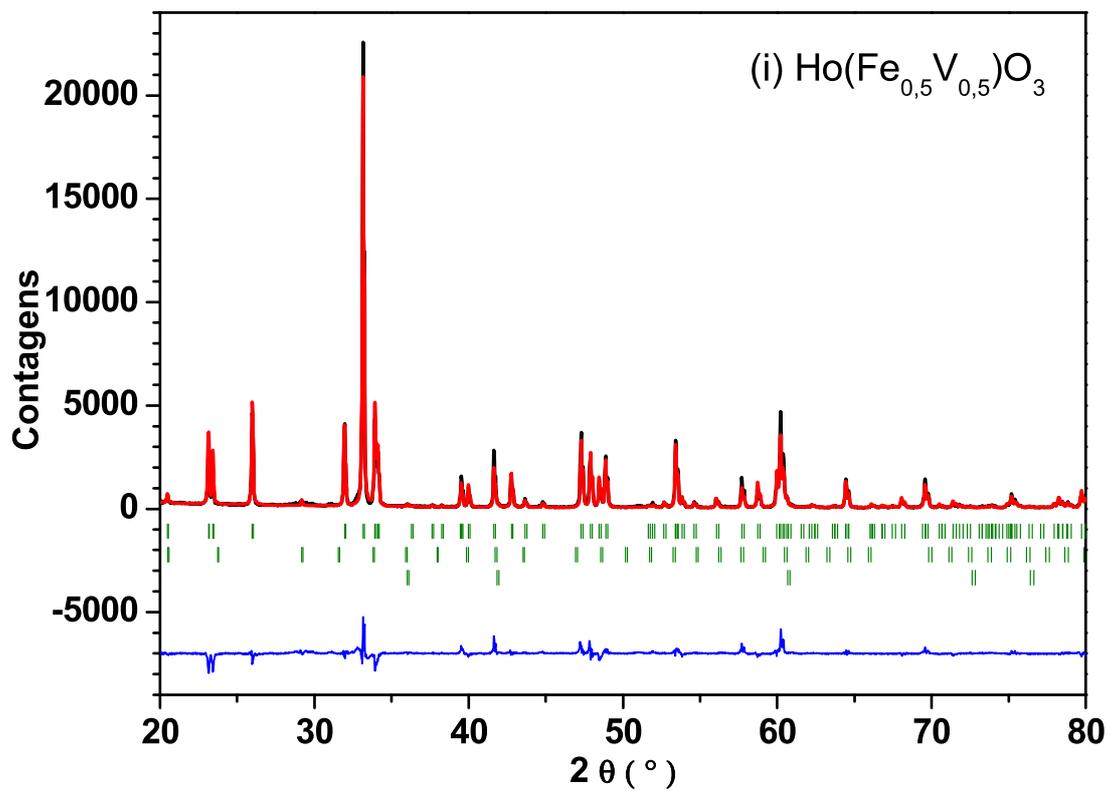


Figura 4.8 – continuação.



Os refinamentos pelo método de Rietveld confirmaram a estrutura cristalina ortorrômbica *Pbnm* para os ortoferrivanadatos e, em algumas amostras, a presença de fases secundárias não detectadas anteriormente. Ou seja, excetuando-se os ortoferrivanadatos de térbio e disprosio, todos os outros apresentam fases secundárias, com os maiores níveis de impureza aparecendo nos extremos inferior e superior da tabela.

Os dados obtidos pelos refinamentos estão dispostos na tabela 4.1. Verifica-se que, de uma forma geral, os parâmetros R_{wp} têm valores aceitáveis para um refinamento (cf. seção 3.2).

Os ortoferrivanadatos de lantânio e érbio apresentaram 3,5% mol e 3,7% mol, respectivamente, de outras fases que não perovskitas. Como veremos adiante, os resultados de espectroscopia Mössbauer comprovam a existência de α -Fe nos ortoferrivanadatos de neodímio, samário e európio, ocorrendo o mesmo para o de gadolínio (não visto por DRX).

A wustita, fase presente com ~1% nos ortoferrivanadatos de ítrio e hólmio, não foi confirmada por E.M., certamente devido à pequena quantidade em que aparece nesses compostos.

Como observado anteriormente, simplesmente por inspeção dos picos de reflexão respectivos ao plano (112) (Fig. 4.7), os refinamentos confirmam, agora com mais precisão, que os parâmetros de rede dependem do raio iônico do elemento terra-rara.

Tabela 4.1 – Dados obtidos pelo refinamento Rietveld para as amostras TR(Fe_{0,5}V_{0,5})O₃ preparadas por fusão a arco.

TR	Fases	Grupos espaciais	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)	%	R _{wp}	R _{exp}
La	La(Fe _{0,5} V _{0,5})O ₃	Pbnm	5,5532(1)	5,5616(1)	7,8523(2)	242,5(8)	96,5	15,4	7,0
	La(OH) ₃	P 6 ₃ /m	6,5360(3)	6,5360(3)	3,8588(3)	----	3,5		
Nd	Nd(Fe _{0,5} V _{0,5})O ₃	Pbnm	5,4513(1)	5,5863(1)	7,7533(2)	236,1(1)	99,4	17,6	7,0
	Fe	Im-3m	2,8654(4)	2,8654(4)	2,8654(4)	----	0,6		
Sm	Sm(Fe _{0,5} V _{0,5})O ₃	Pbnm	5,3983(1)	5,5995(1)	7,6970(2)	232,7(9)	99,4	15,8	8,2
	Fe	Im-3m	2,8616(6)	2,8616(6)	2,8616(6)	----	0,6		
Eu	Eu(Fe _{0,5} V _{0,5})O ₃	Pbnm	5,3738(1)	5,6100(1)	7,6744(2)	231,4(9)	99,1	23,0	7,2
	Eu ₂ O ₃	Ia-3	10,8956(7)	10,8956(7)	10,8956(7)	----	0,3		
	Fe	Im-3m	2,8665(9)	2,8665(9)	2,8665(9)	----	0,6		
Gd	Gd(Fe _{0,5} V _{0,5})O ₃	Pbnm	5,3488(1)	5,6168(1)	7,6558(2)	230,0(7)	98,8	18,0	7,6
	Gd ₂ O ₃	C 2/m	14,1669(7)	3,5647(8)	8,7715(8)	----	1,2		
Tb	Tb(Fe _{0,5} V _{0,5})O ₃	Pbnm	5,3260(1)	5,6026(1)	7,6277(1)	227,6(5)	100,0	11,1	5,9
Dy	Dy(Fe _{0,5} V _{0,5})O ₃	Pbnm	5,3018(1)	5,6008(1)	7,6078(1)	225,9(6)	100,0	16,4	8,3
Y	Y(Fe _{0,5} V _{0,5})O ₃	Pbnm	5,2801(1)	5,5979(1)	7,5885(2)	224,3(8)	98,6	20,7	6,6
	FeO	Fm-3m	4,3118(2)	4,3118(2)	4,3118(2)	----	1,4		
Ho	Ho(Fe _{0,5} V _{0,5})O ₃	Pbnm	5,2806(1)	5,5980(1)	7,5916(2)	224,4(8)	98,7	16,4	6,1
	Ho ₂ O ₃	Ia-3	10,5965(4)	10,5965(4)	10,5965(4)	----	0,5		
	FeO	Fm-3m	4,3142(3)	4,3142(3)	4,3142(3)	----	0,8		
Er	Er(Fe _{0,5} V _{0,5})O ₃	Pbnm	5,2613(1)	5,5898(1)	7,5760(1)	222,8(7)	96,3	14,3	6,5
	ErFe ₂ O ₄	R-3m	3,5049(2)	3,5049(2)	24,9246(6)	----	2,2		
	Er ₂ O ₃	I 2 ₁ 3	10,5433(5)	10,5433(5)	10,5433(5)	----	1,5		

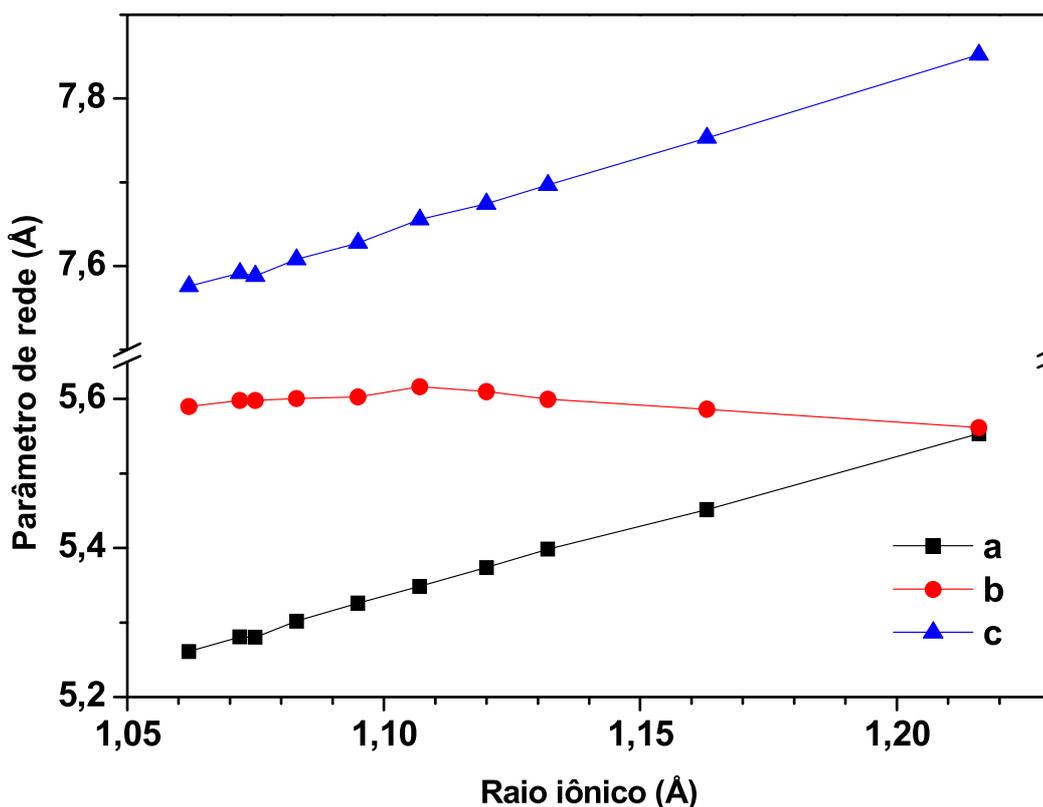


Figura 4.9 – Parâmetros de redes em função dos raios iônicos dos TR. Devido à ausência de valores reportados na literatura para alguns dos raios iônicos dos TR em coordenação 12 [21 e 30], foram utilizados os raios iônicos em coordenação 9. [46]

Como demonstrado na figura 4.9, os parâmetros a e c aumentam linearmente com o raio iônico dos terras-raras, enquanto o parâmetro b mantém-se aproximadamente constante para todos os elementos. O aumento no raio iônico dos terras-raras também faz aproximar os parâmetros a e b , levando o composto para uma estrutura mais simétrica. Estes comportamentos são similares àqueles apresentados para as ortoferritas (Fig. 2.4).

Desta forma, os valores dos parâmetros de rede e os consequentes volumes de célula unitária obtidos para estes compostos estão próximos dos valores encontrados na literatura para as ortoferritas e os ortovanadatos (Tab 2.1 e 2.5). Sendo assim, não se espera, em temperatura ambiente, nenhuma profunda diferença cristalográfica para os ortoferrivanadatos, quando comparado a essas duas grandes famílias de perovskitas simples.

Um comportamento linearmente crescente, como esperado, também é observado para o volume da célula unitária, traçado em função do raio iônico do TR (Fig. 4.10).

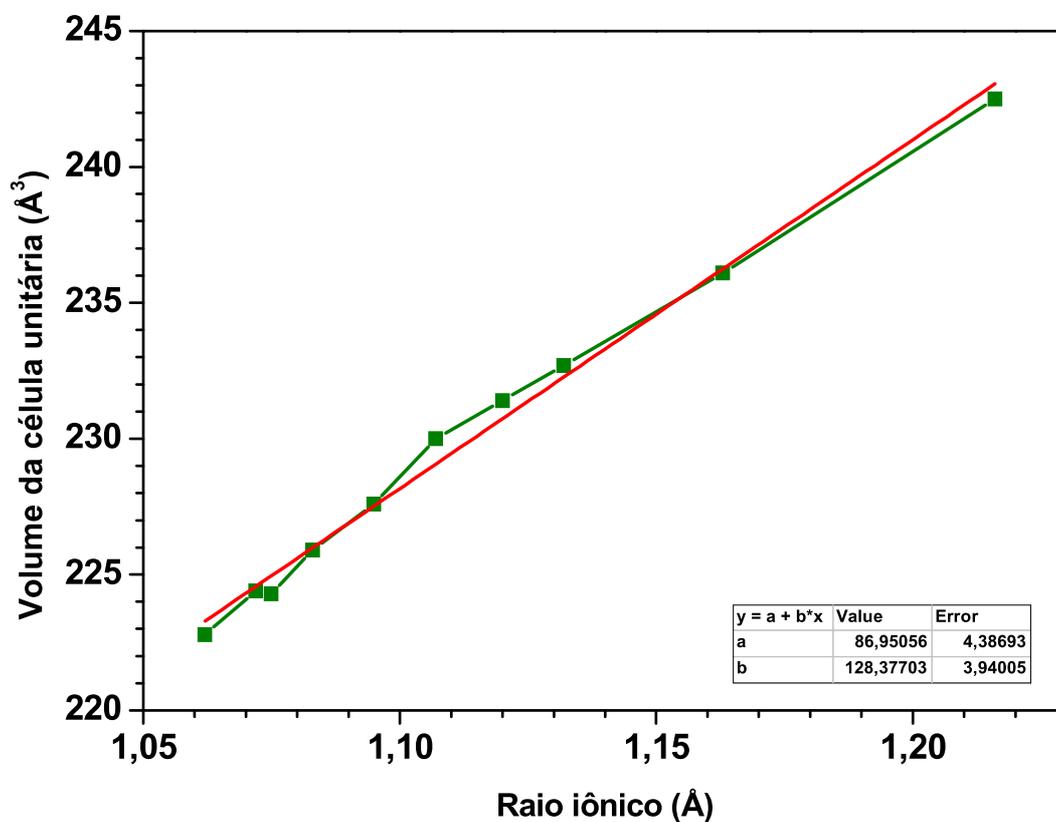


Figura 4.10 – Volume da célula unitária dos compostos $\text{TR}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3$, em função dos raios iônicos dos TR. A reta (em vermelho) foi obtida por regressão linear.

4.3 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA

As figuras 4.11 e 4.12 mostram medidas representativas de EDS e as imagens das regiões onde as análises foram feitas para os compostos $\text{Ce}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3$ e $\text{Gd}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3$, respectivamente. Para ambos os compostos, as imagens revelam a presença de grãos nanoestruturados irregulares.

A partir dos perfis de energia, identificou-se picos referentes aos dois metais de interesse (i.e., ferro e vanádio) [47], além daqueles provenientes dos terras-raras utilizados como precursores de cada sistema.

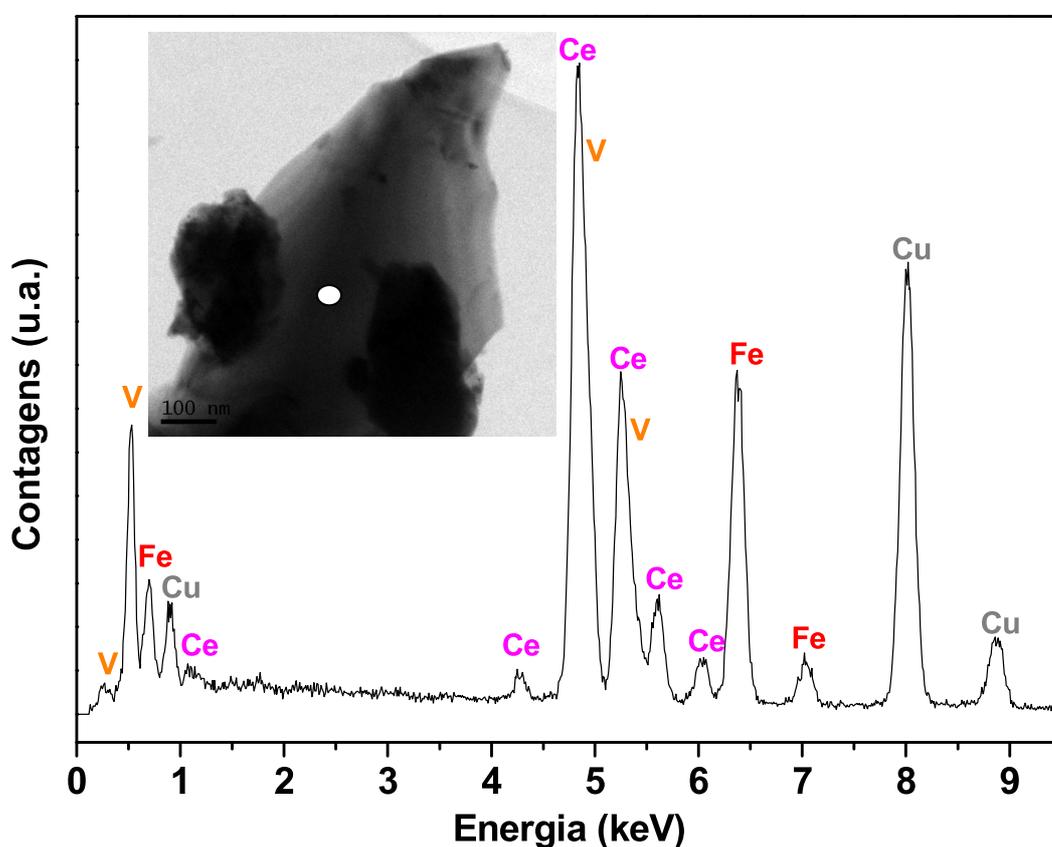


Figura 4.11 – Micrografia tomada para o composto $\text{Ce}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3$ e espectro EDS correspondente (a região branca indica exatamente de onde o perfil de energia foi obtido). Os picos identificados do cobre advêm do porta-amostra utilizado para a realização das medidas.

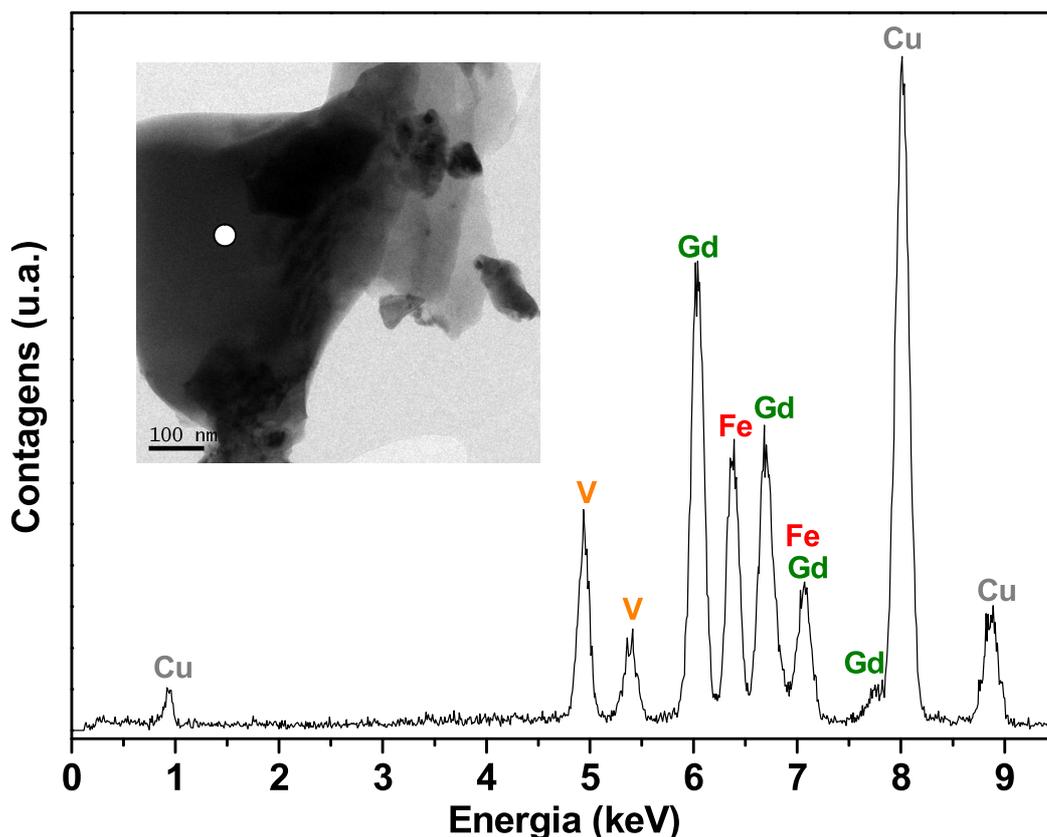


Figura 4.12 – Micrografia (campo claro) obtida para o composto $Gd(Fe_{0,5}V_{0,5})O_3$ e espectro EDS correspondente (a região branca indica exatamente de onde o perfil de energia foi obtido).

Os resultados de EDS são, em cada caso, respectivos a um só cristalito, conclui-se que cada amostra é, efetivamente, uma solução sólida do tipo $TR(Fe,V)O_3$. Além disto, considerando que o ferro ($Z = 26$, $A = 55,84$) e o vanádio ($Z = 23$, $A = 50,94$) são elementos similares, pode-se supor que: i) as seções de choque para a ionização são semelhantes; ii) os fatores de absorção são idênticos já que trata da mesma matriz; iii) a eficiência do detector é a mesma para o intervalo de energia considerado; iv) não há efeito secundário de fluorescência para o ferro ou o vanádio. Então, as concentrações relativas são proporcionais as áreas sob os picos respectivos dos elementos e um cálculo numérico simples (não demonstrado) mostra que as quantidades de ferro e vanádio estão na proporção de 54 para 46 na amostra de gadolínio; este valor está em boa concordância com a concentração nominal.

4.4 MAGNETOMETRIA

A curvas de magnetização em função da temperatura (ZFC e FC) para os compostos $TR(Fe_{0,5}V_{0,5})O_3$ são mostradas nas figuras 4.13 a 4.28. Medidas para as ortoferritas e ortovanadatos de lantânio e gadolínio estão inclusas no conjunto.

Os resultados são apresentados agrupando-se os ortoferrivanadatos por critério de similaridade entre as curvas de magnetização. Abaixo de cada curva $M(T)$ são apresentadas, também em função da temperatura, as curvas do inverso da suscetibilidade magnética (i.e., $1/\chi(T)$), calculadas a partir de $M / H = \chi$, com $H = 50$ Oe.

GdFeO₃, GdVO₃ e Gd(Fe_{0,5}V_{0,5})O₃

A magnetização em função da temperatura, $M(T)$ (Fig. 4.13(a)), para a ortoferrita de gadolínio (GdFeO₃), apresenta uma coincidência total entre as curvas ZFC e FC, em todo o intervalo da medida. A curva é muito similar àquela obtida por R. M. Bozorth e colaboradores [24] (Fig. 2.13a), com exceção de qualquer indicativo de alguma transição em baixíssimas temperaturas, como foi observado por aquele autor. A curva correspondente $1/\chi(T)$ (Fig. 4.13(b)) é uma reta, igualmente em boa concordância com a medida reportada anteriormente por M. Sivakumar e colaboradores [25] (Fig. 2.15).

É importante ressaltar que o comportamento apresentado, i.e., para $T < 300$ K, é, basicamente, devido à rede do gadolínio, já que a rede do ferro está AFM ordenada, com FM fraco na direção \underline{c} (i.e., configuração Γ_4) desde $T_N \sim 660$ K. Ou seja, no intervalo de temperatura mostrado na figura 4.13 o regime só é PM para a rede do gadolínio. Como veremos adiante, a medida Mössbauer não indica ordem na rede do gadolínio, mesmo a 5 K.

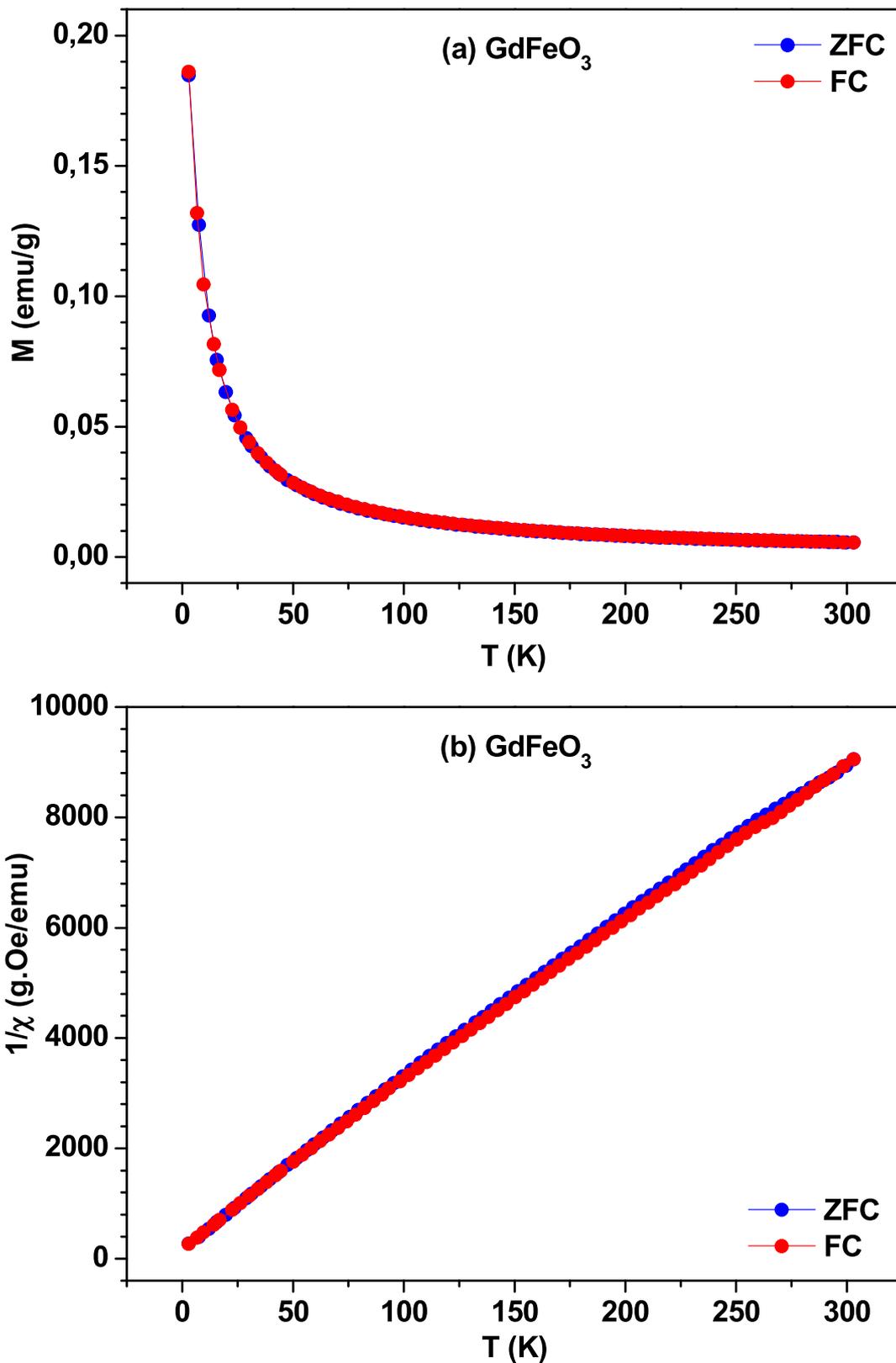


Figura 4.13 – Curvas de magnetização (a) e do inverso da suscetibilidade (b) em função da temperatura, para o sistema $GdFeO_3$.

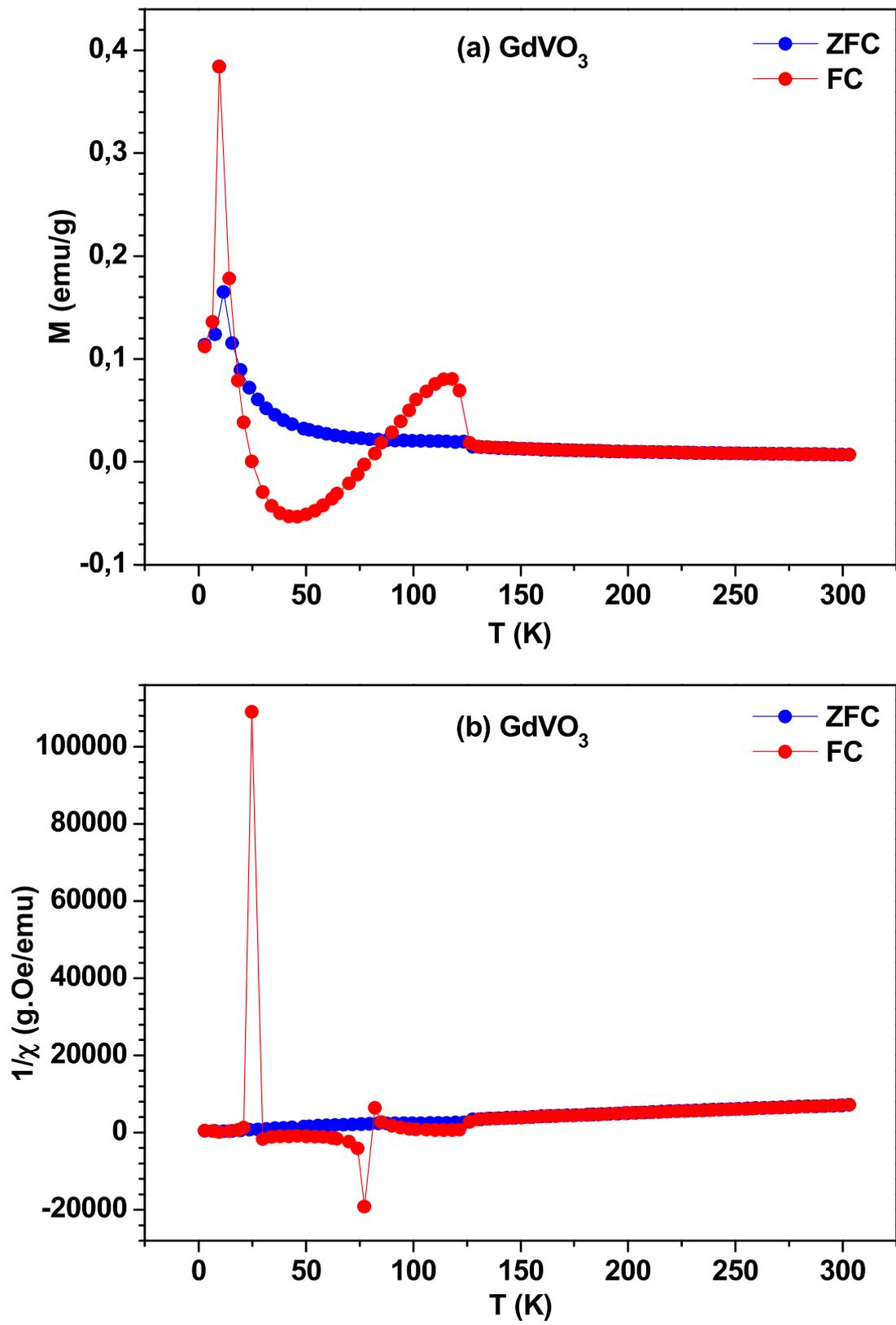


Figura 4.14 – Curvas de magnetização (a) e do inverso da suscetibilidade (b) em função da temperatura, para o sistema $GdVO_3$.

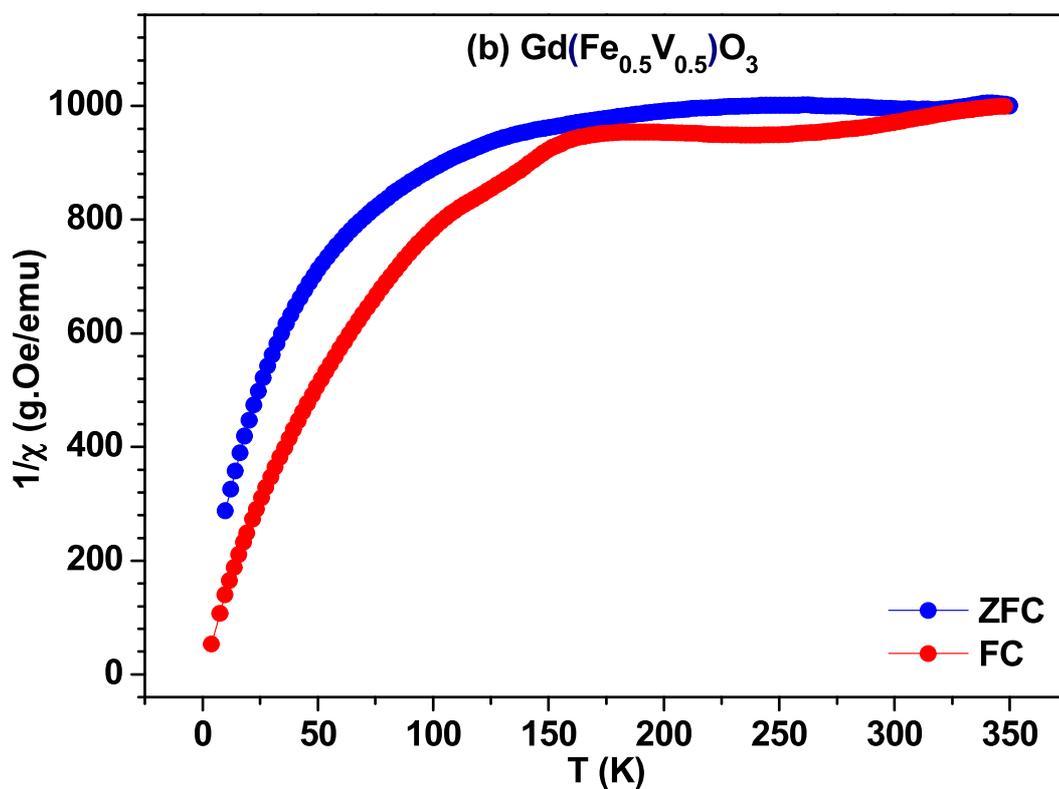
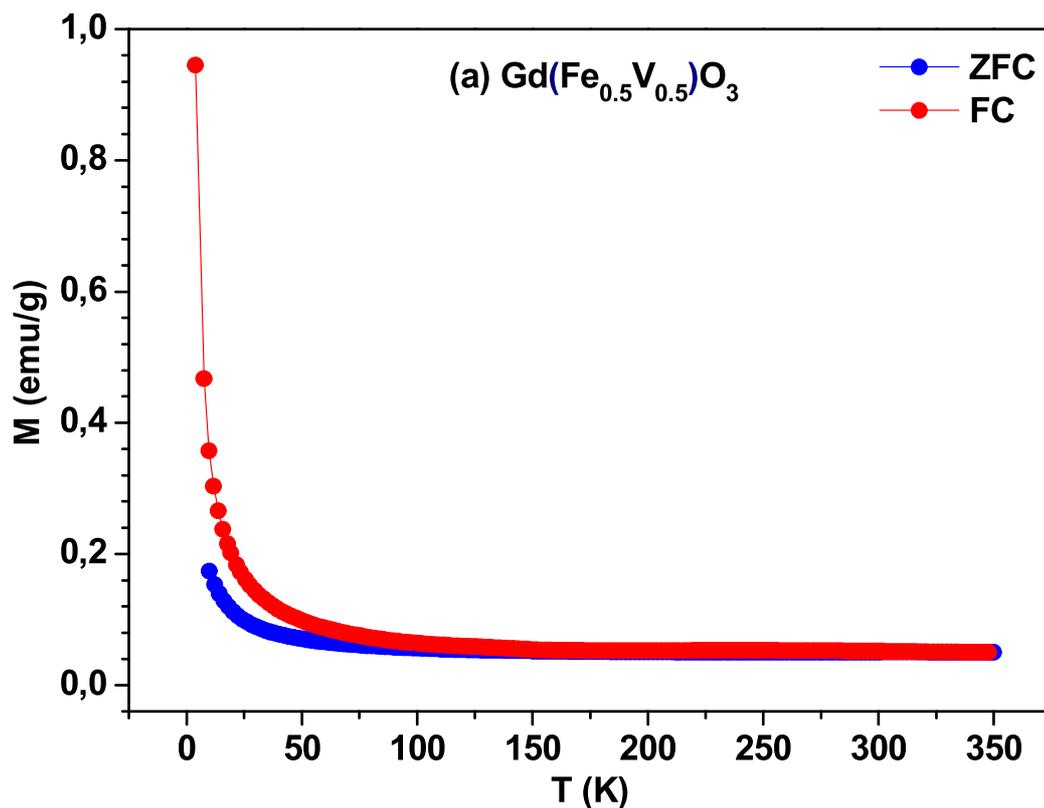


Figura 4.15 – Curvas de magnetização (a) e do inverso da suscetibilidade (b) em função da temperatura, para o sistema $\text{Gd}(\text{Fe}_{0.5}\text{V}_{0.5})\text{O}_3$.

A figura 4.14a mostra as curvas de magnetização (ZFC e FC) para o ortovanadato de gadolínio (GdVO_3). A curva FC apresenta um comportamento magnético bastante incomum, i.e., com uma peculiar variação na região $T < 125$ K, e uma reversão da magnetização no intervalo de $25 \text{ K} < T < 77 \text{ K}$, limites estes claramente identificáveis na curva do inverso da suscetibilidade (Fig. 4.14b). O resultado é muito similar aquele reportado por L. D. Tung e colaboradores [32], quanto à curva $\chi(T)$ obtida para o eixo \underline{a} de um monocristal de GdVO_3 (Fig. 2.28b).

A curva de magnetização revela, ainda, uma transição em ~ 10 K, possivelmente ao ordenamento da rede dos TR, comportamento este que também aparece nas amostras de Tung e é semelhante ao das curvas obtidas por R. M. Bozorth e colaboradores [24] em baixas temperaturas para o GdVO_3 , com campos aplicado bem mais intensos (ver Fig. 2.26b: observe que a temperatura foi interpretada pelos autores como um ponto de Néel do sistema). Como veremos adiante, os resultados de espectroscopia Mössbauer no ^{155}Gd mostram, efetivamente, que os momentos magnéticos do gadolínio no sistema GdVO_3 estão congelando a 5 K.

Para o ortoferrivanadato de gadolínio (Fig. 4.15a), a magnetização cresce monotonicamente com a redução da temperatura, mostrando que a substituição de 50% do vanádio pelo ferro remove a grande “oscilação” apresentada pela curva do respectivo ortovanadato na região $T < 125$ K. No entanto, o inverso da suscetibilidade (Fig. 4.15b) varia de forma bem característica apresentando, simplificada, comportamentos diferenciados para duas regiões de temperatura: um “patamar” para $T > 170$ K e uma acelerada queda ao reduzir-se a temperatura no intervalo $T < 170$ K. Esta queda é um forte indicativo de uma transição magnética, eventualmente acompanhada de uma orientação orbital. Desta forma, o presente resultado é conflitante com o de T. Shin-ike e colaboradores [16], os quais afirmam que todas as perovskitas $\text{GdV}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ no intervalo de concentração $0 \leq x \leq 0,8$ são PM até 77 K.

Dy(Fe_{0,5}V_{0,5})O₃

Qualitativamente, o comportamento de $1/\chi(T)$ (Fig. 4.16b) para o ortoferrivanadato de disprósio (Dy(Fe_{0,5}V_{0,5})O₃) pode ser classificado como similar ao ortoferrivanadato anterior (Gd(Fe_{0,5}V_{0,5})O₃). Entretanto, não existe mais uma região onde o inverso da suscetibilidade, em função de T, seja aproximadamente constante, como no caso do ortoferrivanadato de gadolínio. Na região $150\text{ K} < T < 300\text{ K}$, $1/\chi(T)$ diminui linearmente com a diminuição da temperatura, evidenciando correlações AFM para este “regime”. Em $T \sim 18\text{ K}$, percebe-se a ocorrência de uma transição magnética. Reduzindo ainda mais a temperatura, em torno de $T \sim 6,6\text{ K}$, verifica-se, ainda, na curva de magnetização FC, um pequeno aumento da magnetização, sugerindo mais uma transição nesta temperatura.

Quando se analisa o comportamento magnético do ortoferrivanadato de disprósio, comparativamente aos trabalhos reportados da literatura [31, 33, 35], é possível constatar que as transições magnéticas que ocorrem em temperaturas intermediárias para o ortovanadato, foram subtraídas ou tornaram-se mais gradativas, pela presença do ferro. No entanto, ainda permanece uma clara transição, que ocorre na temperatura de aproximadamente 20 K , em concordância com J. S. Zhou et al. e S. Miyasaka et al. [33 e 34] (Fig. 2.30).

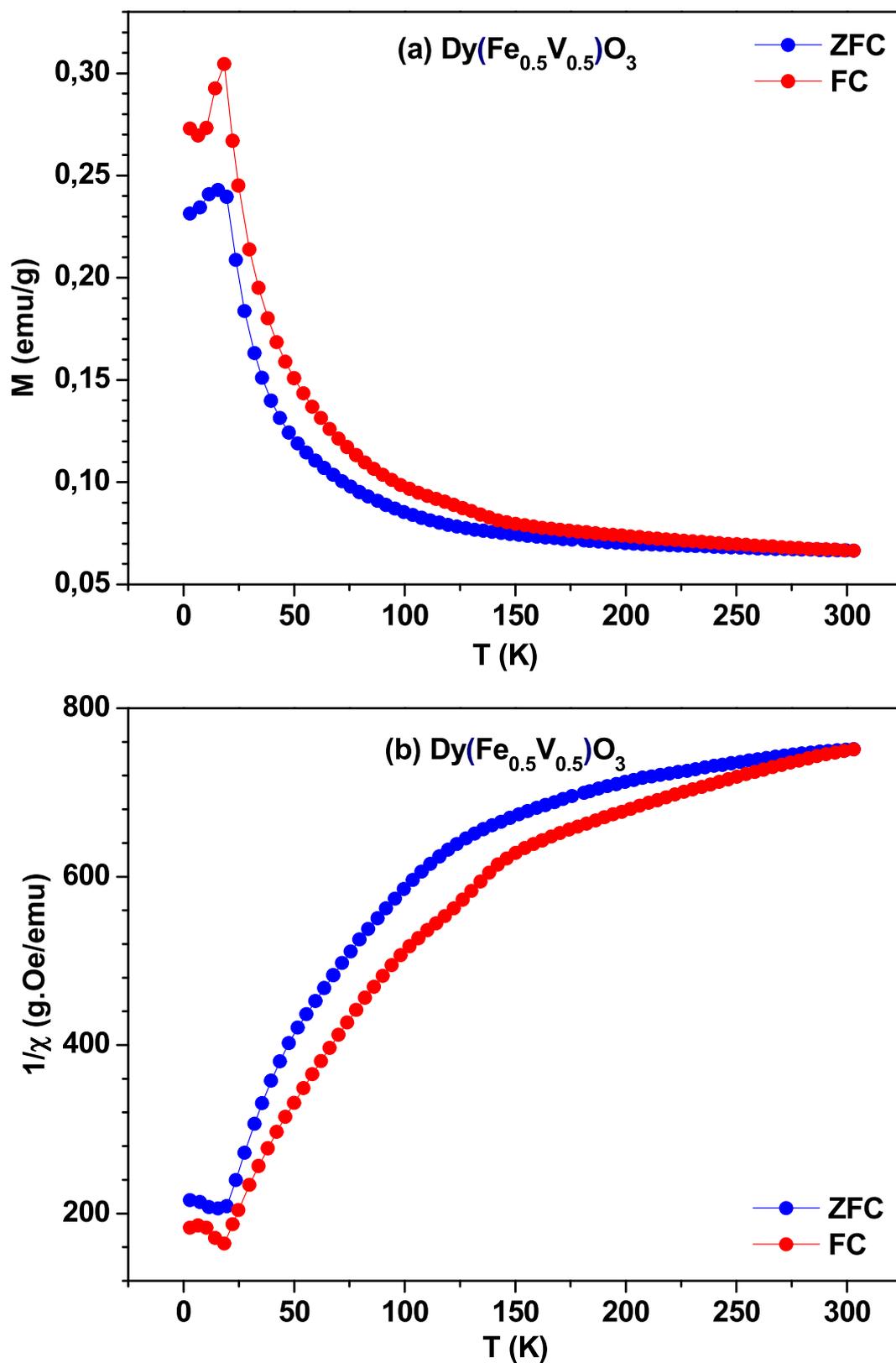


Figura 4.16 – Curvas de magnetização (a) e do inverso da suscetibilidade (b) em função da temperatura, para o sistema $\text{Dy}(\text{Fe}_{0.5}\text{V}_{0.5})\text{O}_3$.

Pr(Fe_{0,5}V_{0,5})O₃, Tb(Fe_{0,5}V_{0,5})O₃, Ho(Fe_{0,5}V_{0,5})O₃ e Er(Fe_{0,5}V_{0,5})O₃

Os ortoferrivanadatos de praseodímio, térbio, hólmio e érbio (Figuras 4.17, 4.18, 4.19 e 4.20) apresentam curvas $M(T)$ que crescem monotonicamente com a redução da temperatura até o limite da medida, exceto o térbio, que revela uma transição em ~ 18 K para a curva FC (o hólmio parece iniciar uma transição em ~ 4 K). Por outro lado, estes sistemas também foram agrupados por similaridade mútua quanto ao comportamento magnético FC, principalmente com relação às curvas $1/\chi(T)$. E ainda, os compostos de térbio e hólmio, bem como os de praseodímio e érbio, apresentam aos pares, curvas ZFC comparáveis.

As curvas reportadas por G. V. Bazuev e colaboradores [35] (Fig. 2.31 e 2.32) para os ortovanadatos de praseodímio, térbio, hólmio e érbio, não diferem muito destas aqui obtidas para os ortoferrivanadatos correspondentes, a menos de uma redução mais abrupta, em torno de 100 - 140 K, no caso das medidas de Bazuev.

Por outro lado, as curvas $1/\chi(T)$ destes ortoferrivanadatos não correspondem às “curvas” lineares das ortoferritas reportadas da literatura, como as obtidas por M. Sivakumar e colaboradores [25] (Fig. 2.15).

Assim, de uma forma geral, pode-se verificar que a presença simultânea de ferro e vanádio na estrutura dos ortoferrivanadatos, se traduz num comportamento magnético próprio, eliminando transições que ocorrem nos ortovanadatos e modificando a linearidade característica das curvas $1/\chi(T)$ das ortoferritas.

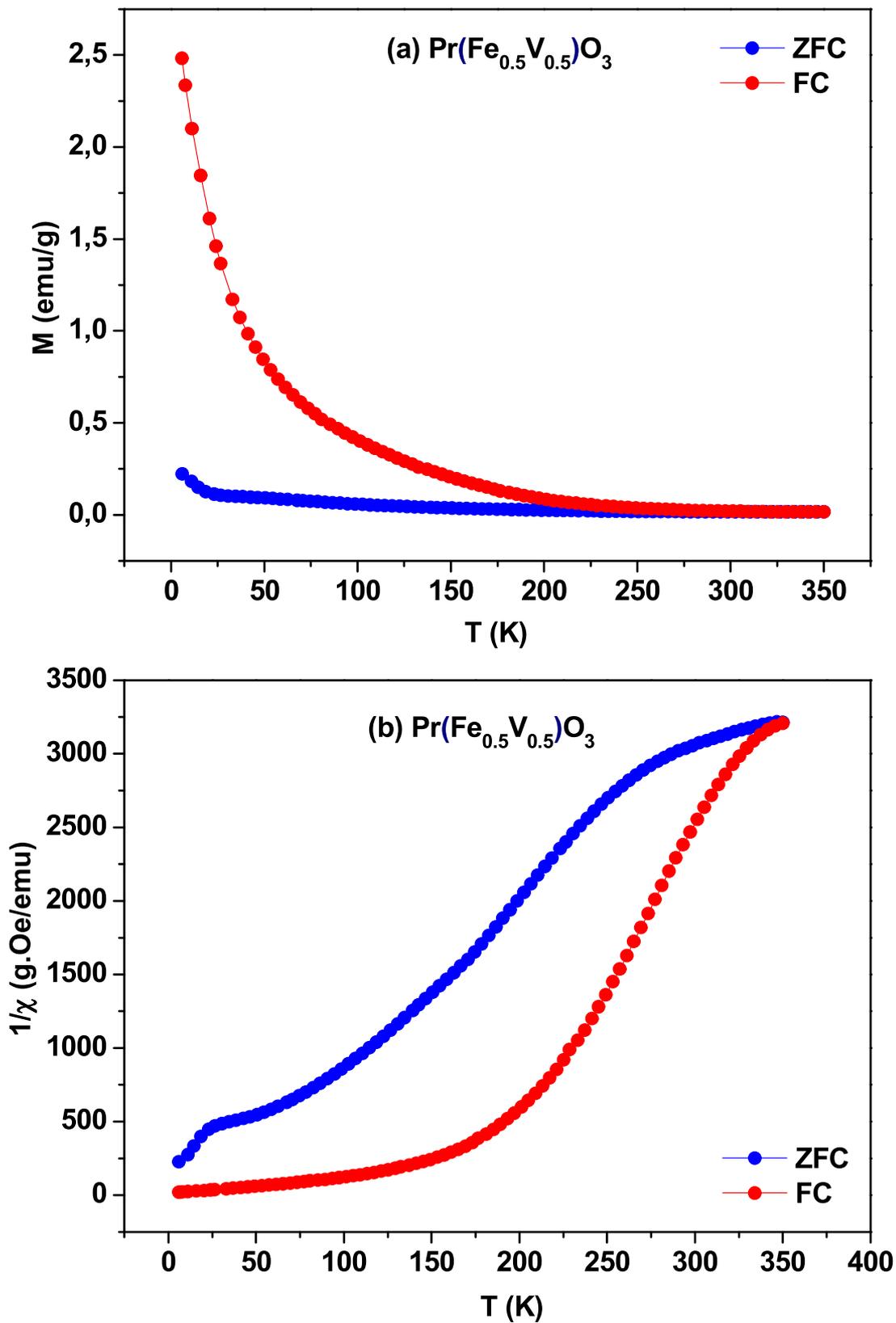


Figura 4.17 – Curvas de magnetização (a) e do inverso da suscetibilidade (b) em função da temperatura, para o sistema $\text{Pr}(\text{Fe}_{0.5}\text{V}_{0.5})\text{O}_3$.

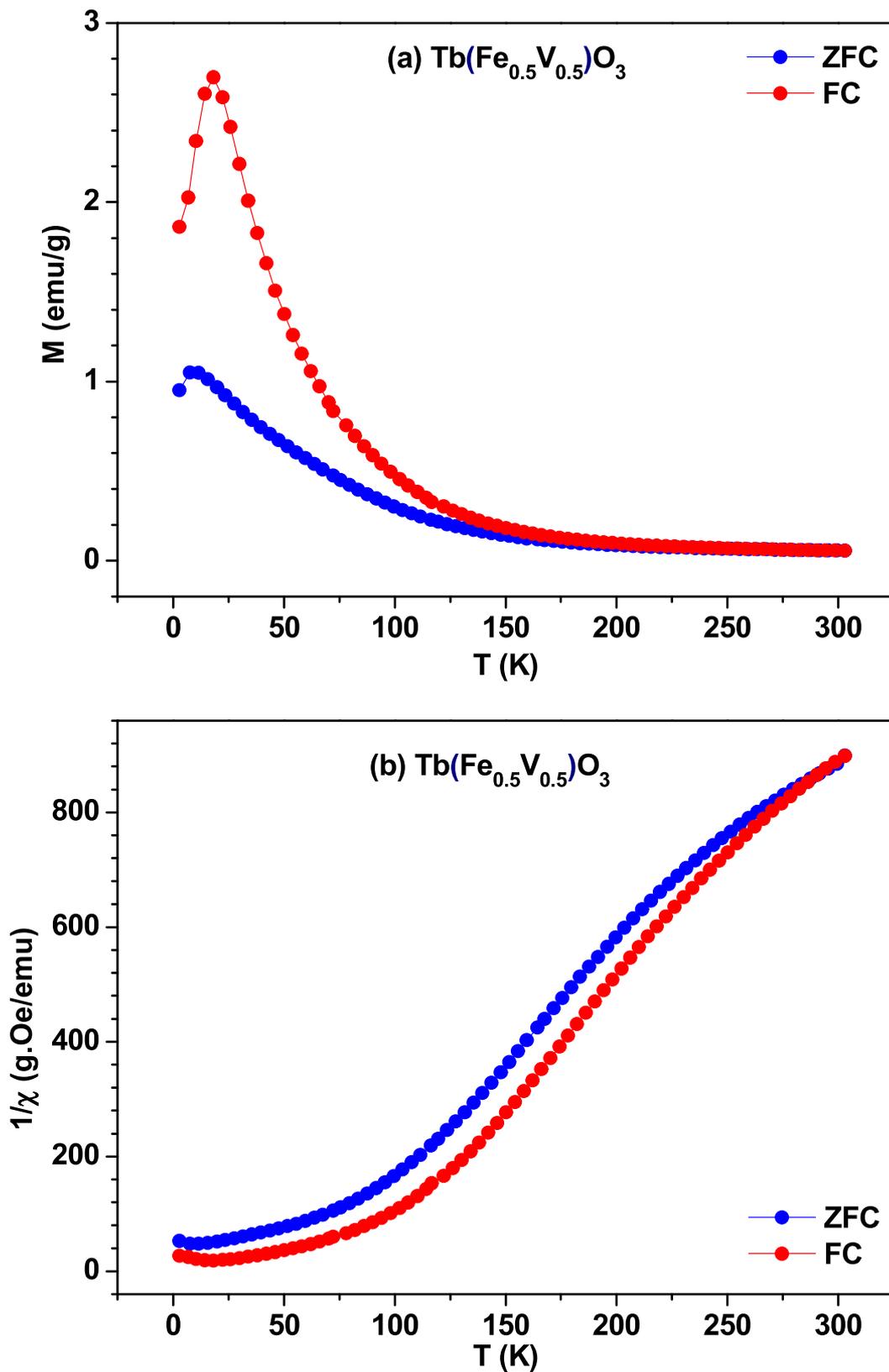


Figura 4.18 – Curvas de magnetização (a) e do inverso da suscetibilidade (b) em função da temperatura, para o sistema $Tb(Fe_{0.5}V_{0.5})O_3$.

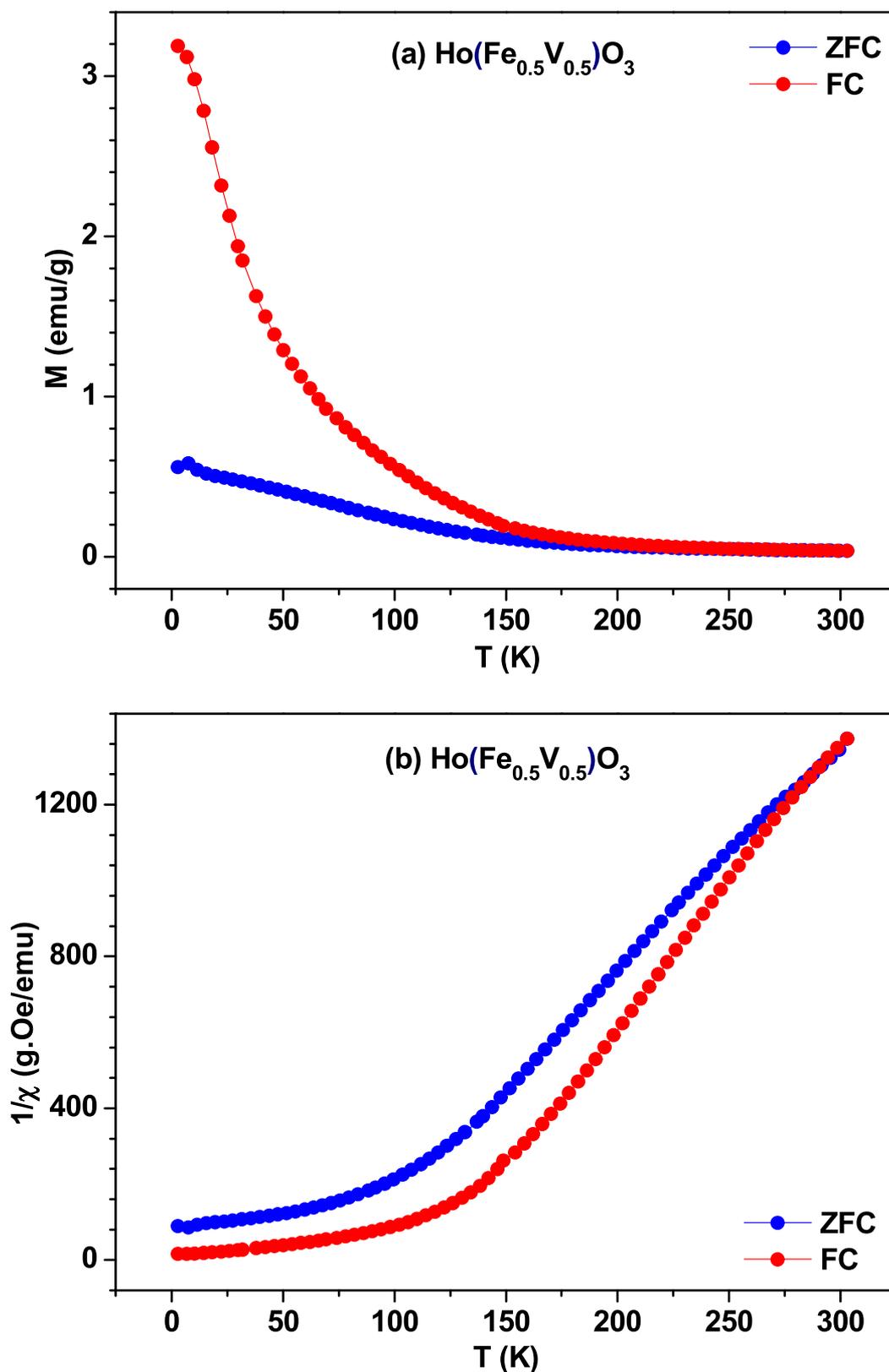


Figura 4.19 – Curvas de magnetização (a) e do inverso da suscetibilidade (b) em função da temperatura, para o sistema $\text{Ho}(\text{Fe}_{0.5}\text{V}_{0.5})\text{O}_3$.

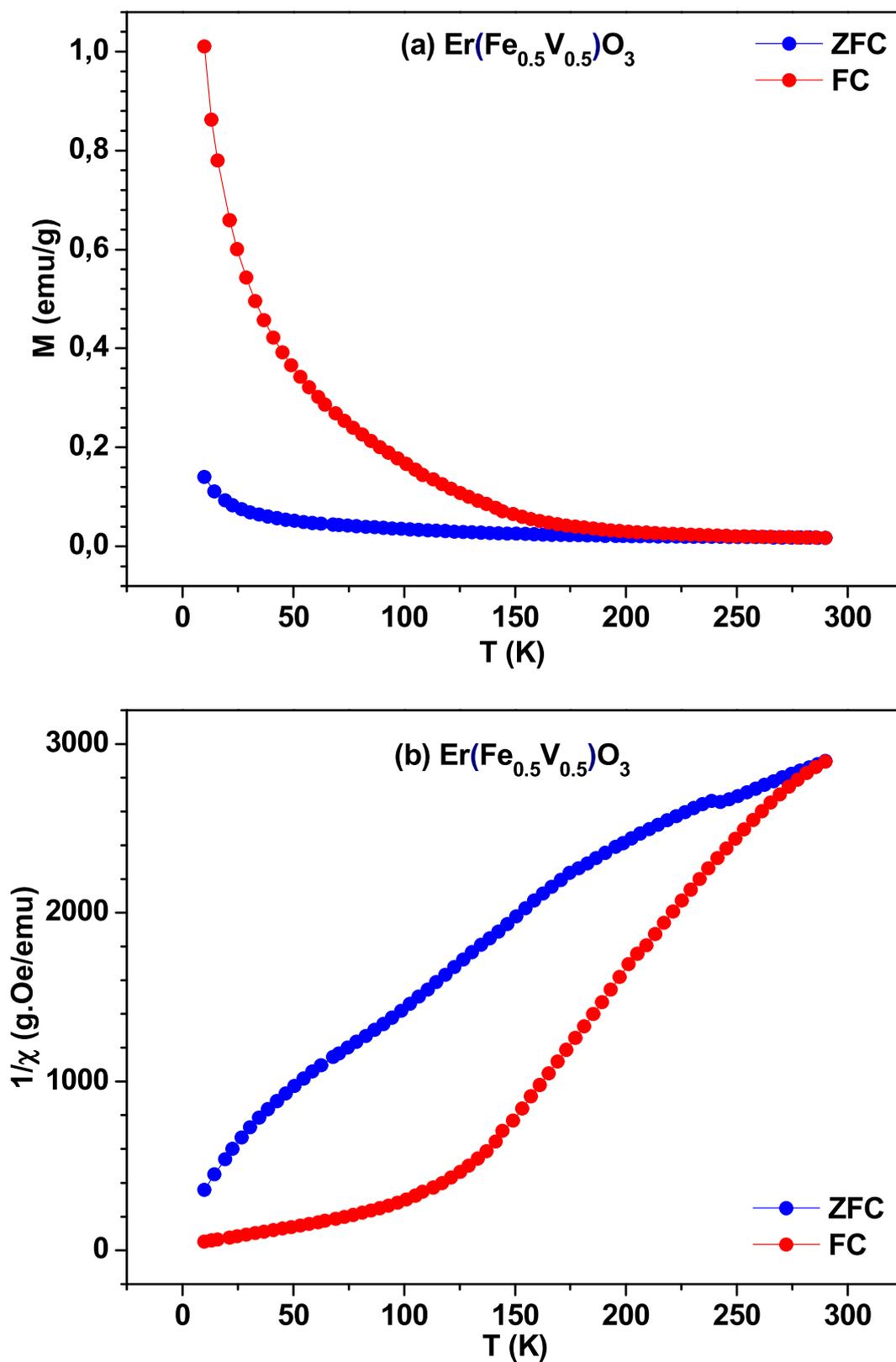


Figura 4.20 – Curvas de magnetização (a) e do inverso da suscetibilidade (b) em função da temperatura, para o sistema $\text{Er}(\text{Fe}_{0.5}\text{V}_{0.5})\text{O}_3$.

LaFeO₃, LaVO₃ e La(Fe_{0,5}V_{0,5})O₃

A figura 4.21a mostra a curva $M(T)$ para a ortoferrita de lantânio (LaFeO₃). Para este composto, cujo único cátion com momento magnético é o Fe³⁺, a magnetização permanece relativamente constante até temperaturas bem reduzidas. No entanto, com a diminuição da temperatura, próximo de 50K, verifica-se um forte aumento de $M(T)$.

As curvas $M(T)$ e $1/\chi(T)$ para o respectivo ortovanadato (LaVO₃) revelam comportamento ainda mais incomum (Fig. 4.22). Para $M(T)$, observa-se um patamar (aproximado) no intervalo $150\text{ K} < T < 300\text{ K}$, seguido de uma redução abrupta da magnetização a partir de $T < 140\text{ K}$, com um mínimo em $\sim 50\text{ K}$. Um mínimo em torno desta temperatura também foi observado nas curvas obtidas por N. Shirakawa e M. Ishikawa [37] (Fig. 2.34), como evidência do chamado diamagnetismo anômalo desta perovskita. Também L. D. Tung e colaboradores [32], para um monocristal de LaVO₃ medido nos três eixos (Fig. 2.27a), obtiveram curvas muito semelhantes, mas sem um mínimo local bem definido.

O comportamento da magnetização $M(T)$ para o ortoferrivanadato de lantânio pode ser classificado como um dos que mais se afastam da classificação “ordinária” para uma perovskita (Fig. 4.23a). No intervalo de medida, as curvas ZFC e FC só tem um ponto em comum na temperatura ambiente, ambas caindo rapidamente com a diminuição da temperatura até $\sim 250\text{ K}$. Neste curto intervalo de temperatura, ocorre uma transição magnética (confirmada posteriormente por espectroscopia Mössbauer), possivelmente AFM. Ao diminuir a temperatura, a magnetização (curva FC) aumenta, primeiro lentamente, para depois (a partir de $\sim 40\text{ K}$) crescer mais rapidamente, até o limite inferior de temperatura.

Assim, para o ortoferrivanadato de lantânio, a introdução do vanádio na estrutura da ortoferrita de lantânio reduz a temperatura da transição de PM para AFM. Por outro lado, a introdução do ferro na rede do ortovanadato suprime o diamagnetismo anômalo característico do sistema LaVO₃.

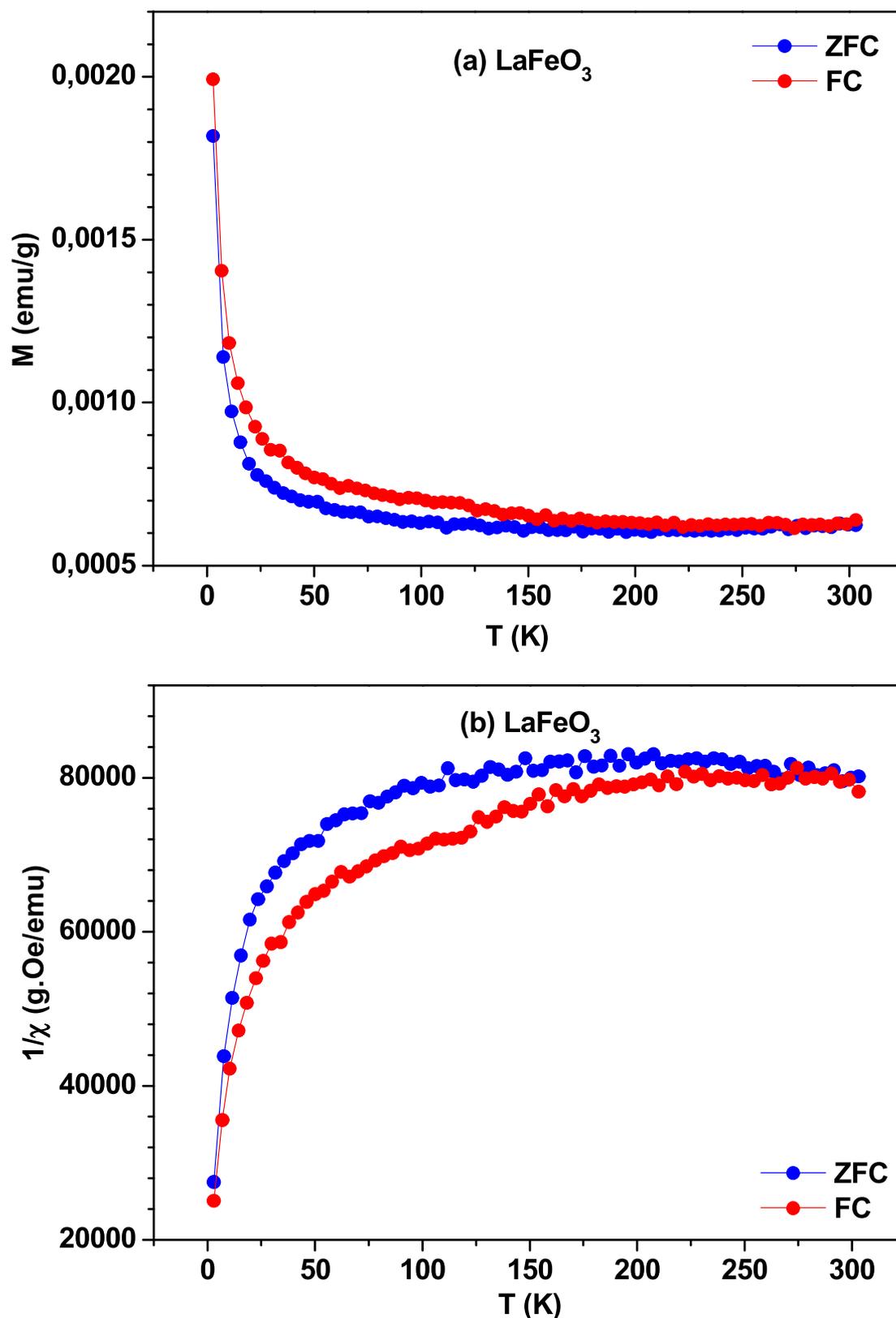


Figura 4.21 – Curvas de magnetização (a) e do inverso da suscetibilidade (b) em função da temperatura, para o sistema LaFeO_3 .

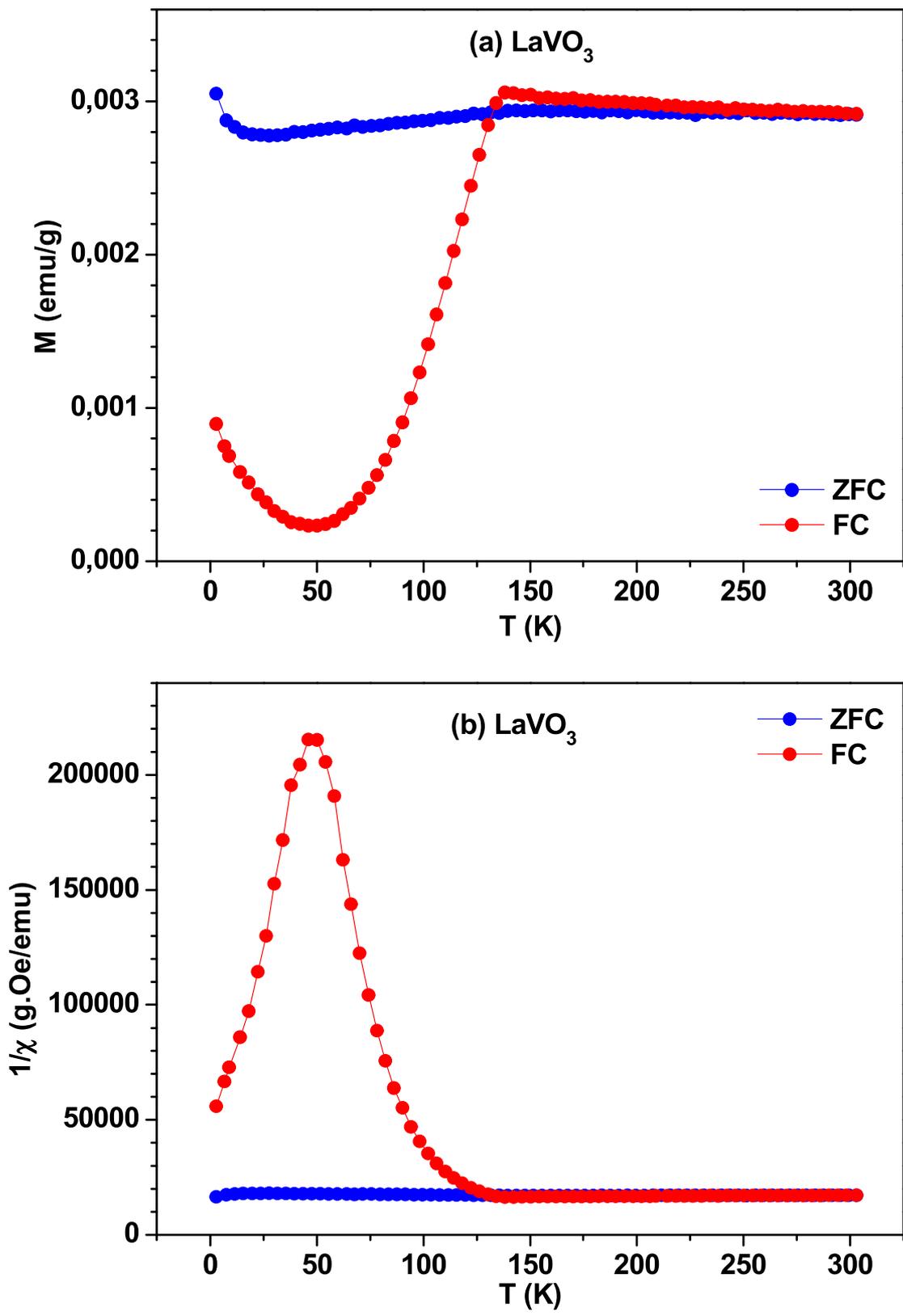


Figura 4.22 – Curvas de magnetização (a) e do inverso da suscetibilidade (b) em função da temperatura, para o sistema LaVO_3 .

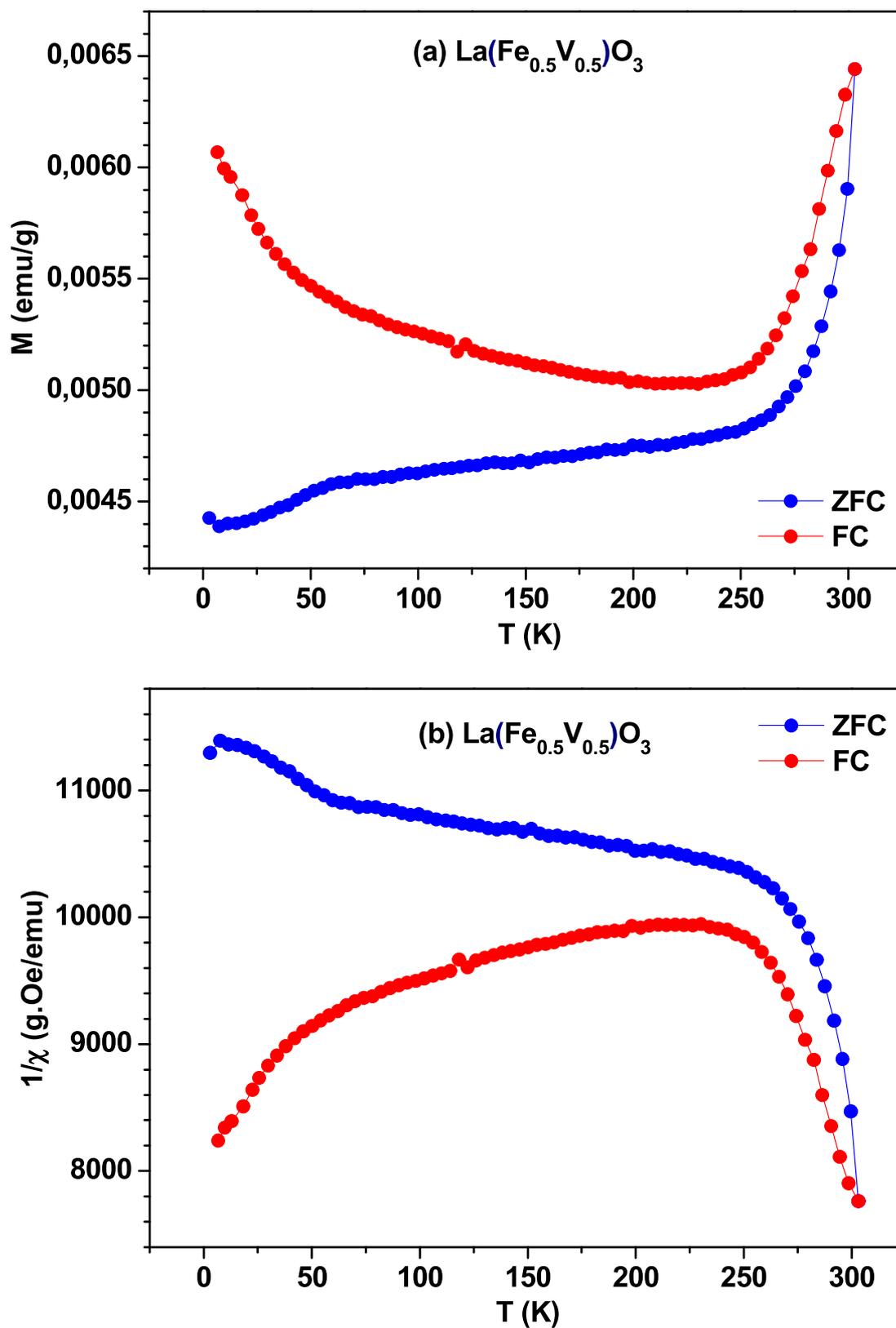


Figura 4.23 – Curvas de magnetização (a) e do inverso da suscetibilidade (b) em função da temperatura, para o sistema $\text{La}(\text{Fe}_{0.5}\text{V}_{0.5})\text{O}_3$.

Ce(Fe_{0,5}V_{0,5})O₃

Para este ortoferrivanadato, a magnetização $M(T)$ – FC – sobe lentamente com a diminuição da temperatura, apresentando uma pequena depressão em ~ 225 K (Fig. 4.24a). Consequentemente, a respectiva curva $1/\chi(T)$ varia de forma aproximadamente linear em toda a extensão da medida. A curva $M(T)$ aqui obtida é semelhante à reportada por H. C. Nguyen and J. B. Goodenough [39] (Fig. 2.37), exceto pela redução abrupta em ~ 45 K, aqui observado com a diminuição da temperatura. Além disso, o ponto de encontro das duas curvas, FC e ZFC (atribuídas a uma transição AFM pelos autores citados), ocorre (no ortoferrivanadato) próximo da temperatura ambiente. Pode-se, ainda, atribuir a mudança na magnetização em torno de 225 K, àquela obtida para a ortoferrita no trabalho de M. Robbins e colaboradores [28] (Fig. 2.18), o que segundo aqueles autores é consequência de uma reorientação de spin.

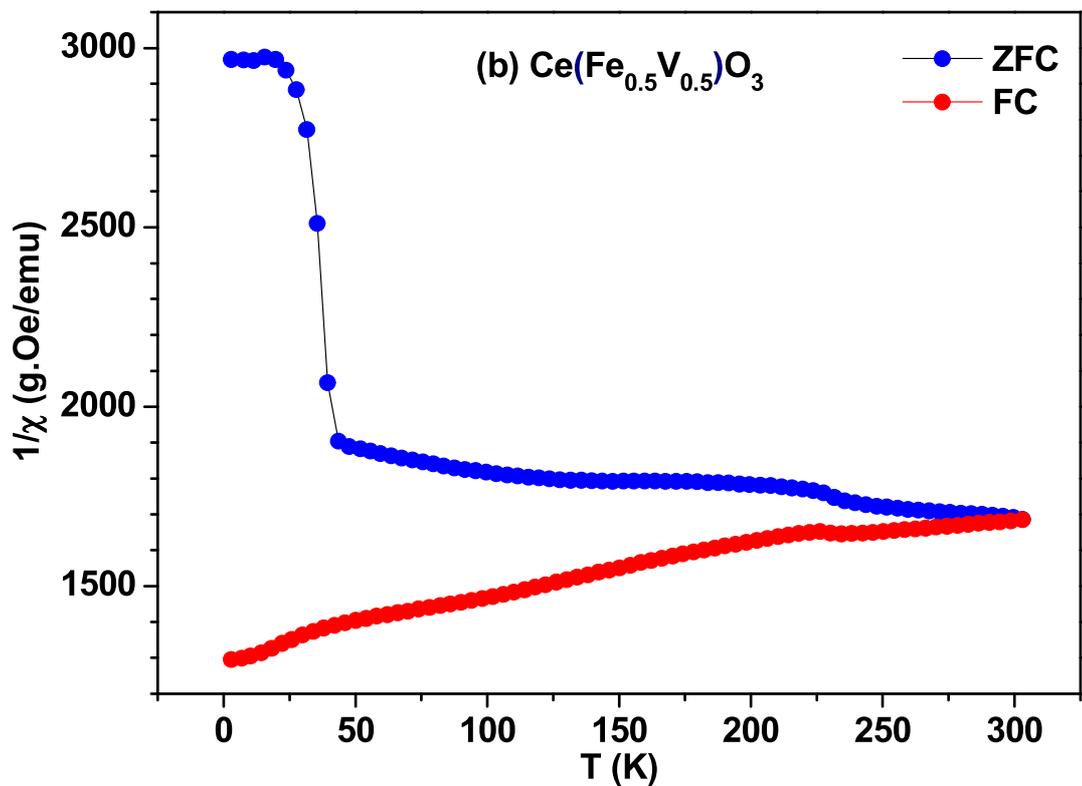
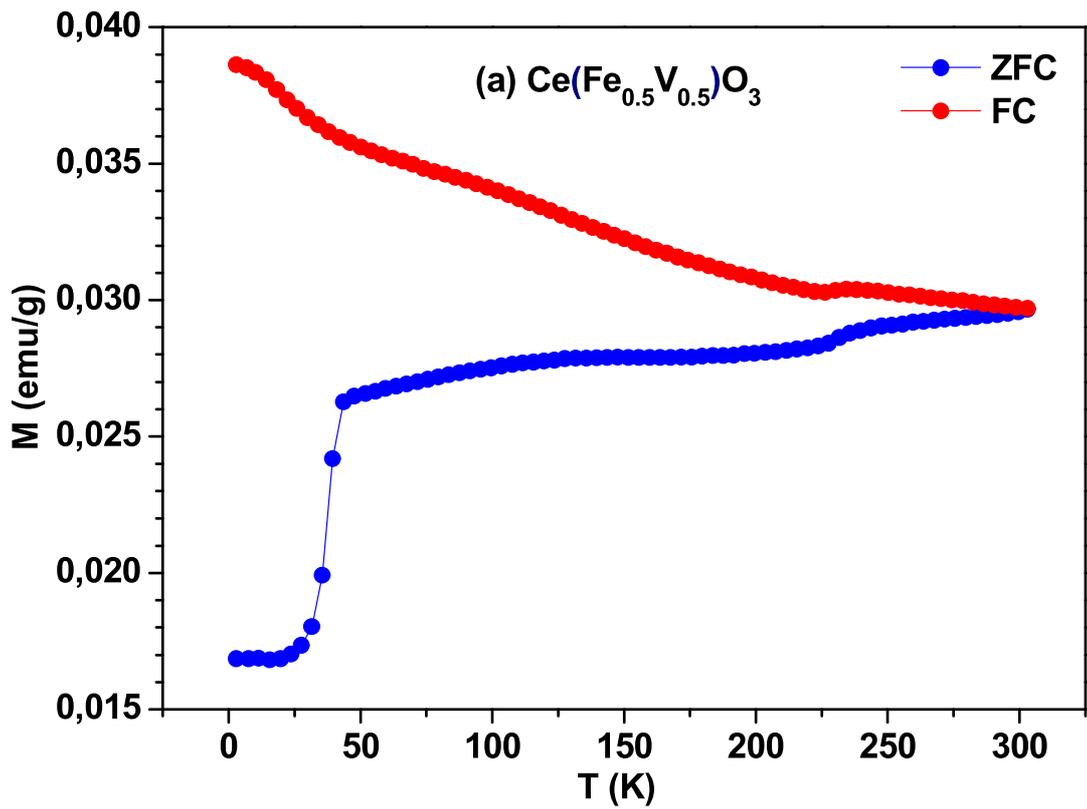


Figura 4.24 – Curvas de magnetização (a) e do inverso da suscetibilidade (b) em função da temperatura, para o sistema $\text{Ce}(\text{Fe}_{0.5}\text{V}_{0.5})\text{O}_3$.

$Y(Fe_{0,5}V_{0,5})O_3$, $Eu(Fe_{0,5}V_{0,5})O_3$ e $Sm(Fe_{0,5}V_{0,5})O_3$

Dois destes ortoferrivanadatos, possuem momentos TR nulo (Y) ou pequeno (Eu), apresentando curvas de magnetizações bastante semelhante entre si, exceto para os valores absolutos de magnetização, conforme mostram as figuras 4.25 e 4.26. Aqui, podemos afirmar ser a rede dos metais de transição a única que efetivamente contribui magneticamente para as curvas obtidas.

Nas curvas $M(T)$, do sistema com ítrio e európio, ambos ZFC e FC se separam próximo a 250 K. As curvas FC sugerem, após o “patamar” existente no intervalo de 250 K a 300 K, dois regimes diferentes: (i) um no intervalo de $100\text{ K} < T < 250\text{ K}$, onde a magnetização $M(T)$ aumenta para ambos os sistemas; (ii) outro no intervalo de $T < 100\text{ K}$ onde, após atingir um máximo, a magnetização diminui (mais lentamente para o sistema com európio).

Por outro lado, as curvas de magnetização para o ortoferrivanadato de samário não apresentam sobreposição das curvas ZFC/FC em nenhuma faixa de temperatura (Fig. 4.27), no entanto, uma pequena redução da magnetização (neste caso em torno de 200 K) seguida de um rápido aumento com a diminuição da temperatura, também é verificada (em mais baixa temperatura) no respectivo ortovanadato de acordo com o trabalho de Tung e colaboradores [32] (Fig. 2.28a). Após 200 K verificam-se igualmente os dois regimes apontados anteriormente, com uma significativa redução da magnetização abaixo de 50 K.

A curva $M(T)$ obtida para o ortoferrivanadato de ítrio apresenta certa similaridade, no intervalo de mais alta temperatura, com aquela reportada por M. Bhat e colaboradores [29] (Fig. 2.19c), medida para a respectiva ortoferrita, embora com evidente deslocamento do ponto de transição de Néel.

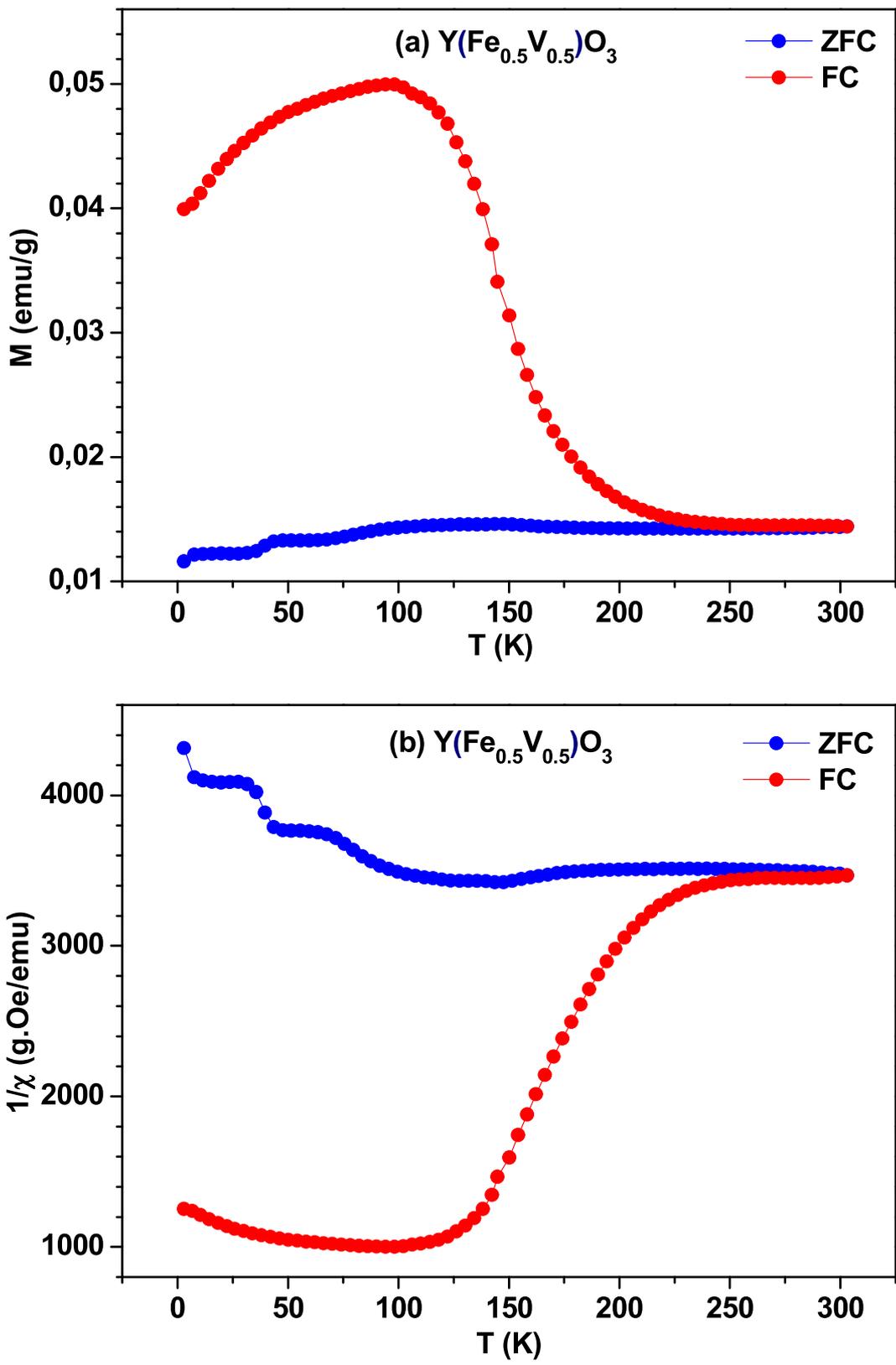


Figura 4.25 – Curvas de magnetização (a) e do inverso da suscetibilidade (b) em função da temperatura, para o sistema $Y(Fe_{0.5}V_{0.5})O_3$.

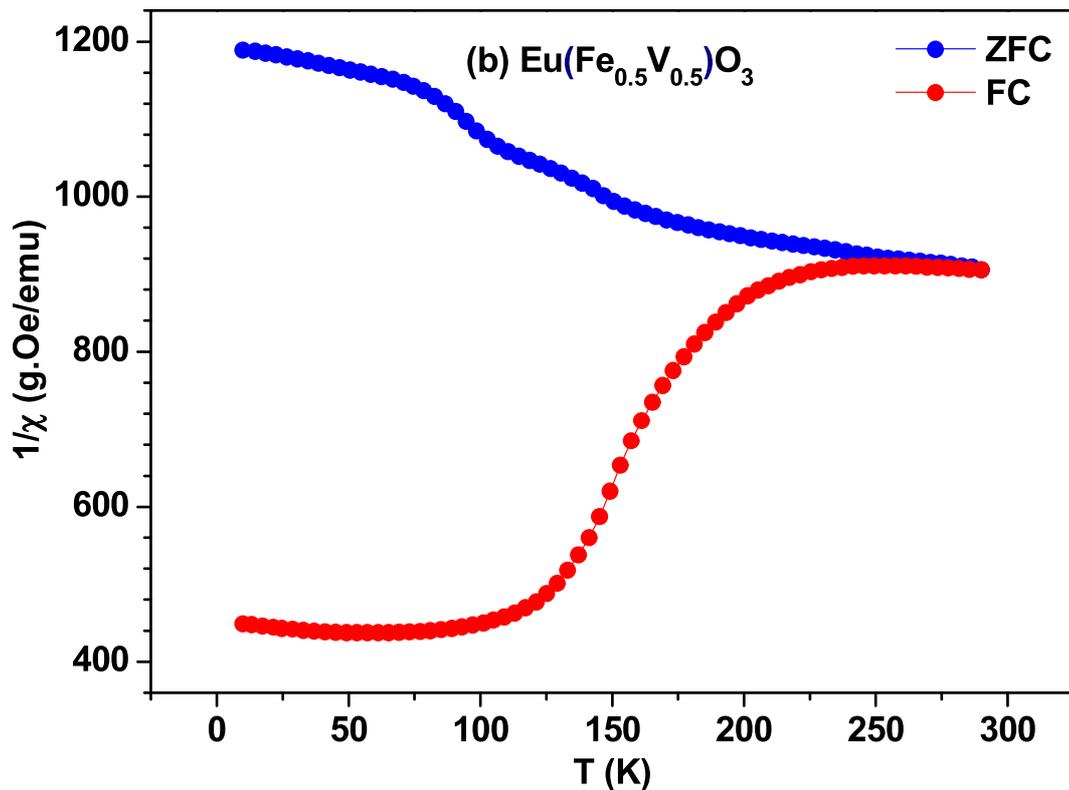
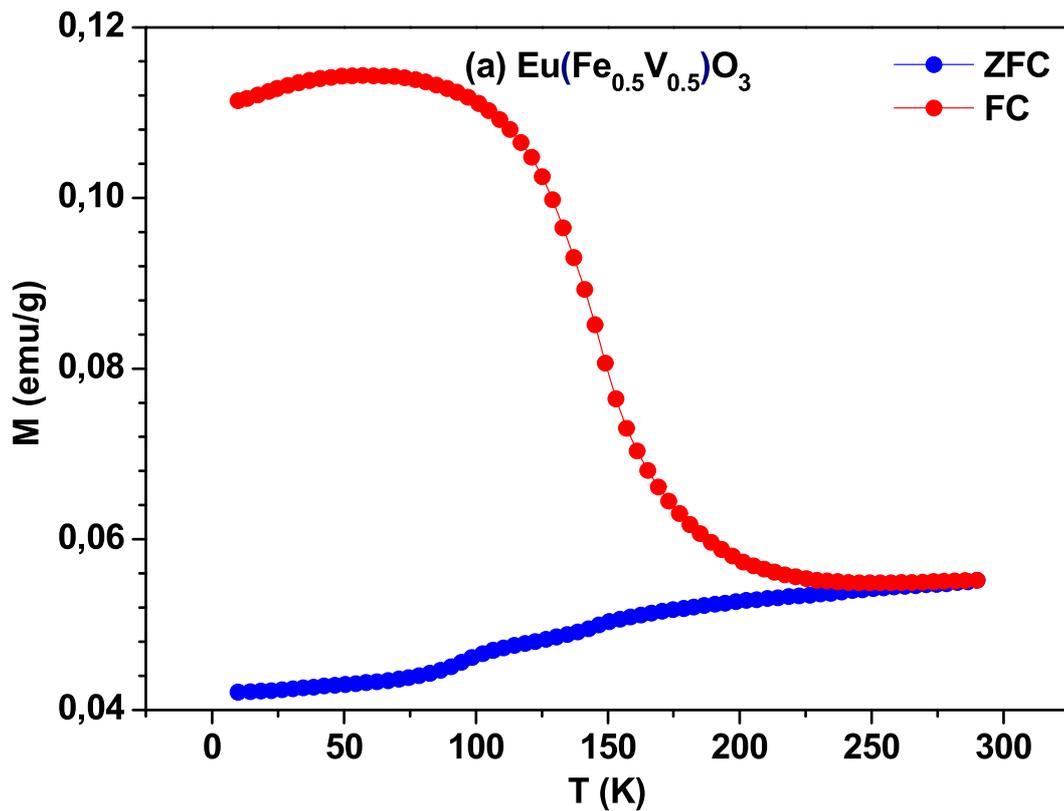


Figura 4.26 – Curvas de magnetização (a) e inverso da suscetibilidade (b) em função da temperatura, para o sistema $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.5}\text{V}_{0.5})\text{O}_3$.

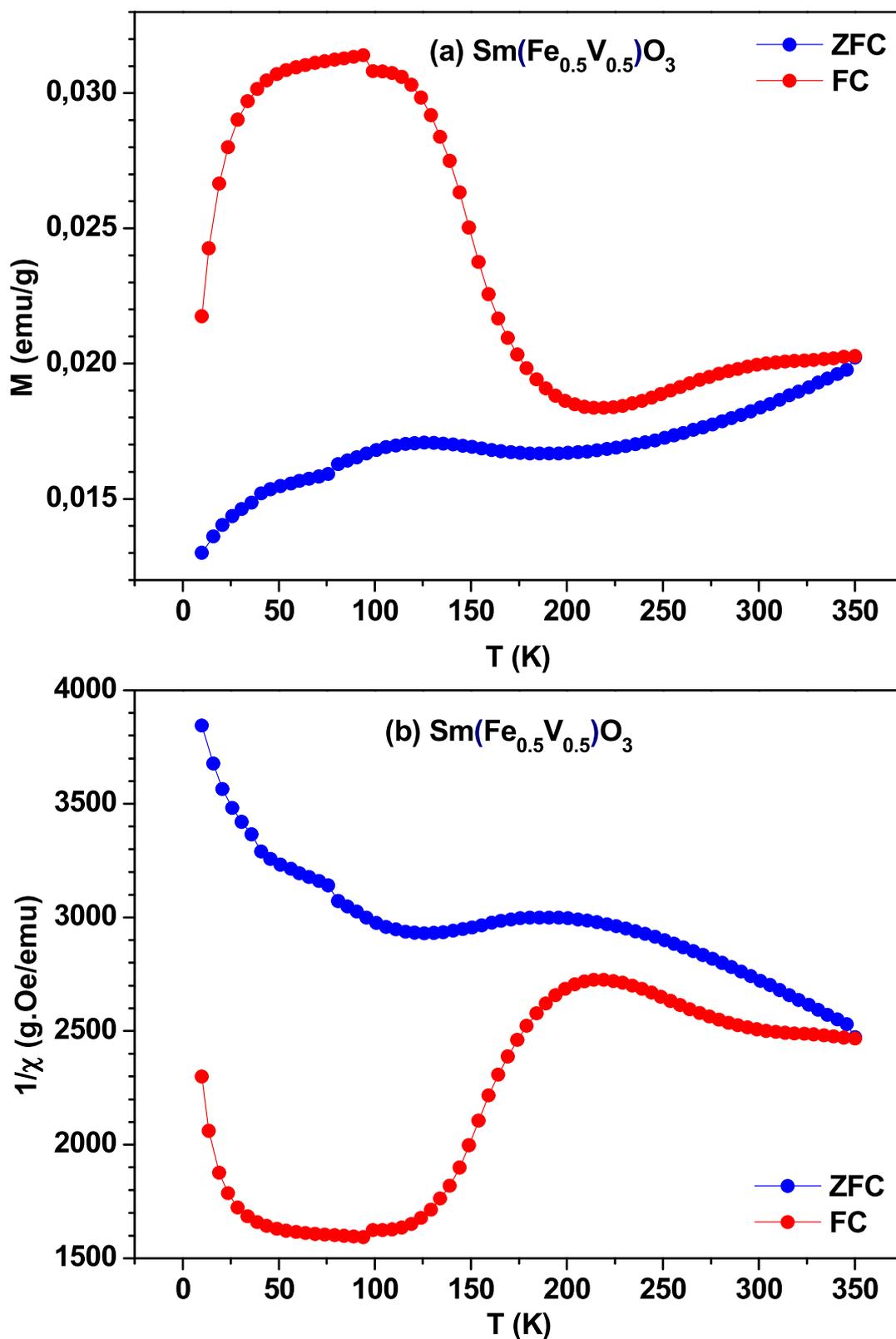


Figura 4.27 – Curvas de magnetização (a) e inverso da suscetibilidade (b) em função da temperatura, para o sistema $\text{Sm}(\text{Fe}_{0.5}\text{V}_{0.5})\text{O}_3$.

Considerando, também, as curvas de $1/\chi(T)$ (Fig. 2.24a) reportadas por T. Sakai e colaboradores [31], e em concordância com o trabalho mais recente de H. C. Nguyen and J. B. Goodenough [38] (Fig. 2.36) para o ortovanadato de ítrio evidencia-se mais uma vez, que as curvas de magnetização dos ortoferrivanadatos aqui obtidos refletem um efeito combinado, como resultado da presença simultânea de ferro e vanádio na mesma perovskita.

Este parece também ser o caso do ortoferrivanadato de európio, uma vez que: (i) a curva da ortoferrita correspondente (EuFeO_3), reportada no trabalho de M. Sivakumar e colaboradores [25], revela, com a redução da temperatura, uma crescente magnetização, marcada por um máximo local em ~ 246 K (Fig. 2.15) e atribuído pelos autores a uma transição AFM; (ii) a curva $1/\chi(T)$, segundo G. V. Bazuev e colaboradores [36], para o respectivo ortovanadato (Fig. 2.33), assemelha-se na forma, aqui suavizada, quanto à queda que ocorre para $T < 200$ K.

$\text{Nd}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3$

A figura 4.28 mostra as curvas de magnetização ZFC e FC para o ortoferrivanadato de neodímio. Estas curvas revelam que o momento magnético da amostra é relativamente constante no intervalo de 225 a 350 K. Reduzindo-se a temperatura a partir de 225 K, a magnetização (curva FC) sobe até atingir um máximo (local) em torno de 75 K para, a partir daí, diminuir abruptamente, atingindo um mínimo (local) em torno de 25 K e, em seguida, crescer rapidamente até a mais baixa temperatura medida. Nos trabalhos sobre ortovanadato de neodímio reportados por L. D. Tung et. al. [32] (Fig. 2.27b) e R. M. Bozorth et. al. [24] (Fig. 2.14b), os autores também observam um mínimo, em torno de ~ 15 K, nas curvas obtidas para estas perovskitas, com alto campo aplicado. Além disso, a curva obtida por Tung, com campo aplicado de 1 kOe na direção do eixo c, é muito semelhante (a menos da MR observada naquele caso) à obtida no presente trabalho.

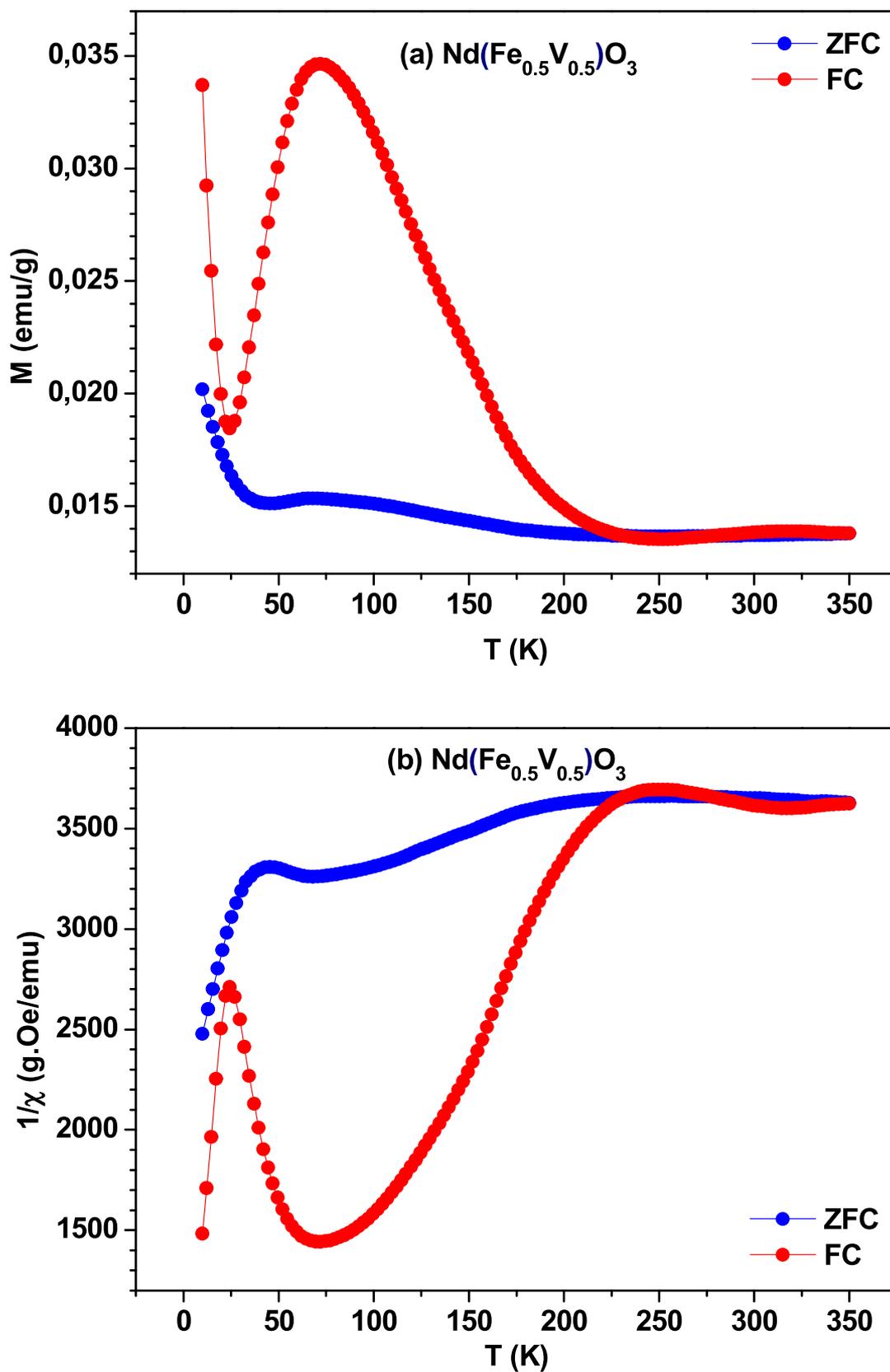


Figura 4.28 – Curvas de magnetização (a) e inverso da suscetibilidade (b) em função da temperatura, para o sistema $\text{Nd}(\text{Fe}_{0.5}\text{V}_{0.5})\text{O}_3$.

Analisando-se o conjunto das curvas de magnetização ou, bem, as curvas do inverso da susceptibilidade, verifica-se, em primeiro lugar, que são curvas de difícil interpretação. Certamente, isto se deve ao fato de que os sistemas caracterizados são efetivamente complexos do ponto de vista magnético. Para os compostos pseudo-ternários $\text{TR}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3$ existem, ou podem ser consideradas, até 3 sub-redes magnéticas, o que significa que, teoricamente, participam para as propriedades magnéticas até 3 pares de interações inter-redes (i.e., TR-V, TR-F e Fe-V), além das interações intra-redes. Ou seja, a presença de dois cátions com momentos magnéticos diferentes, ocupando a mesma sub-rede estrutural, resulta num sistema com propriedades peculiares, diferentes das soluções sólidas terminais (i.e., ortoferritas e ortovanadatos). Na verdade, a julgar pelas curvas $M(T)$, os ortoferrivanadatos até assemelham-se – magneticamente falando – aos ortovanadatos. Por este motivo, as conclusões preliminares oferecidas adiante serão postas no viés do efeito da introdução do ferro na rede do ortovanadato, apesar do idêntico conteúdo relativo destes cátions.

As curvas $1/\chi(T)$ obtidas na condição FC para o praseodímio, térbio, hólmio e érbio, por exemplo, sugerem a existência de até três “regimes” de correlações magnéticas entre 300 K e 3 K (ver figura 4.18), de forma semelhante ao reportado por Bazuev e colaboradores para vários ortovanadatos (Fig. 2.31, 2.32 e 2.33). Entretanto, naquele caso o autor reconhece apenas dois regimes, atribuindo a depressão na parte central das curvas a uma simples transição AFM. Nossa interpretação é de que as transições observadas por Bazuev, que ocorrem em temperaturas relativamente bem definidas, são mesmo de natureza AFM, com o ferromagnetismo fraco que caracteriza as perovskitas. Isto explica a depressão existente em todas as curvas $1/\chi(T)$, já que nas curvas $M(T)$ (não mostradas pelo autor) isto se origina de um aumento abrupto da magnetização (fraca). Ainda de acordo com nossa interpretação para as curvas de Bazuev, as retas que se seguem às transições são respectivas às correlações AFM dos cátions de terras-raras. Para temperaturas acima de 150 K ou 200 K, invariavelmente, as medidas de Bazuev e colaboradores mostram comportamento de Curie-Weiss, enquanto as curvas do presente trabalho sempre têm um ponto de inflexão em temperaturas ~ 250 K. Note-se que as curvas para o ítrio e lutécio, obtidas por Sakai e colaboradores (Fig. 2.24a), revelam um comportamento semelhante às de

Bazuev, quanto às transições – que ocorrem em ~ 100 K – e ao comportamento tipicamente de Curie-Weiss acima disto.

Além disso, as curvas $1/\chi(T)$ de Shin-ike obtidas para o sistema $YV_{1-x}Cr_xO_3$ (Fig. 2.39) reproduzem de forma muito próxima as curvas desse grupo de ortoferrivanadatos (especialmente para $x = 0,4$ e $0,8$), ao qual pode-se também agregar a série com ítrio, európio e samário, apesar da inflexão das curvas na região de mais baixas temperaturas (curvas FC). Ainda com relação a este autor, infelizmente não se pode comparar as curvas $\chi(T)$ por ele obtidas para o $YV_{1-x}Fe_xO_3$ (Fig. 2.40), posto que cobrem mais extensivamente o intervalo de altas temperaturas.

Apesar da complexidade inerente às propriedades magnéticas dos ortoferrivanadatos, como também de muitos ortovanadatos, algumas tendências gerais podem ser extraídas das medidas de magnetização.

Em primeiro lugar, percebe-se que a presença do ferro estende ou aumenta o intervalo de temperatura da transição AFM - com FM fraco. Analogamente ao que será evidenciado pelos espectros Mössbauer, isto pode ser atribuído fundamentalmente à variação em escala atômica da concentração dos cátions na estrutura cristalina. Assim, o que chamamos de segundo regime nas curvas aqui obtidas, trata-se mesmo de uma transição AFM, mas não tão abrupta como aquela reportada para os ortovanadatos. Além disto, o início da transição ocorre em mais altas temperaturas, como seria de se esperar pelo comportamento das ortoferritas, que se ordenam AFM em algumas centenas de graus centígrados acima da temperatura ambiente. Ou seja, o ferro “puxa” a transição para temperaturas mais altas.

Outro efeito evidente da presença do ferro junto ao vanádio nas perovskitas de terras raras é a supressão da magnetização reversa. Verifica-se que, enquanto o sistema $GdVO_3$ apresenta uma reversão na magnetização aqui medida na faixa de temperaturas de 78 K à 25 K (Fig. 4.14), em concordância com o observado por outros autores, o ortoferrivanadato $Gd(Fe_{0,5}V_{0,5})O_3$ tem momento magnético resultante positivo em todo o intervalo de medida (Fig. 4.15). Perceba-se que a magnetização reversa foi observada anteriormente também em outros ortovanadatos monocristais (Fig. 2.27, 2.28 e 2.29). Embora estes compostos não tenham sido caracterizados (com exceção do ortovanadato de gadolínio e

lantânio), é evidente que os ortoferrivanadatos correspondentes também não revelaram a reversão magnética.

A magnetização reversa é conhecida há algumas décadas e diferentes interpretações foram propostas, sem que ainda haja um modelo completamente aceito, para este fenômeno [48]. Portanto, não é intenção aqui explicar por que o cátion ferroso suprime a reversão da magnetização ao ser introduzido na rede do ortovanadato.

Elucidar melhor as propriedades magnéticas de tais soluções sólidas exigiria uma quantidade muito maior de medidas, incluindo outras técnicas de magnetometria, como a obtenção das curvas M vs. H_{apl} em diferentes temperaturas. Adicionalmente, seria necessário remedir as curvas $M(T)$ com diferentes campos aplicados para cada sistema pseudo-ternário e estender o intervalo de medida para temperaturas acima da ambiente. Técnicas de difração de nêutrons em baixas temperaturas complementariam significativamente a caracterização magnética dos ortoferrivanadatos, pois permitiria conhecer a orientação dos momentos magnéticos, o que é absolutamente essencial na elucidação do comportamento magnético de cada ortoferrivanadato. Neste sentido, novas medidas serão progressivamente conduzidas, ampliando o presente corpo de resultados.

4.5 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Os espectros Mössbauer (Fe^{57}) das amostras $TR(Fe_{0,5}V_{0,5})O_3$, medidas em temperatura ambiente, estão apresentados na figura 4.29. Os parâmetros hiperfinos, obtidos por ajuste dos espectros Mössbauer, estão listados na tabela 4.2.

Todos os espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente mostram a presença de um dubleto dominante, característico de íons Fe^{3+} (de acordo com os valores dos deslocamentos isoméricos, i.e., da ordem de 0,30 mm/s) e, também, uma distribuição de campo magnético hiperfino.

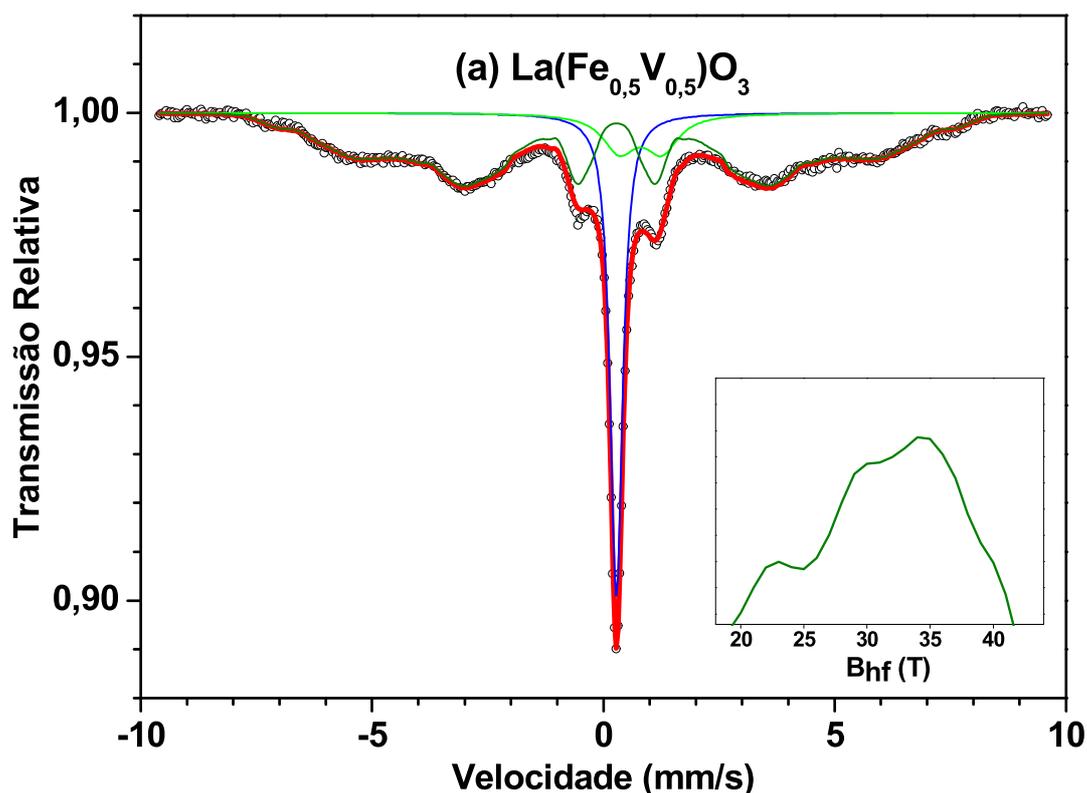


Figura 4.29 – Espectros Mössbauer das amostras $TR(Fe_{0,5}V_{0,5})O_3$: TR = La (a), Ce (b), Pr (c), Nd (d), Sm (e), Eu (f), Gd (g), Tb (h), Dy (i), Y (j), Ho (k) e Er (l).

— dubleto 1, — dubleto 2, — distr. B_{hf} , — sexteto, — α -Fe

Figura 4.29 – continuação.

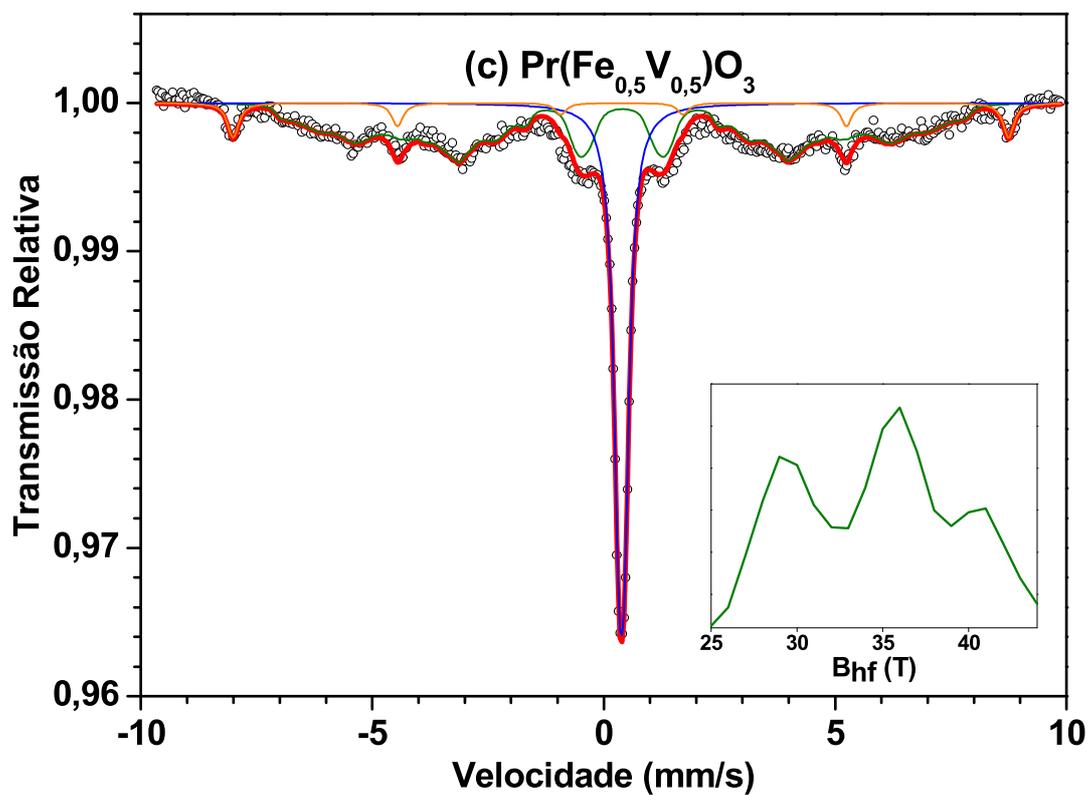
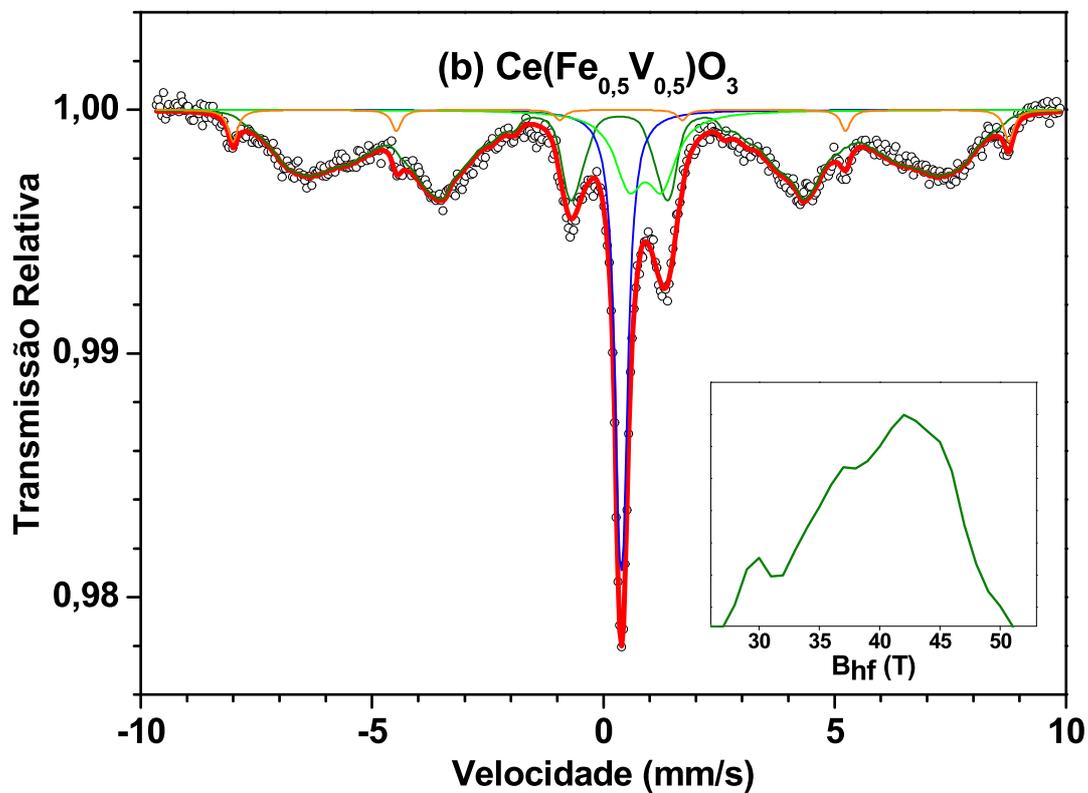


Figura 4.29 – continuação.

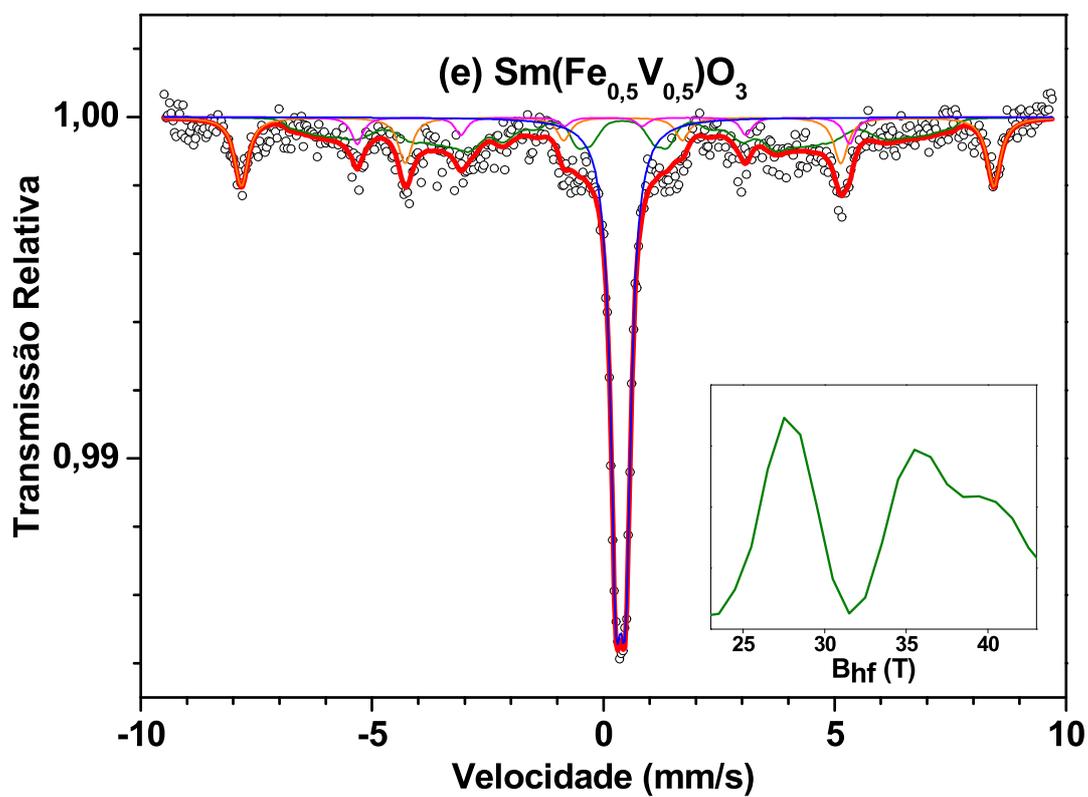
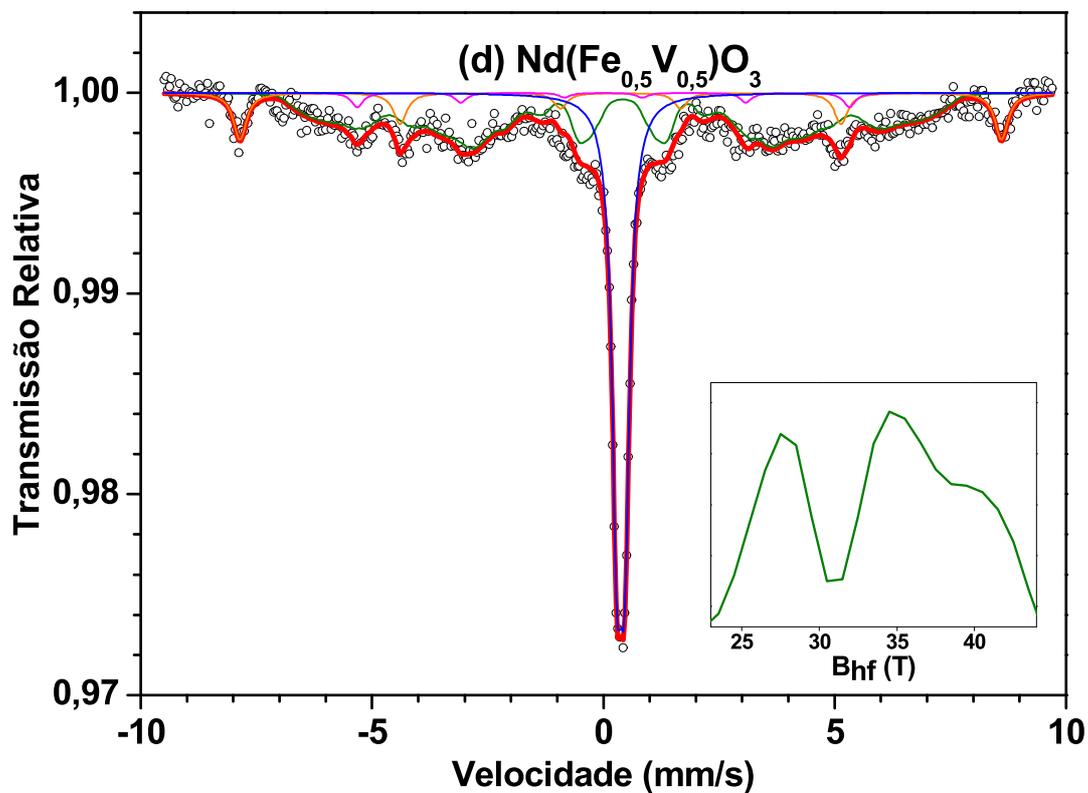


Figura 4.29 – continuação.

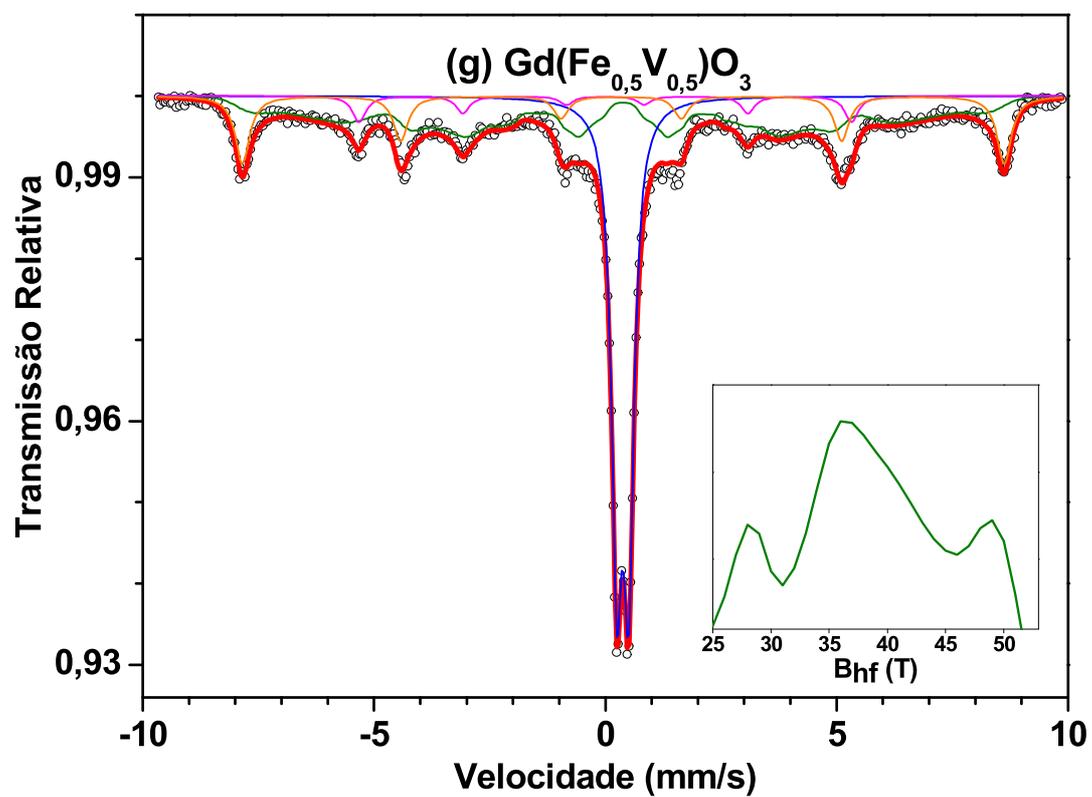
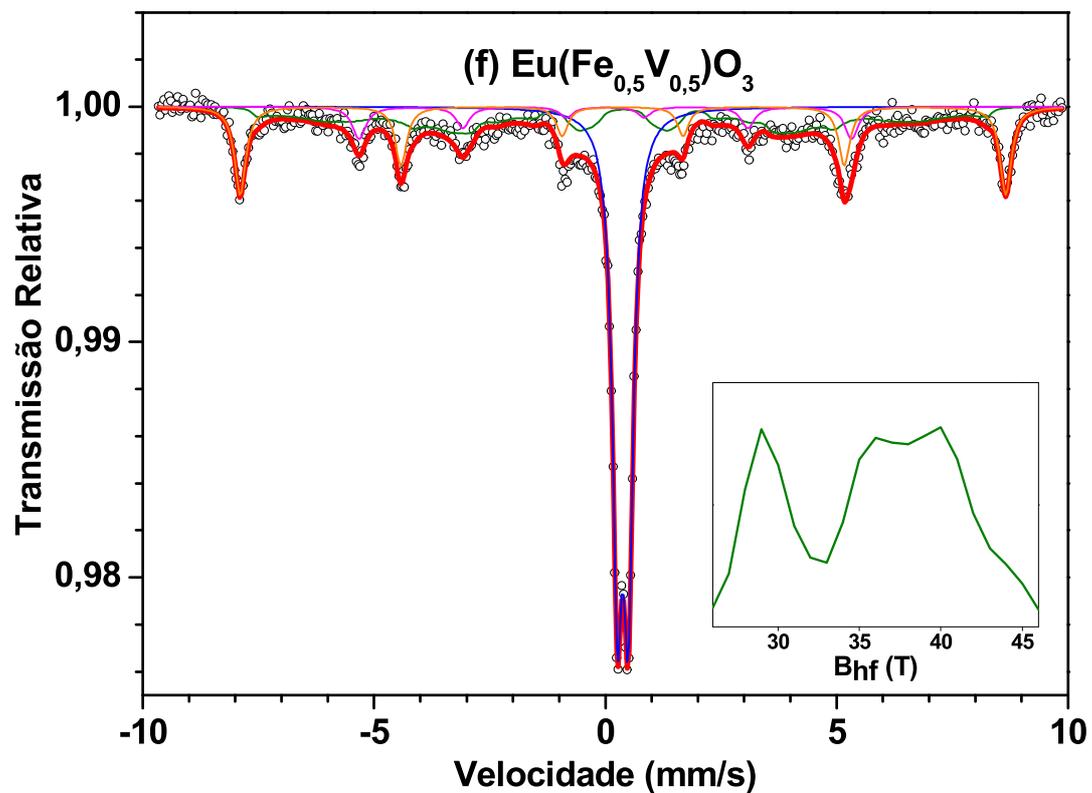


Figura 4.29 – continuação.

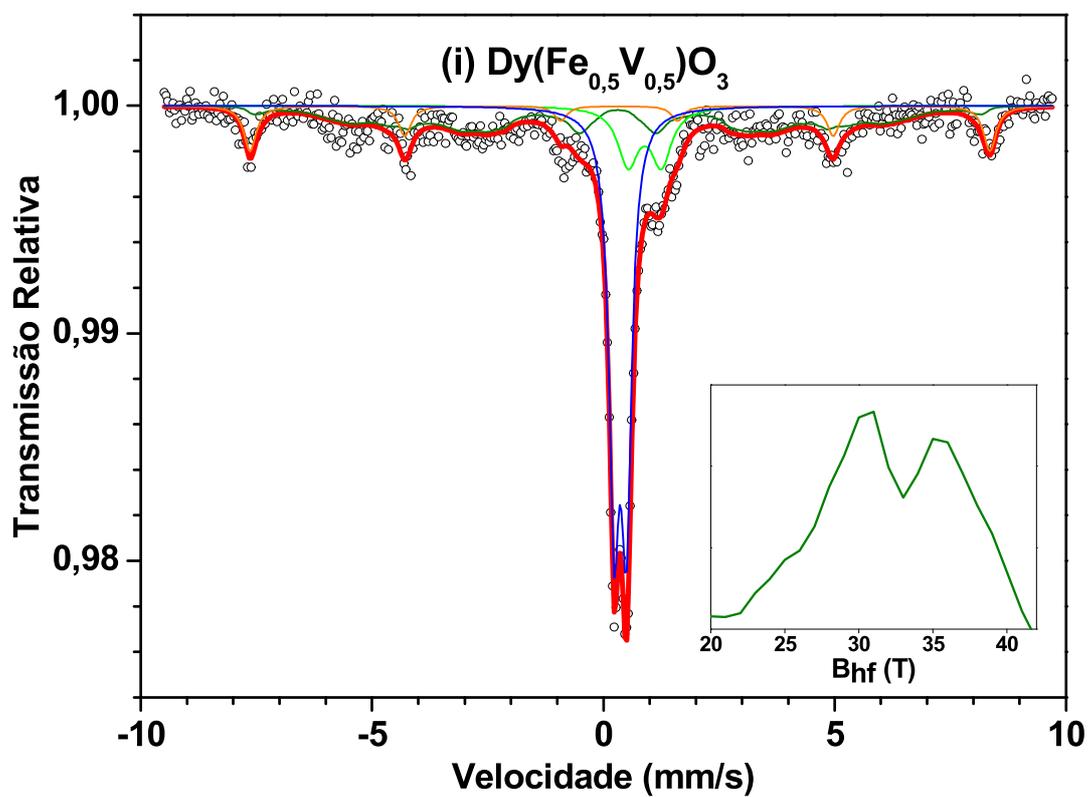
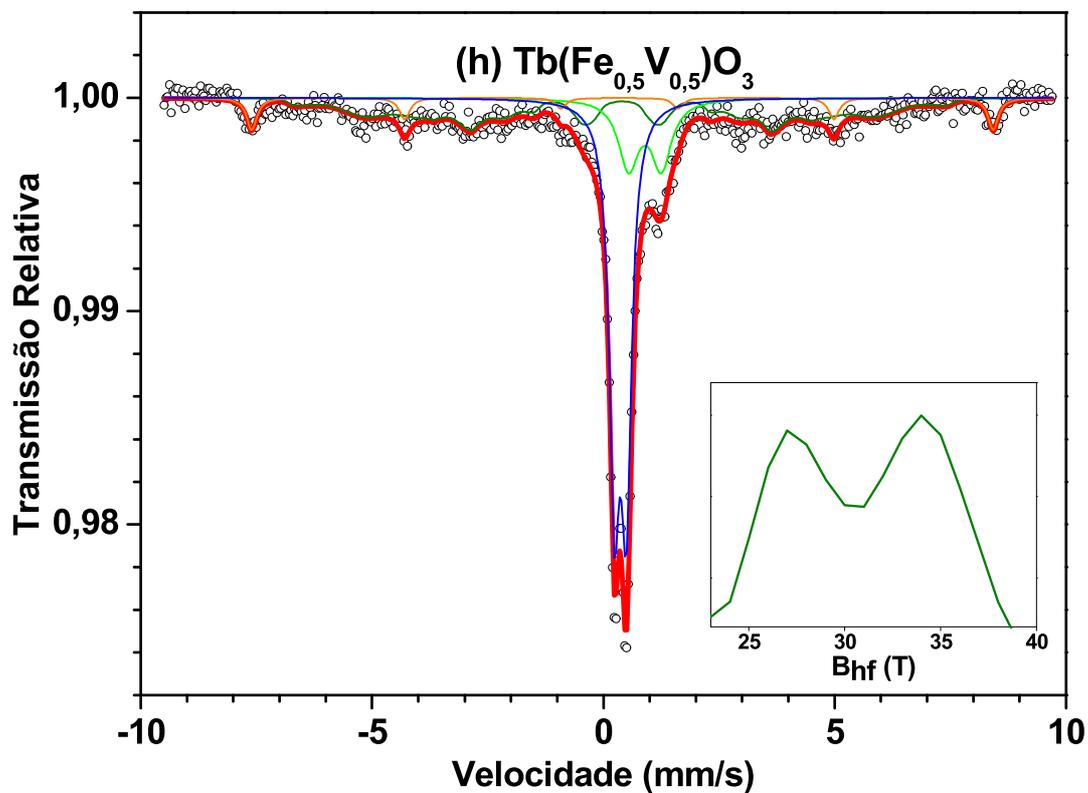


Figura 4.29 – continuação.

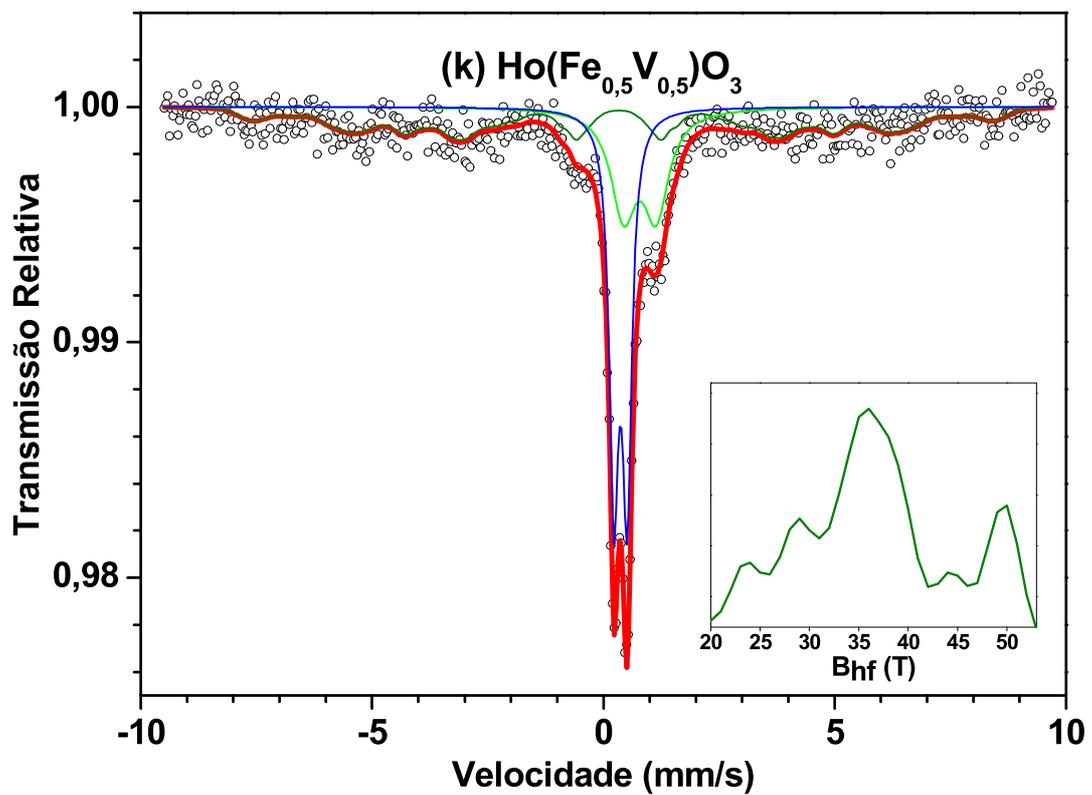
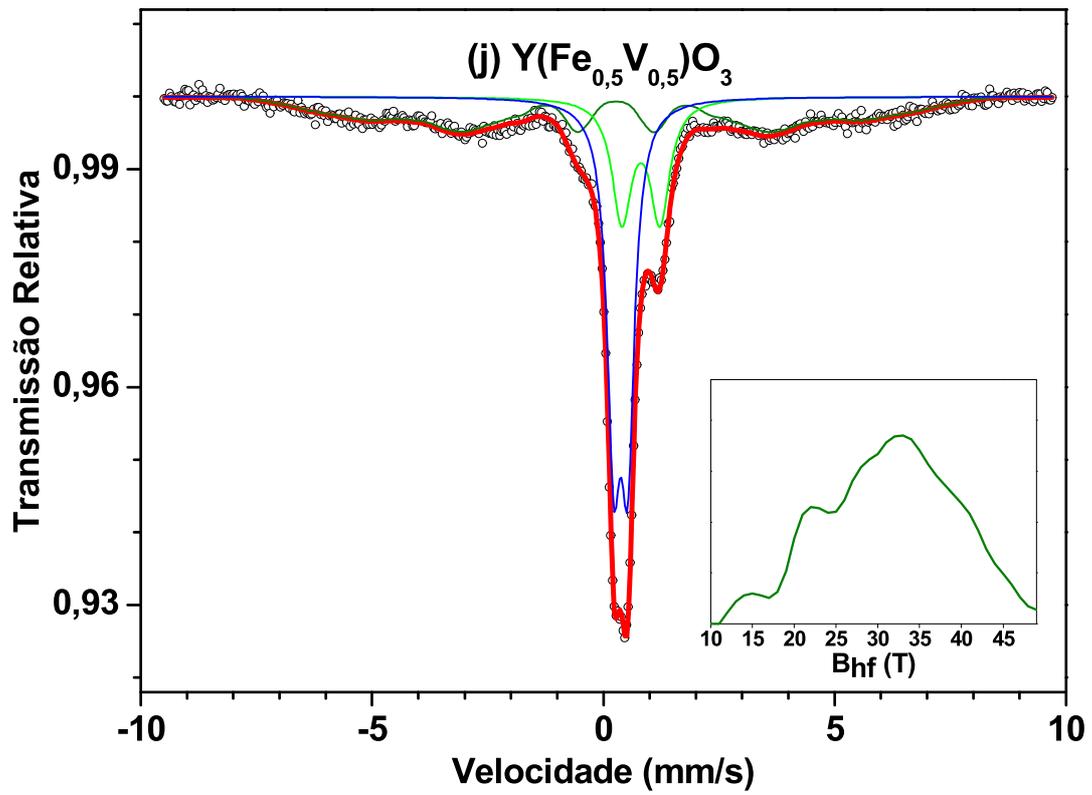
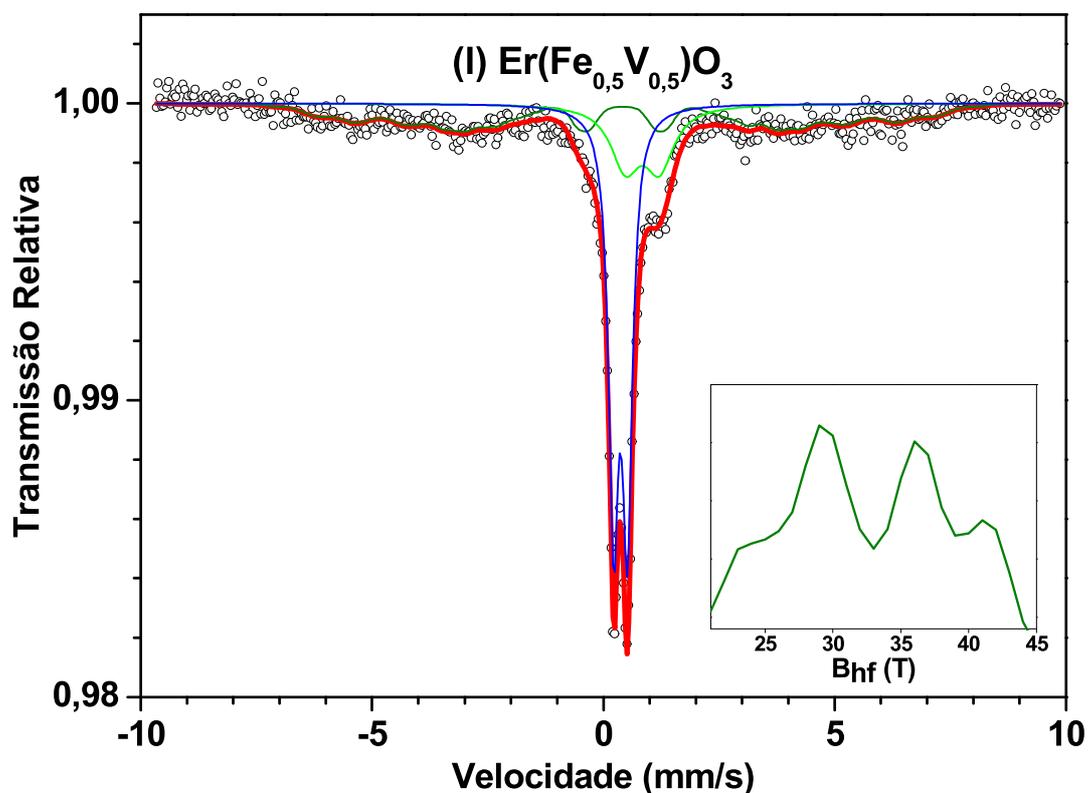


Figura 4.29 – continuação.



Algumas amostras (TR = Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb e Dy) apresentaram, adicionalmente, um sexteto minoritário, mas relativamente bem definido, cujos parâmetros hiperfinos são similares aos das ortoferritas ordinárias, como publicado anteriormente [22]. Os valores dos campos magnéticos hiperfinos, em particular aqueles aqui obtidos para os sextetos discretos, são muito próximos dos valores reportados na literatura para as ortoferritas, conforme se observa comparando as tabela 2.4 e 4.2. Para os campos magnéticos médios das distribuições, percebe-se que têm valores entre 30,8 T e 38,9 T, embora os deslocamentos isoméricos sejam muito próximos àqueles dos dubletos e dos sextetos. Assim, a ocorrência simultânea destes três subespectros (i.e., dubleto Fe^{3+} , distribuição magnética e sexteto) indica que 300 K representa uma temperatura de transição magnética.

Tabela 4.2 – Parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais dos ortoferrivanadatos.

Amostra		IS (mm/s)	QS (mm/s)	B _{hf} (T)	Γ (mm/s)	Area (%)
La(Fe _{0.5} V _{0.5})O ₃	dubleto 1 (Fe ³⁺)	0,39	0,09	-----	0,28	23,7
	dubleto 2 (Fe ²⁺)	0,91	0,93	-----	0,88	10,1
	dist. B _{hf}	0,39	0,00	31,1	0,27*	66,2
Ce(Fe _{0.5} V _{0.5})O ₃	dubleto 1 (Fe ³⁺)	0,39	0,10	-----	0,27	18,8
	dubleto 2 (Fe ²⁺)	0,91	0,70	-----	0,75	13,6
	dist. B _{hf}	0,40	0,10	38,9	0,27*	63,4
	sexteto	0,38*	0,00*	52,0*	0,27*	4,2
Pr(Fe _{0.5} V _{0.5})O ₃	dubleto 1 (Fe ³⁺)	0,38	0,12	-----	0,28	34,3
	dist. B _{hf}	0,41	0,02	33,9	0,27*	58,0
	sexteto	0,38	-0,02	51,9	0,29	7,7
Nd(Fe _{0.5} V _{0.5})O ₃	dubleto 1 (Fe ³⁺)	0,38	0,17	-----	0,27	34,4
	dist. B _{hf}	0,39	-0,06	31,7	0,27*	51,2
	sexteto	0,37	0,00	51,0	0,34	11,3
	α-Fe	0,00*	0,00*	33,0*	0,30*	3,1
Sm(Fe _{0.5} V _{0.5})O ₃	dubleto 1 (Fe ³⁺)	0,38	0,21	-----	0,29	41,3
	dist. B _{hf}	0,40	-0,03	32,6	0,27*	34,4
	sexteto	0,37	-0,12	50,4	0,36	18,4
	α-Fe	0,00*	0,00*	33,0*	0,30*	5,9
Eu(Fe _{0.5} V _{0.5})O ₃	dubleto 1 (Fe ³⁺)	0,38	0,24	-----	0,27	43,2
	dist. B _{hf}	0,38	-0,04	34,7	0,27*	28,8
	sexteto	0,38	0,01	51,3	0,30	19,6
	α-Fe	0,00*	0,00*	33,0*	0,35*	8,4

Tabela 4.2 – continuação.

Gd(Fe_{0.5}V_{0.5})O₃	dubleto 1 (Fe ³⁺)	0,38	0,26	-----	0,27	37,1
	dist. B _{hf}	0,35	-0,07	34,5	0,27*	41,8
	sexteto	0,36	0,05	51,1	0,38	15,6
	α-Fe	0,00*	0,00*	33,0*	0,35*	5,5
Tb(Fe_{0.5}V_{0.5})O₃	dubleto 1 (Fe ³⁺)	0,37	0,26	-----	0,27*	44,3
	dubleto 2 (Fe ²⁺)	0,90	0,71	-----	0,52	15,4
	dist. B _{hf}	0,39*	-0,03*	30,8	0,27*	32,7
	sexteto	0,38*	0,07*	49,7*	0,27*	7,6
Dy(Fe_{0.5}V_{0.5})O₃	dubleto 1 (Fe ³⁺)	0,37	0,26*	-----	0,27*	42,5
	dubleto 2 (Fe ²⁺)	0,89	0,72	-----	0,53	12,2
	dist. B _{hf}	0,31*	0,00*	32,0	0,27*	33,2
	sexteto	0,35*	0,02*	49,6*	0,33*	12,1
Y(Fe_{0.5}V_{0.5})O₃	dubleto 1 (Fe ³⁺)	0,38	0,30	-----	0,35	41,4
	dubleto 2 (Fe ²⁺)	0,81	0,82	-----	0,51	21,9
	dist. B _{hf}	0,26	-0,02	31,4	0,27*	36,7
Ho(Fe_{0.5}V_{0.5})O₃	dubleto 1 (Fe ³⁺)	0,37	0,28	-----	0,27	35,7
	dubleto 2 (Fe ²⁺)	0,79	0,70	-----	0,66	26,0
	dist. B _{hf}	0,38	0,09	35,7	0,27*	38,3
Er(Fe_{0.5}V_{0.5})O₃	dubleto 1 (Fe ³⁺)	0,37	0,30	-----	0,27	45,7
	dubleto 2 (Fe ²⁺)	0,84	0,73	-----	0,76	19,9
	dist. B _{hf}	0,45	0,07	32,4	0,27*	34,4

IS relativo ao α-Fe / *parâmetro fixado no ajuste.

Por fim, de acordo com os ajustes dos espectros Mössbauer, temos ainda dois grupos de amostras distintas: (i) os espectros de amostras (TR = La, Ce, Tb, Dy, Y, Ho e Er) que foram ajustados com um segundo dubleto, característico de

íons Fe^{2+} (de acordo com os deslocamentos isoméricos, i.e., da ordem de 1mm/s), e amostras (TR = Nd, Sm, Eu e Gd) que foram ajustadas com um sexteto discreto atribuído ao $\alpha\text{-Fe}$. A presença de ferro divalente poderia indicar uma compensação eletrônica pelo vanádio, porém medidas de EPR revelaram que o cátion V^{4+} não foi detectado em nenhuma das amostras caracterizadas. Por outro lado, as impurezas reveladas nos difratogramas de raios X, que para o ortoferrivanadato de ítrio e hólmio representam uma pequena quantidade da fase FeO , poderiam, eventualmente, ser responsáveis por estes subspectros para, especificamente, essas amostras.

O mais provável, no entanto, é que o equilíbrio eletrônico tenha sido atingido pela introdução de vacâncias catiônicas na rede das perovskitas. A alta temperatura da fusão, seguida de resfriamento rápido, criam condições termodinâmicas propícias à criação e estabilização das mesmas. De qualquer forma, não se pode afastar a hipótese da ocorrência de V^{5+} , o qual, conjugado com o Fe^{2+} , manteria igualmente o equilíbrio eletrônico local através da amostras.

Diferentemente, a presença do $\alpha\text{-Fe}$ deve implicar em algum desvio com relação à composição nominal dos ortoferrivanadatos (que apresentam esta impureza metálica), ocorrido durante o processo de fusão à arco.

De acordo com os dados constantes na tabela 4.2, verifica-se que os valores de desdobramento quadrupolar relativos ao dubleto 1 têm uma tendência de crescimento, obedecendo ao aumento do número atômico dos elementos terras-raras, ou equivalentemente, à medida que o raio iônico dos terras-raras diminui. Este comportamento pode ser visualizado no gráfico da figura 4.30.

Devido à ausência de dados de raios iônicos dos íons de terras-raras em 12 coordenação [21, 30], foram utilizados os raios iônicos (todos) com coordenação 9 [46]. Tal expediente não altera a declividade da reta, posto que os raios iônicos respectivos à coordenação 12 aumentam na mesma proporção para todos os TR [46]. No mesmo gráfico foi traçado o fator de tolerância (cf. seção 2.1) para toda a série de compostos.

É interessante verificar o comportamento linear de ambas as grandezas: de forma consistente, o fator de tolerância aumenta (para menor distorção da rede) enquanto o desdobramento quadrupolar (medida da simetria cúbica em torno do sítio do Fe^{3+}) diminui.

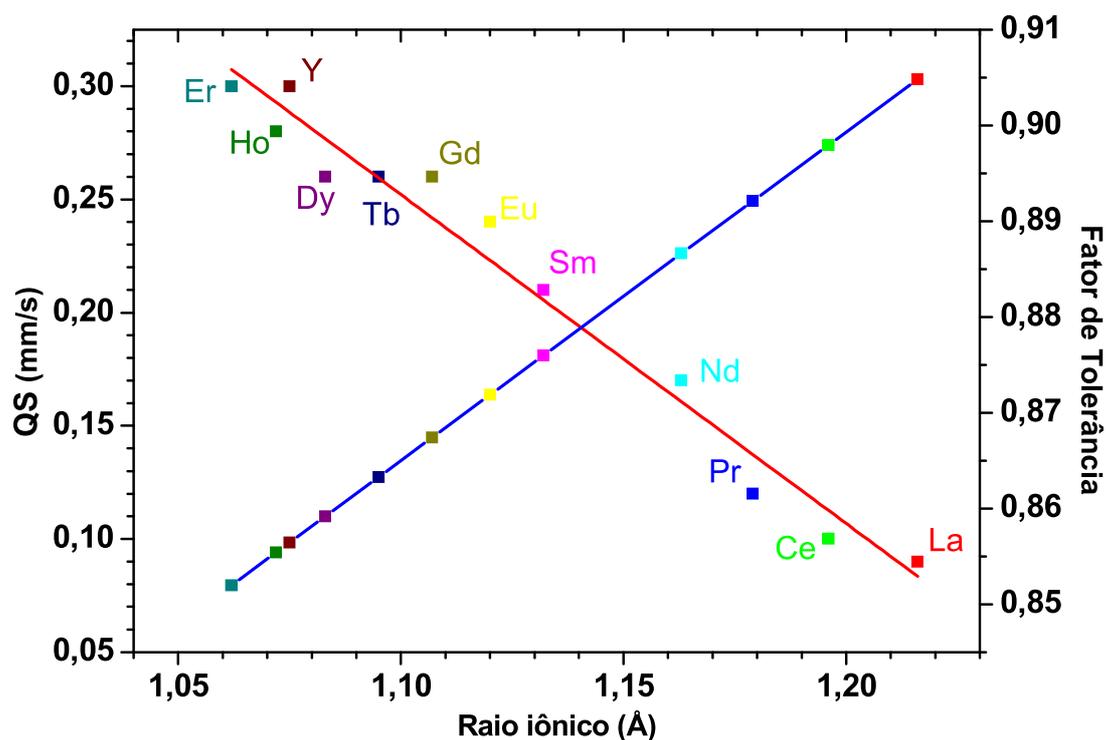


Figura 4.30 – Desdobramento quadrupolar do dubleto 1 (vermelho) e fator de tolerância (azul), em função dos raios iônicos dos TR. A reta vermelha foi obtida por regressão linear dos pontos experimentais.

Da reta ajustada é possível obter-se a taxa $-\delta(QS)/\delta R_{ion} = 1,45 \text{ (mm/s.}\text{Å)}$, valor que pode ser associado ao gradativo afastamento da simetria cúbica do sítio (octaedral) do ferro na rede do ortoferrivanadato, à medida que se desloca de TR, para a direita na Tabela Periódica. Diferentemente do cátion férrico, os resultados de QS para as componentes subspectrais do ferro divalente não revelaram nenhuma tendência.

• • •

Nas figuras 4.31 e 4.32 serão mostrados os espectros Mössbauer do ^{151}Eu e do ^{155}Gd das amostras $\text{Eu}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3$ e $\text{Gd}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3$, respectivamente, aqui apresentados com a finalidade de demonstrar, apenas, o número de fases contendo TR nessas amostras, bem como elucidar a valência do mesmo. Uma análise mais aprofundada destes resultados excede os objetivos do presente

trabalho e será publicado posteriormente. Os parâmetros hiperfinos respectivos a estes espectros estão dispostos na tabela 4.3.

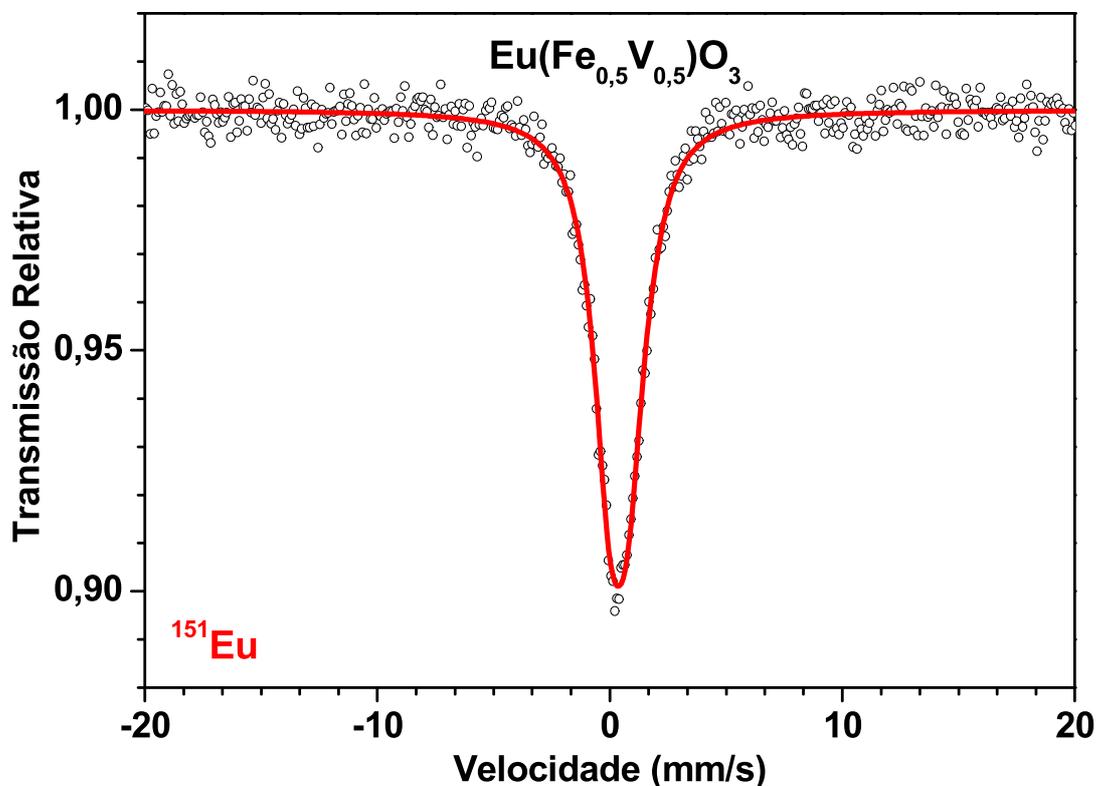


Figura 4.31 – Espectro Mössbauer do ^{151}Eu no $\text{Eu}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3$.

O espectro Mössbauer do composto com európio, medido em temperatura ambiente, foi ajustado considerando-se um só sítio. Não há evidência de desdobramento magnético indicando, portanto, um comportamento paramagnético para os momentos magnéticos do európio nesta temperatura.

O valor obtido para o deslocamento isomérico indica que o európio é trivalente.

O espectro do ^{155}Gd , obtido do composto com gadolínio a 5 K, foi ajustado considerando-se também apenas um sítio para o gadolínio. Como veremos adiante, ao comparar os espectros ^{155}Gd para diferentes concentrações de ferro no $\text{Gd}(\text{Fe}_x\text{V}_{1-x})\text{O}_3$, este espectro já revela um desdobramento magnético incipiente.

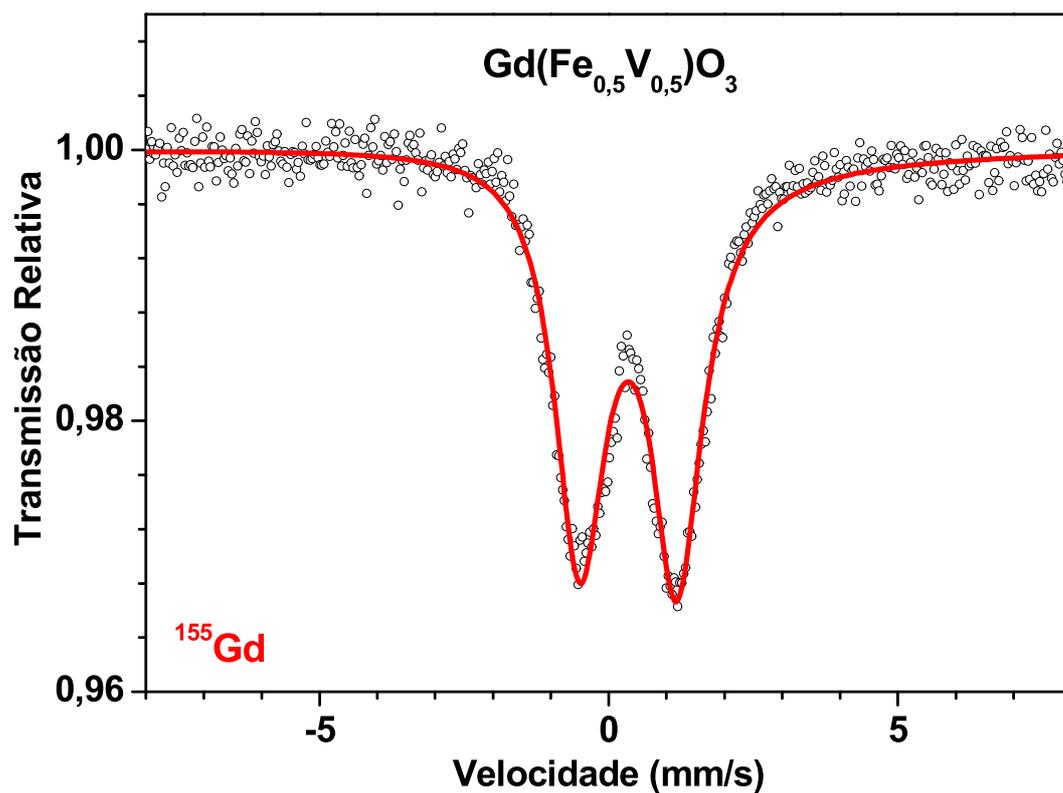


Figura 4.32 – Espectro Mössbauer do ^{155}Gd no $\text{Gd}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3$.

Tabela 4.3 – Parâmetros Hiperfinos do ^{151}Eu e ^{155}Gd .

Amostra	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Γ (mm/s)	η
$\text{Eu}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3$	0,41	-2,25	1,63	0,81
$\text{Gd}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3$	0,32	1,70	1,05	0,50*

*parâmetro fixado no ajuste

4.6 SISTEMA $\text{Gd}(\text{Fe}_x\text{V}_{1-x})\text{O}_3$

4.6.1 Difractometria de Raios X

Na figura 4.33 são apresentados os difratogramas de raios X dos ortoferrivanadatos $\text{Gd}(\text{Fe}_x\text{V}_{1-x})\text{O}_3$, para diferentes valores de x .

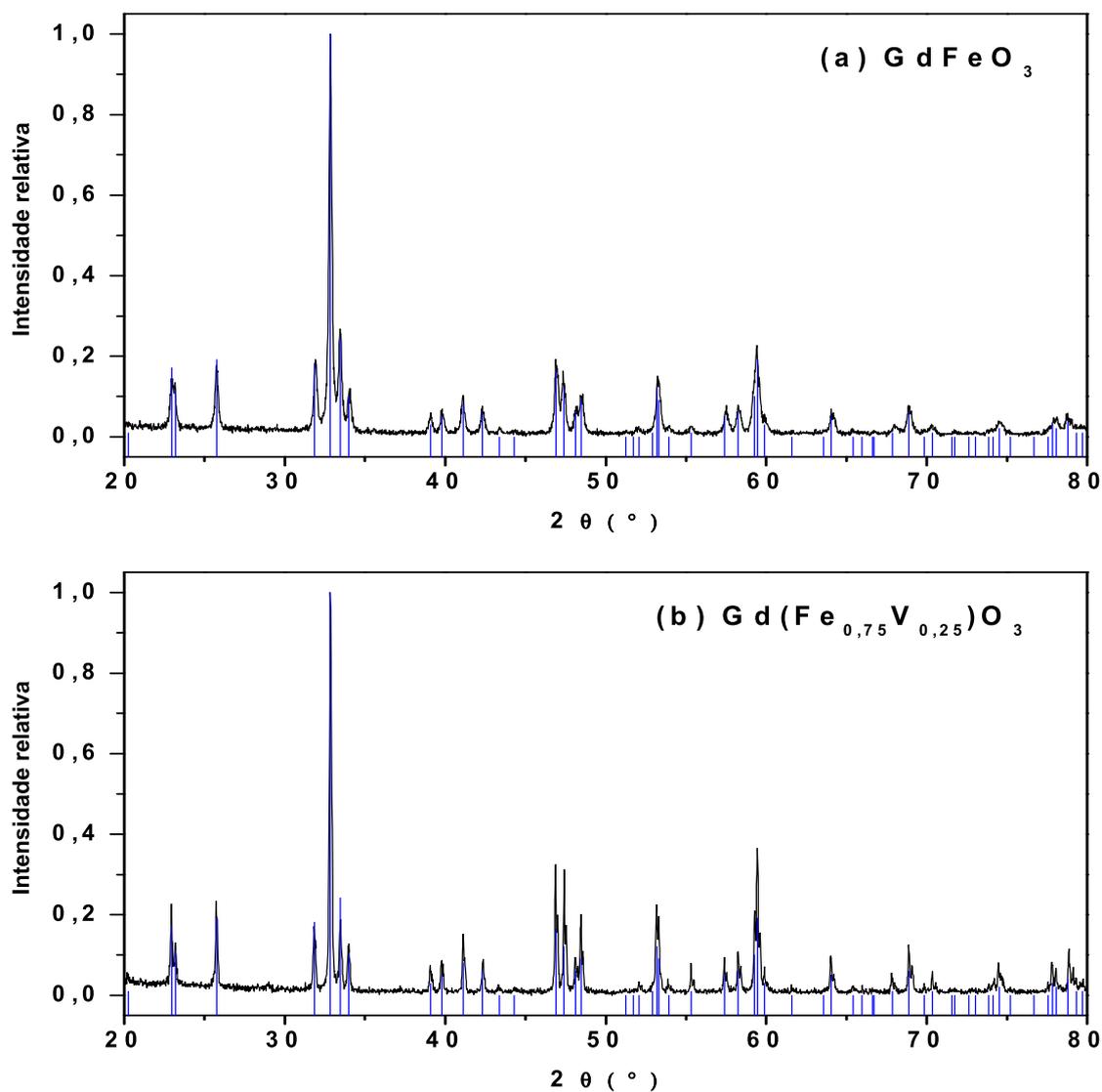
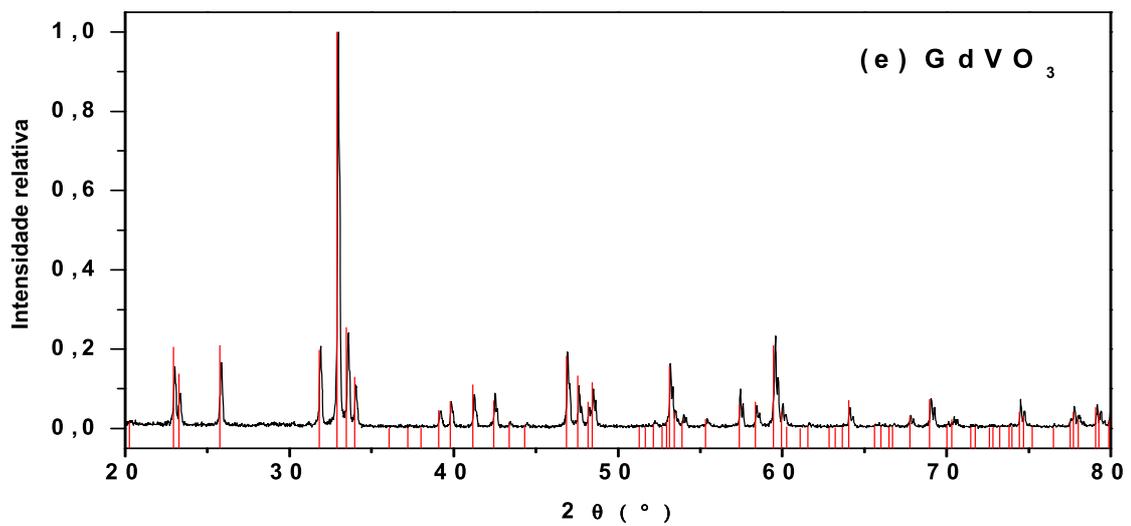
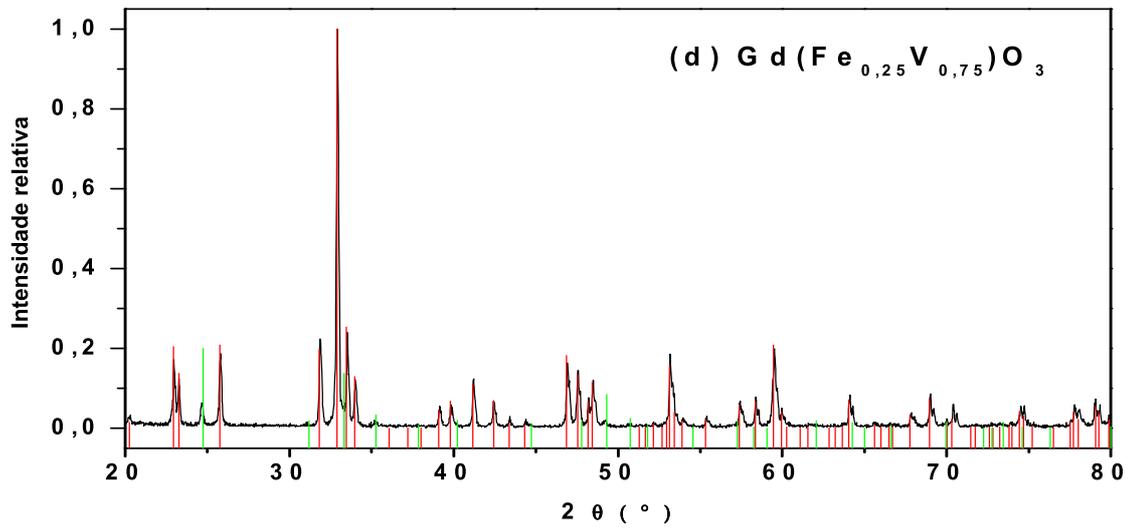
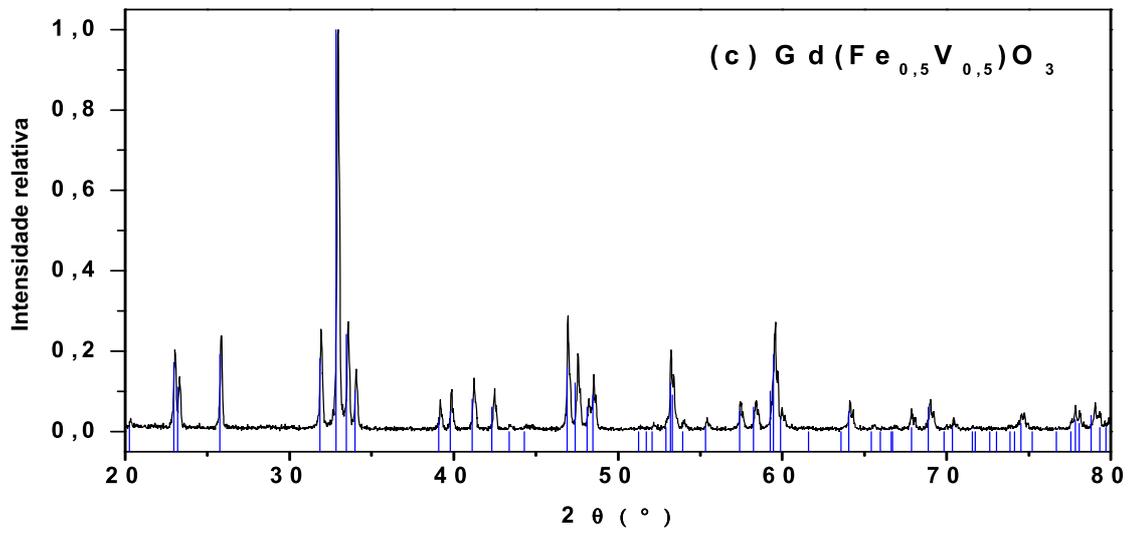


Figura 4.33 – Difratomogramas das amostras $\text{Gd}(\text{Fe}_x\text{V}_{1-x})\text{O}_3$: $x=1$ (a), $x=0,75$ (b), $x=0,5$ (c), $x=0,25$ (d) e $x=0$ (e).

— GdFeO_3 , — GdVO_3 , — GdVO_4

Figura 4.33 – continuação.



Todos os difratogramas apresentaram, majoritariamente, picos característicos da estrutura da perovskita, com simetria ortorrômbica de grupo espacial $Pbnm$. No entanto, na amostra com $x = 0,25$, verifica-se uma pequena quantidade da fase $GdVO_4$.

Especialmente os difratogramas da ortoferrita e do ortovanadato “estequiométricos” – depois de re-medidos com maior estatística - foram refinados e os resultados estão na figura 4.34. A tabela 4.4 apresenta os dados numéricos fornecidos pelo refinamento.

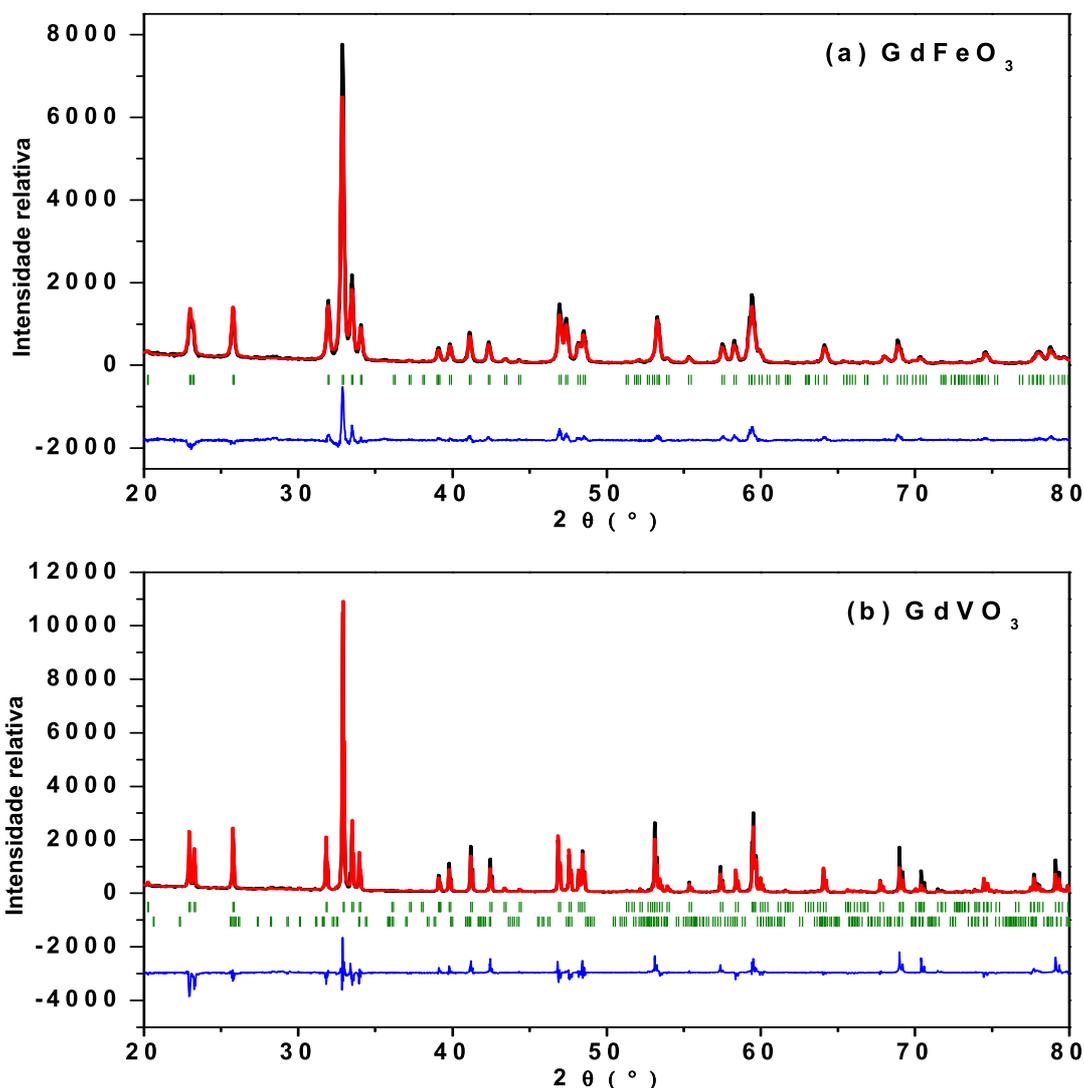


Figura 4.34 – Difratogramas refinados para a ortoferrita $GdFeO_3$ (a) e o ortovanadato $GdVO_3$ (b). — obs, — calc, — obs-calc, | posição de Bragg

Pela tabela verifica-se que, enquanto a ortoferrita resultou “pura” (i.e., dentro da resolução da técnica de DRX), o ortovanadato contém gadolínio na fração de 1,1%mol.

Tabela 4.4 – Dados obtidos pelo refinamento Rietveld para a ortoferrita e o ortovanadato de gadolínio.

Composto	Fase(s) presente(s)	Grupo espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	%	R _{wp}	R _{exp}
GdFeO ₃	GdFeO ₃	Pbnm	5,3509(2)	5,6015(3)	7,6718(4)	100	13,3	7,4
GdVO ₃	GdVO ₃	Pbnm	5,3456(1)	5,6210(1)	7,6394(1)	98,9	19,5	7,5
	Gd ₂ O ₃	C 2/m	14,1270(9)	3,5699(9)	8,7450(9)	1,1		

4.6.2 Espectroscopia Mössbauer

GdFeO₃

A figura 4.35 mostra os espectros Mössbauer (⁵⁷Fe) para o GdFeO₃, medidos em duas temperaturas (300 K e 5 K). Os parâmetros hiperfinos obtidos por ajuste numérico para este composto de gadolínio estão dispostos na tabela 4.5.

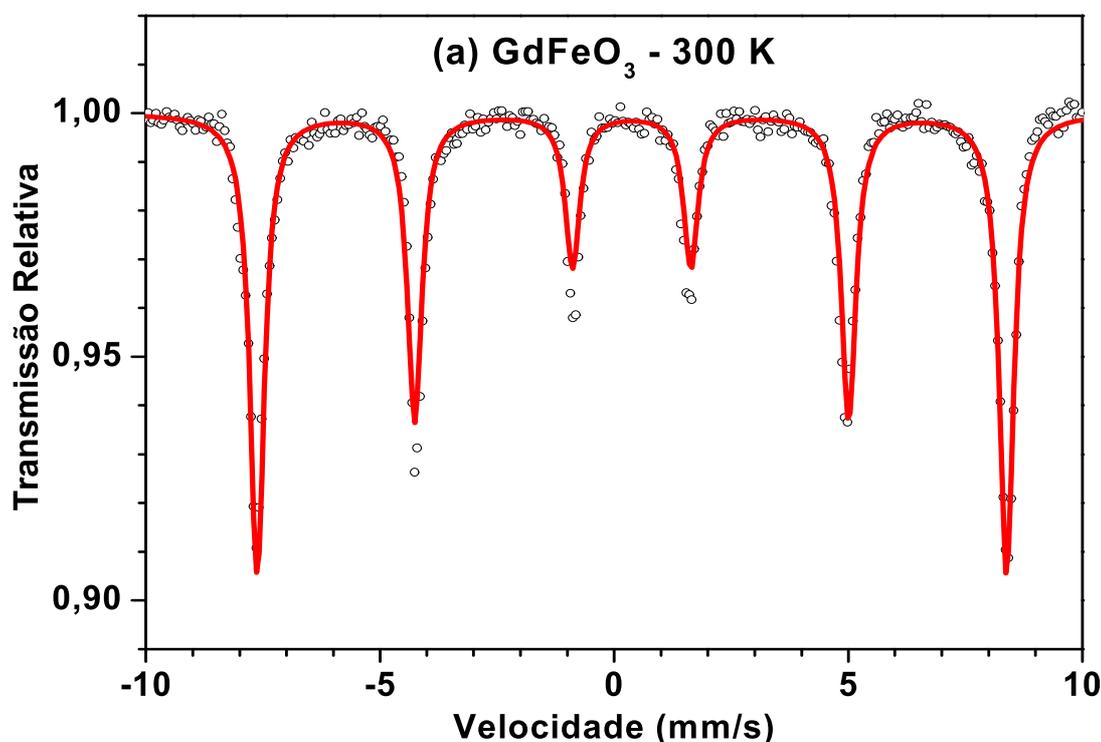
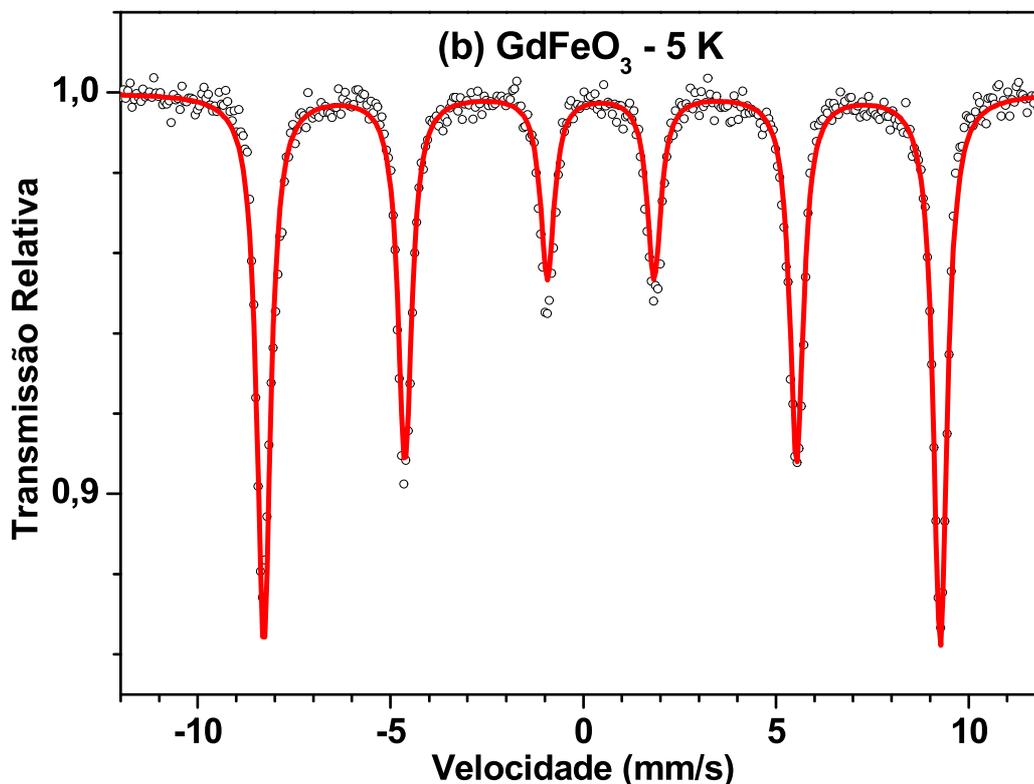


Figura 4.35 – Espectros Mössbauer para a ortoferrita GdFeO₃, obtidos em 300 K (a) e 5 K (b).

Figura 4.35 – continuação.



Ambos os espectros mostram um sexteto bem definido, com parâmetros hiperfinos consistentes com os reportados por outros autores [22].

Como apontado anteriormente, os momentos da rede do ferro estão AFM alinhados na ortoferrita de gadolínio abaixo de ~ 650 K, daí resultando o sexteto observado. A medida em baixa temperatura revela um aumento de 10% no valor do B_{hf} , como resultado do fortalecimento da interação de troca. Como esperado, o IS também aumenta, devido ao efeito Doppler de segunda ordem.

Tabela 4.5 – Parâmetros hiperfinos do $GdFeO_3$.

Temperatura		IS* (mm/s)	QS (mm/s)	B_{hf} (T)	Γ (mm/s)
300 K	Sexteto	0,38	0,00	49,6	0,38
5 K	Sexteto	0,47	0,03	54,4	0,43

*relativo ao α -Fe.

$Gd(Fe_{0,75}V_{0,25})O_3$

A figura 4.36 mostra os espectros Mössbauer no ^{57}Fe para o ortoferrivanadato $Gd(Fe_{0,75}V_{0,25})O_3$, obtidos entre as temperaturas de 473 K e 5 K. Os parâmetros hiperfinos obtidos para estes ajustes estão listados na tabela 4.6.

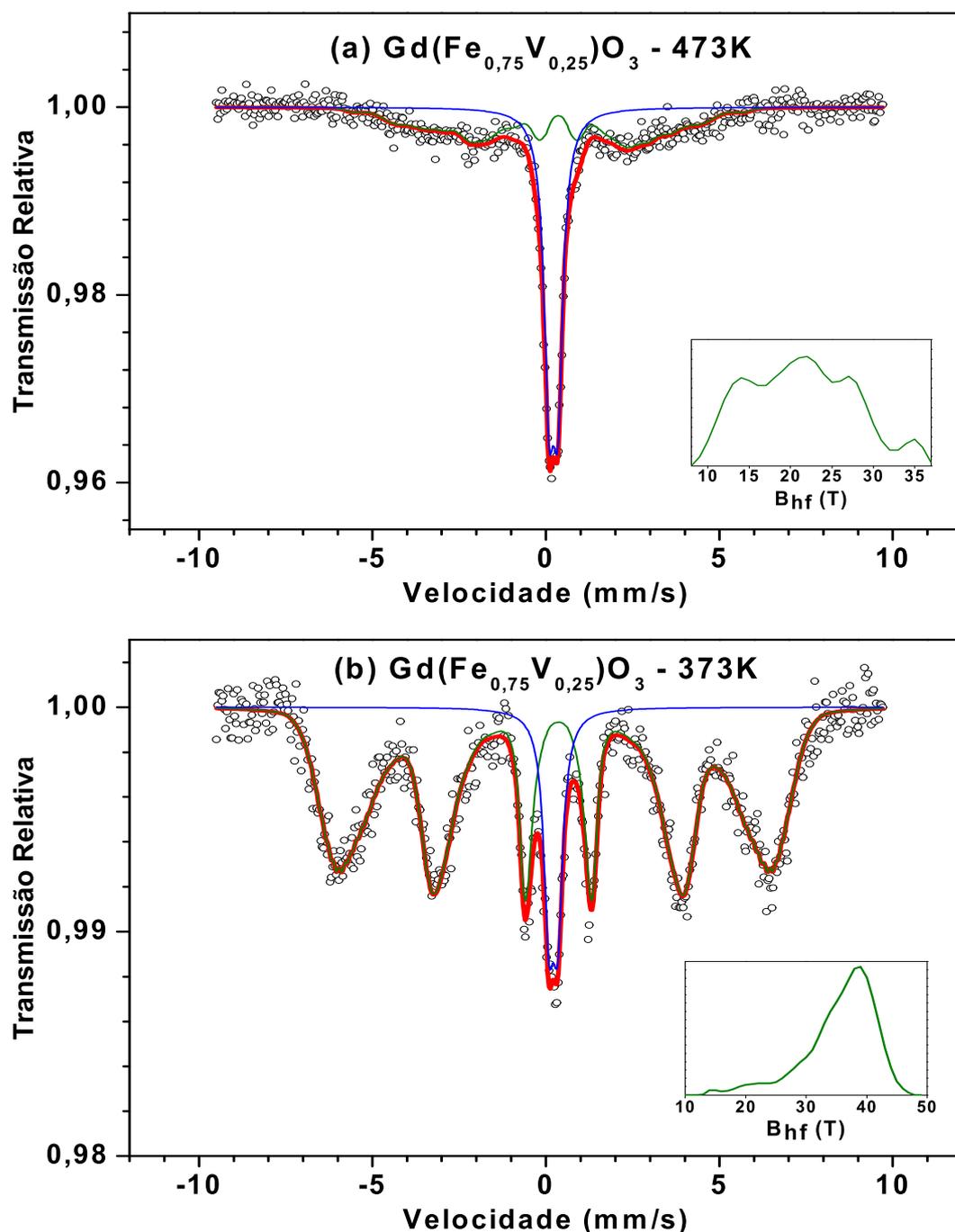


Figura 4.36 – Espectros Mössbauer da amostra $Gd(Fe_{0,75}V_{0,25})O_3$, obtidos em diferentes temperaturas: 473 K (a), 373 K (b), 300 K (c), 85 K (d) e 5 K (e).

— dubleto 1, — distr. B_{hf} , — sexteto, — sexteto.

Figura 4.36 – continuação.

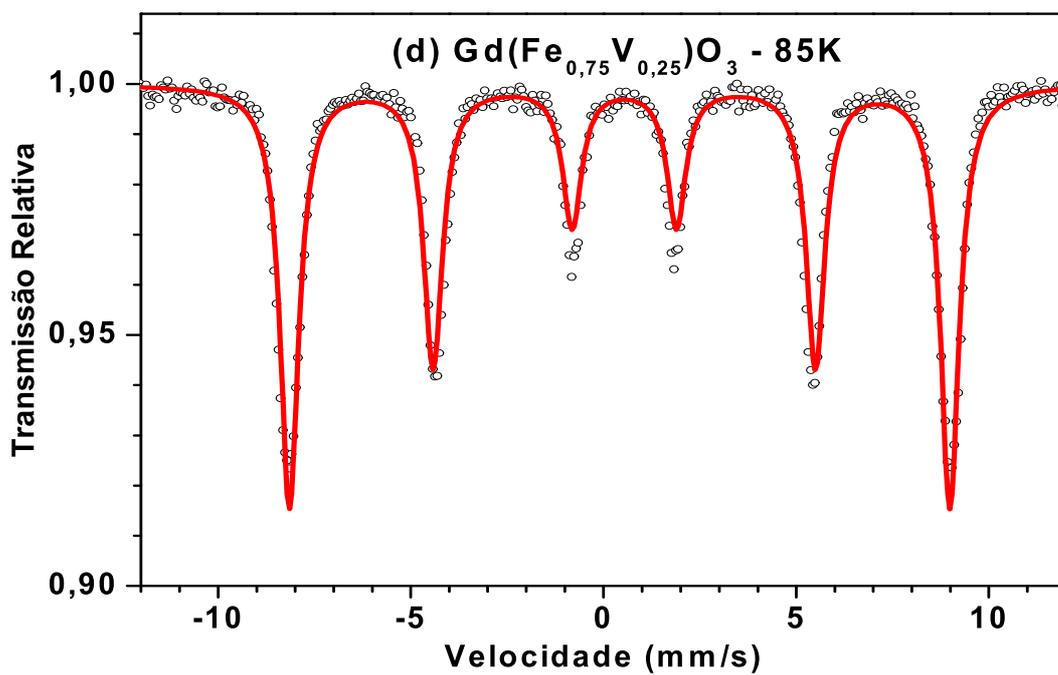
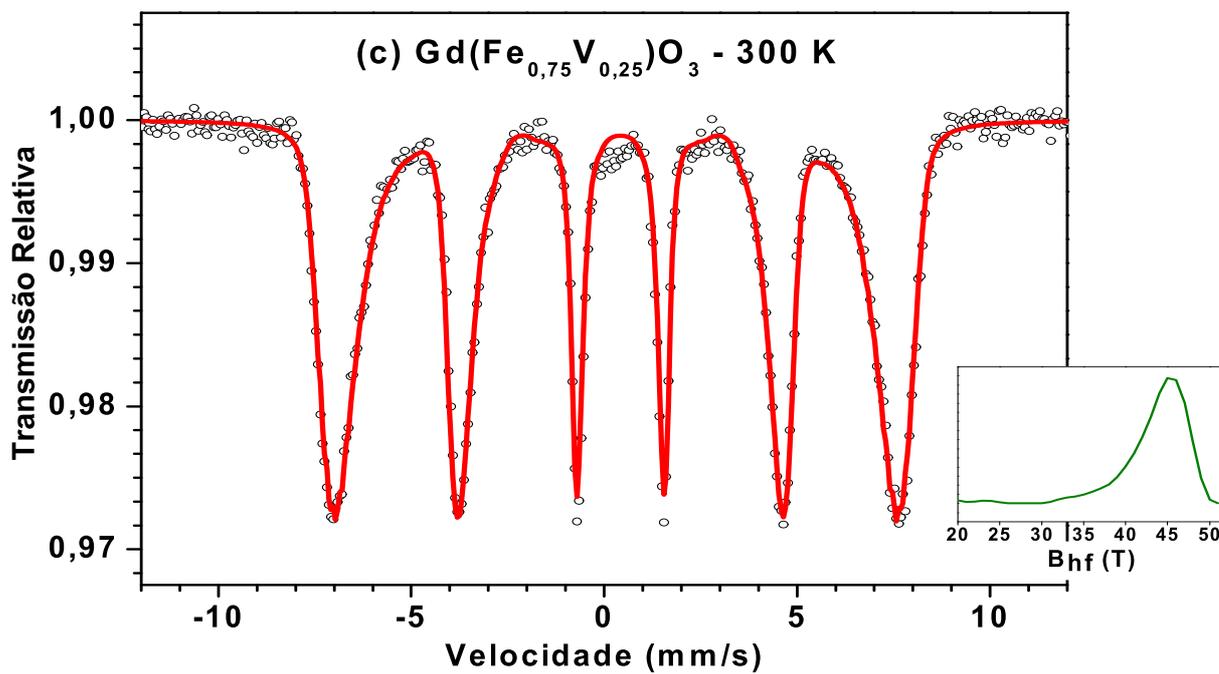
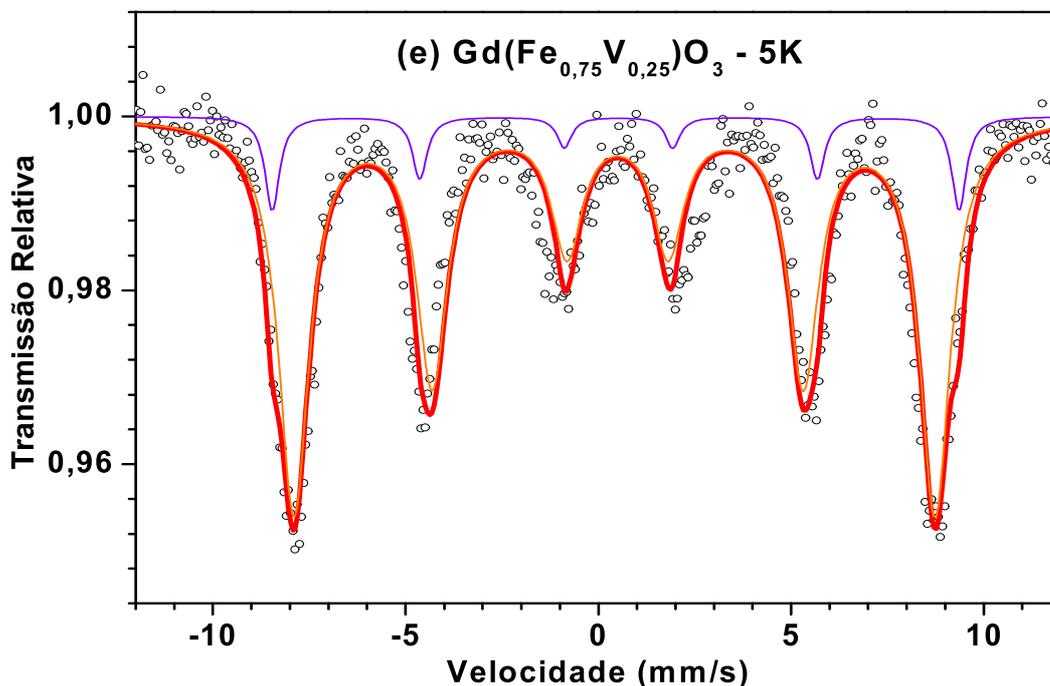


Figura 4.36 – continuação.



O espectro medido a 473 K (fig. 4.36a) para a amostra com $x = 0,75$ é semelhante a alguns daqueles obtidos a 300 K, para outros terras-raras, conforme se verifica na figura 4.29. Consistentemente, devido à maior temperatura, a contribuição magnética agora é menor. Veremos à frente, para o ortoferrivanadato com $x = 0,50$, que este espectro corresponderia a um estado intermediário (i.e., entre 473 K e 300 K) para as amostras com $x = 0,50$ (ver adiante). Da mesma forma, o espectro aqui obtido a 373 K (fig. 4.36b) seria semelhante àquele obtido entre 250K e 200 K para aquela composição.

Reduzindo, então, a temperatura para a ambiente, praticamente não mais se verifica nenhuma componente paramagnética (a menos de um pequeno vale na região central do espectro). As linhas mostram-se alargadas, principalmente as linhas 1 e 6, indicando que o campo magnético hiperfino ainda pode aumentar.

É exatamente isto que ocorre quando a amostra $\text{Gd}(\text{Fe}_{0,75}\text{V}_{0,25})\text{O}_3$ é medida a 85 K e o espectro Mössbauer assemelha-se ao da ortoferrita correspondente, com um só e bem definido sexteto.

O espectro medido a 5 K foi ajustado com dois sextetos discretos, que podem ser atribuídos a uma mudança na estrutura cristalina e/ou alteração de ordenamento orbital nesta temperatura, formando dois sítios magneticamente

diferentes. Como se verá na continuação, estes dois sítios magnéticos são característicos dos ortoferrivanadatos medidos em baixíssimas temperaturas.

Tabela 4.6 – Parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais da amostra $Gd(Fe_{0,75}V_{0,25})O_3$, medida em diferentes temperaturas.

Temperatura (K)		IS (mm/s)	QS (mm/s)	B_{hf} (T)	Γ (mm/s)	Area (%)
473	dubleto (Fe^{3+})	0,22	0,25	-----	0,35	52,8
	dist. B_{hf}	0,21	-0,29	21,3	0,27*	47,2
373	dubleto (Fe^{3+})	0,21	0,25	-----	0,36	13,6
	dist. B_{hf}	0,31	-0,11	35,6	0,27*	86,4
300	dist. B_{hf}	0,37	-0,11	43,6	0,27*	100
85	sexteto	0,48	-0,12	53,1	0,59	100
5	sexteto 1	0,47	-0,08	51,5	0,97	90,0
	sexteto 2	0,47	-0,08	55,2	0,46	10,0

IS relativo ao α -Fe / *parâmetro fixado no ajuste

Os dois sextetos têm B_{hf} 's diferentes, mas idênticos deslocamentos isoméricos e interações quadrupolares, evidenciando pertencerem à mesma fase química (i.e., o ortoferrivanadato).

$Gd(Fe_{0,5}V_{0,5})O_3$

A figura 4.37 apresenta os espectros Mössbauer do ortoferrivanadato $Gd(Fe_{0,5}V_{0,5})O_3$, também obtidos em diferentes temperaturas. Os parâmetros hiperfinos ajustados para todos os espectros Mössbauer estão listados na tabela 4.7.

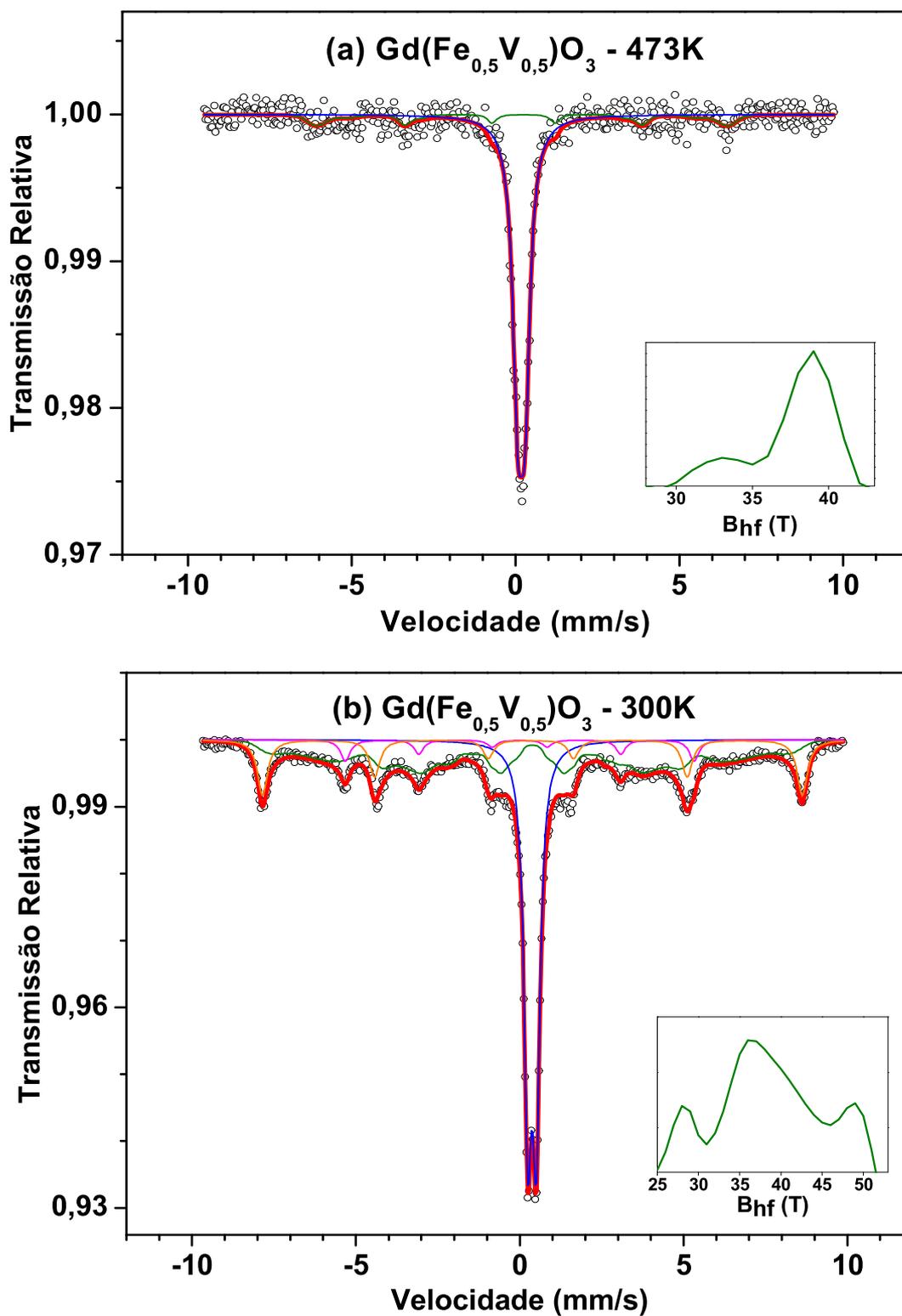


Figura 4.37 – Espectros Mössbauer da amostra $Gd(Fe_{0,5}V_{0,5})O_3$ obtidos em diferentes temperaturas: 473 K (a), 300 K (b), 250 K (c), 200 K (d), 150 K (e), 100 K (f), 85 K (g), 40 K (h) e 5 K (i). (obs. o quadro menor representa a distribuição de campo magnético hiperfino).

— duplete 1, — distr. B_{hf} , — distr. B_{hf} , — sexteto, — sexteto, — α -Fe

Figura 4.37 – continuação.

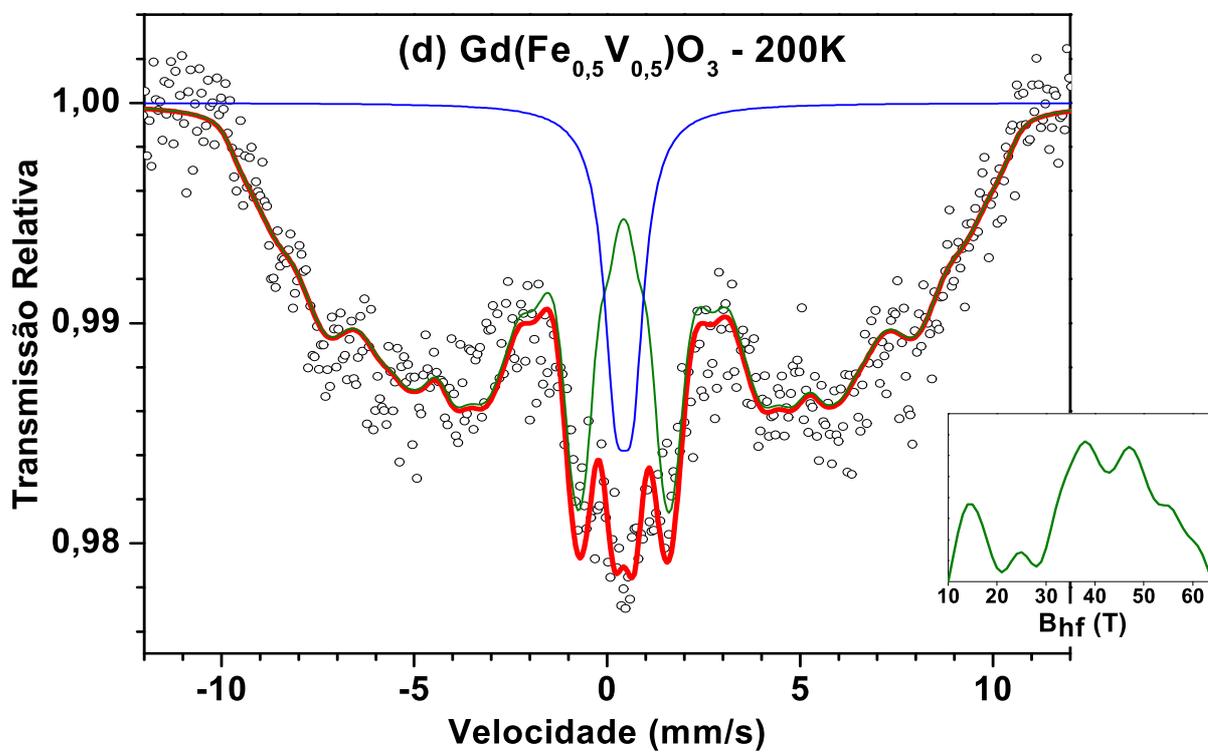
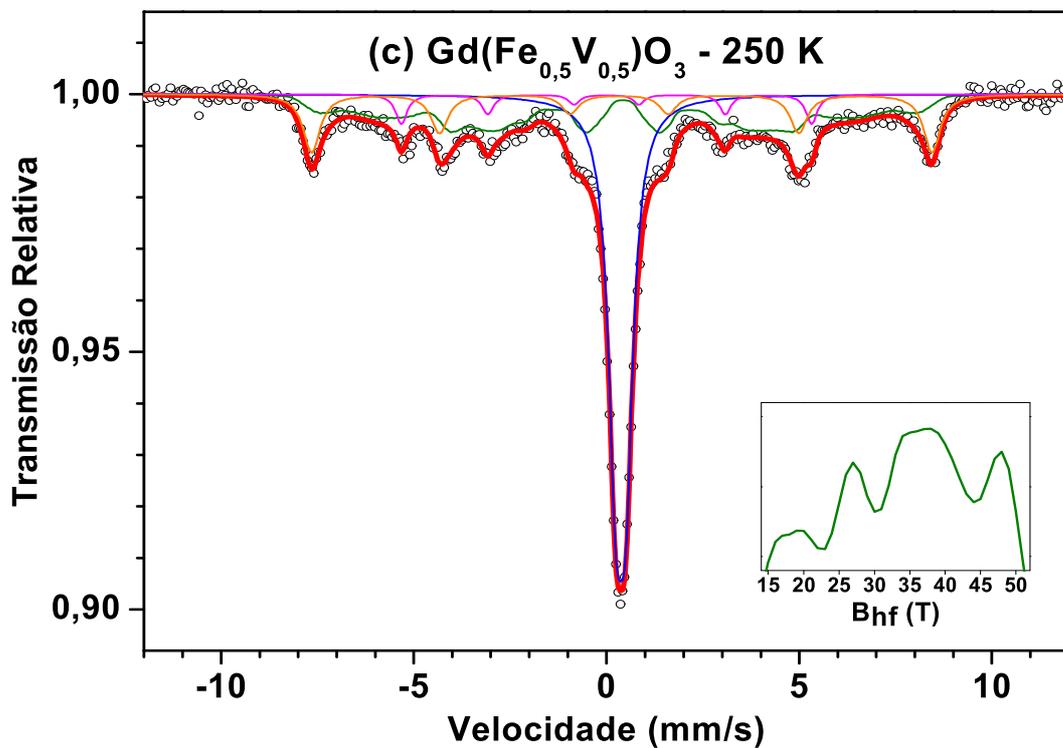


Figura 4.37 – continuação.

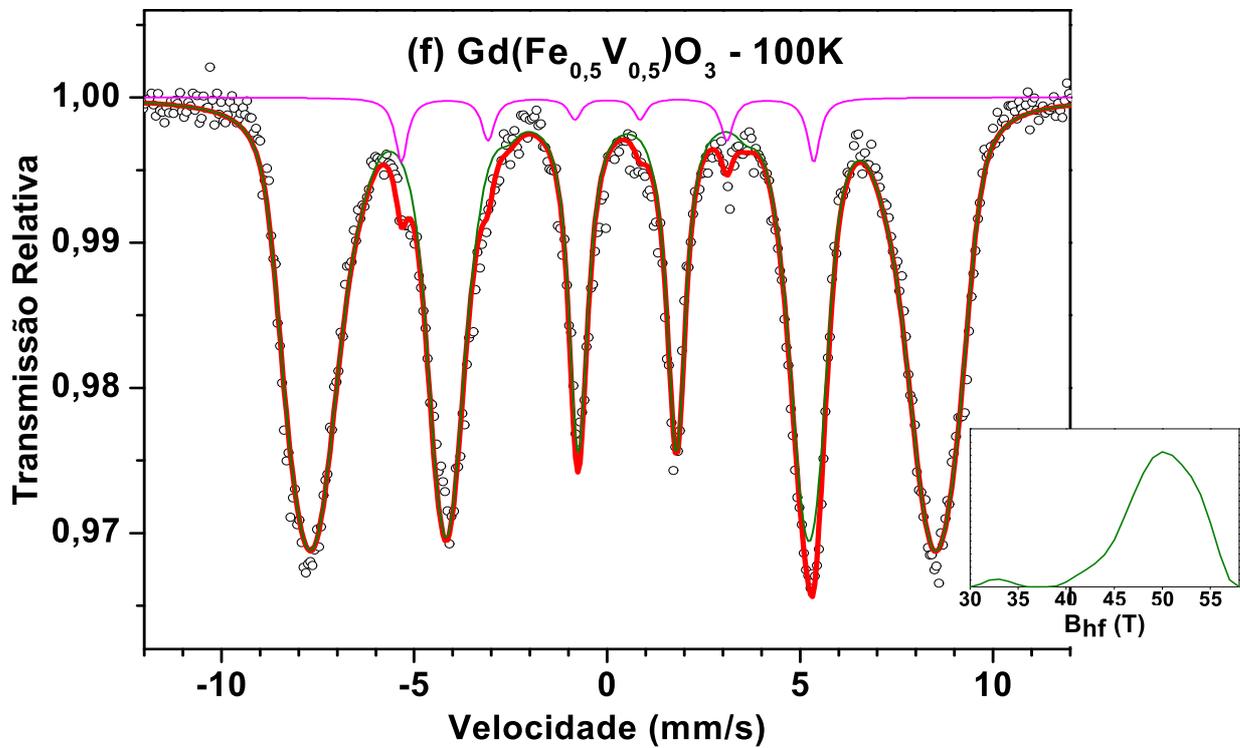
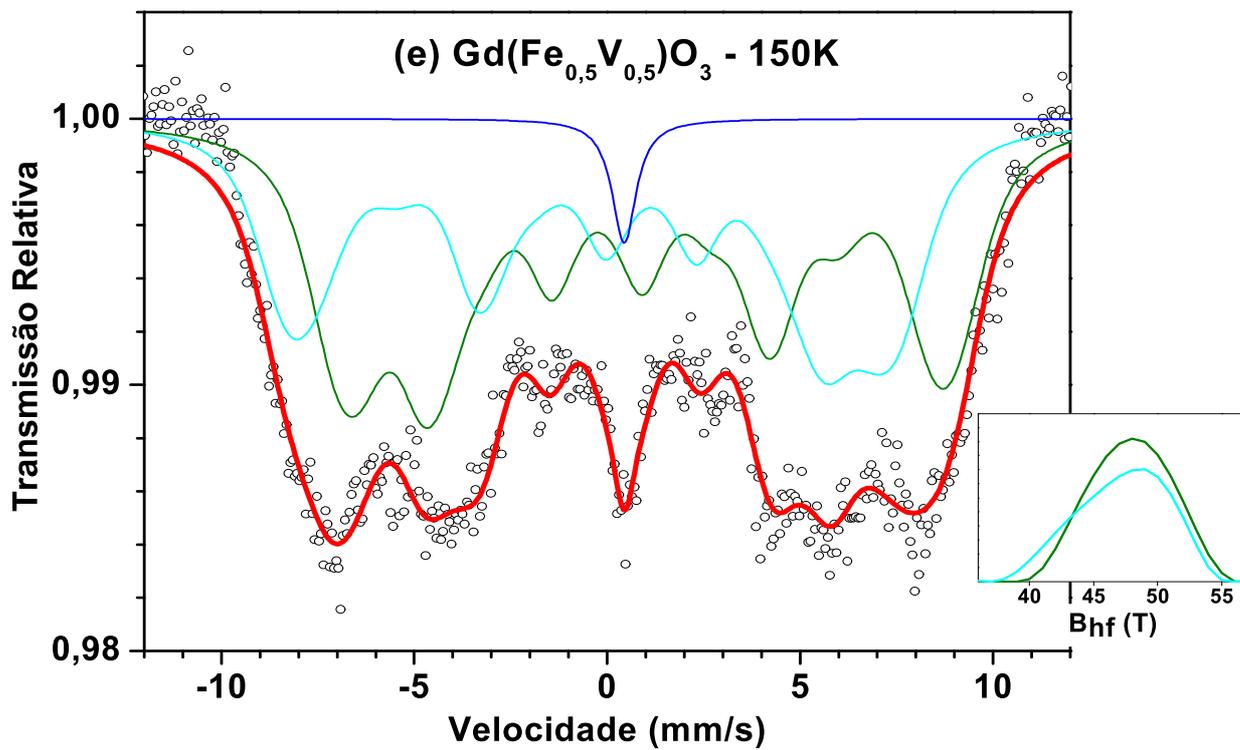


Figura 4.37 – continuação.

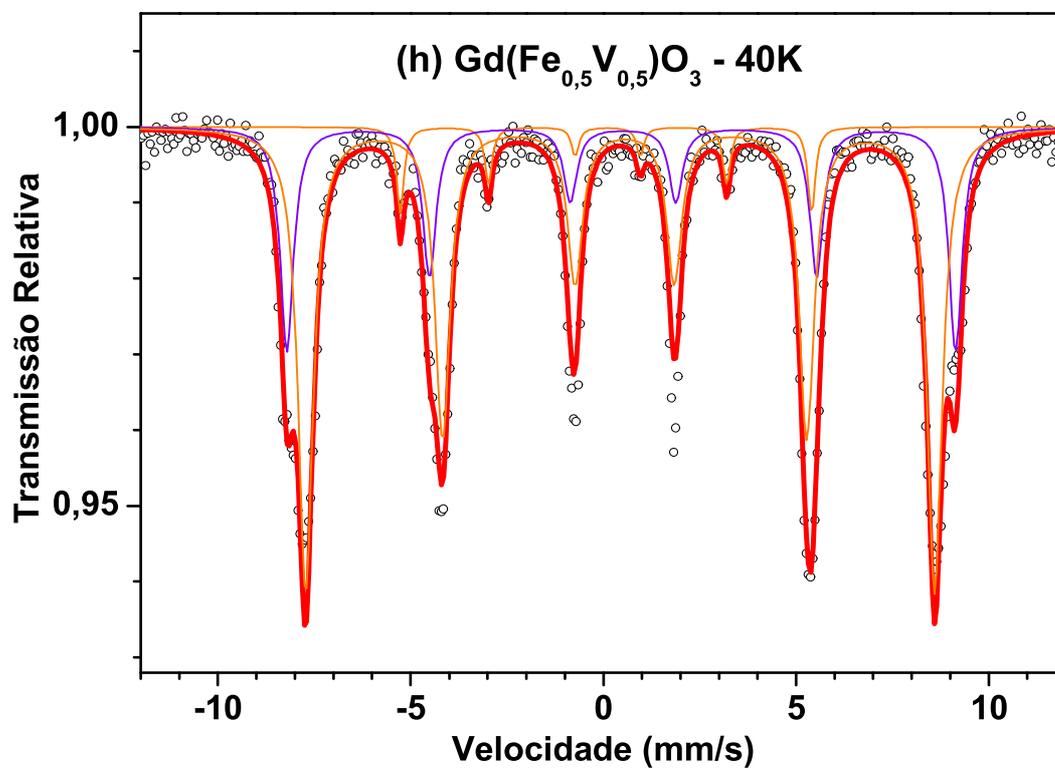
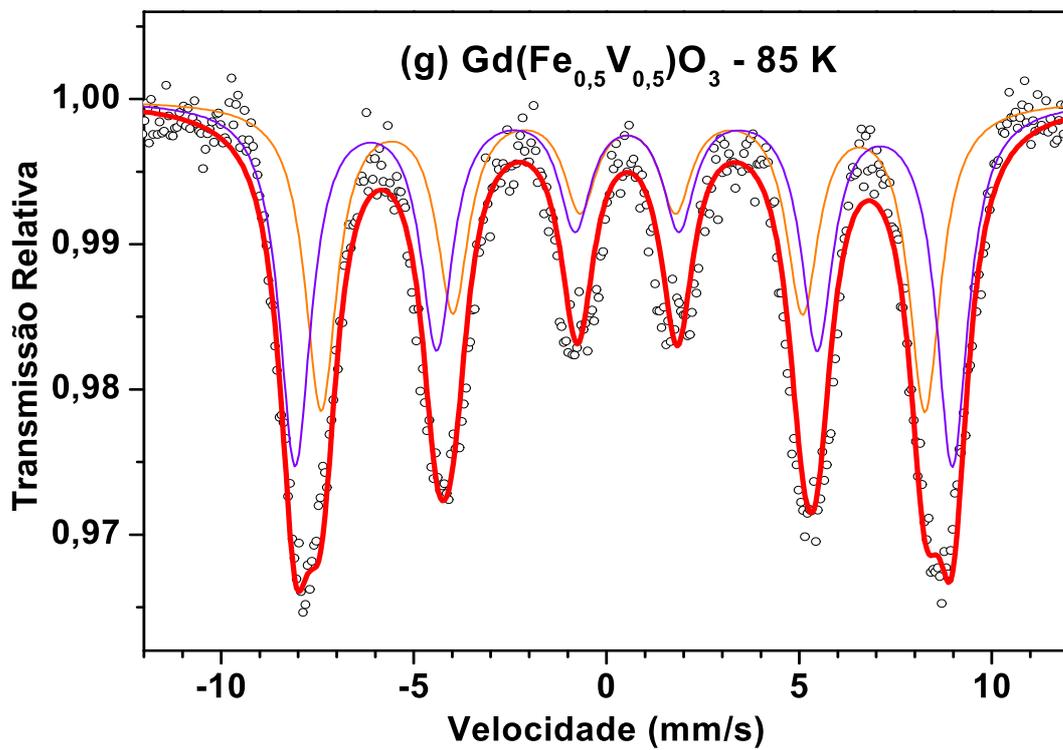
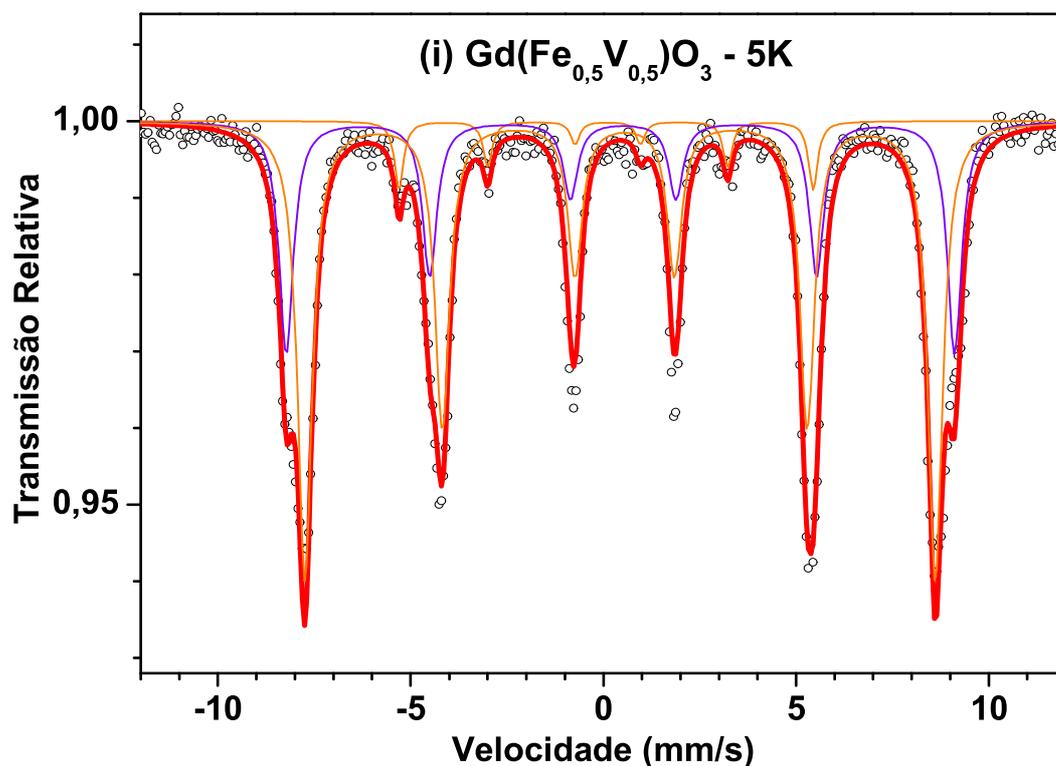


Figura 4.37 – continuação.



A amostra medida a 473 K apresenta, basicamente, uma contribuição majoritária paramagnética e uma pequena fração magnética que pode, em princípio, ser atribuída aos maiores e mais ricos em ferro monodomínios de perovskita ou ao próprio ferro metálico residual. Comprova-se, então, que este sistema transita magnéticamente quando a temperatura aumenta, passando por sobre a temperatura ambiente. Em outras palavras, a ordem magnética é destruída 150 graus abaixo do ponto Néel da ortoferrita GdFeO_3 .

A medida realizada a 250 K, praticamente não oferece diferença relativamente àquela tomada a 300 K (esta já apresentada anteriormente), ou seja, apresentou uma fração paramagnética majoritária e ainda bem definida, além das três componentes magnéticas (i.e., uma distribuição e dois sextetos discretos) anteriormente determinadas.

Em 200 K e 150 K, os ajustes só foram possíveis com uma ou duas distribuições de campo magnético hiperfino, respectivamente, além de uma contribuição paramagnética cuja área relativa diminuiu com a redução da temperatura. Nesta faixa de temperaturas o sistema pode estar passando por

uma outra transição de ordem magnética e/ou estrutural, como já verificado na respectiva curva do inverso da suscetibilidade (Fig. 4.15b).

Abaixo de 100 K os espectros apresentam – como no caso do ortoferrivanadato de gadolínio com $X = 0.75$ - dois sextetos atribuídos à perovskita e (eventualmente) um sexteto devido à fase α -Fe. Apesar, de um eventual afastamento da estequiometria nominal deste ortoferrivanadato, é pertinente verificar que a relação entre as áreas dos dois sextetos estão sempre em ~ 1 (sexteto 1) : 2 (sexteto 2).

Tabela 4.7 – Parâmetros Hiperfinos e áreas espectrais da amostra $Gd(Fe_{0,5}V_{0,5})O_3$.

Temperatura (K)		IS (mm/s)	QS (mm/s)	B_{hf} (T)	Γ (mm/s)	Area (%)
473	dubleto (Fe^{3+})	0,17	0,22	-----	0,37	85,2
	dist. B_{hf}	0,22	-0,48	37,5	0,27*	14,8
300	dubleto (Fe^{3+})	0,38	0,26	-----	0,27	37,1
	dist. B_{hf}	0,35	-0,07	34,5	0,27*	41,8
	sexteto	0,36	0,05	51,1	0,38	15,6
	α -Fe	0,00*	0,00*	33,0*	0,35*	5,5
250	dubleto (Fe^{3+})	0,37	0,26	-----	0,47	41,2
	dist. B_{hf}	0,37	-0,13	34,6	0,27*	36,1
	sexteto	0,36	0,07	49,9	0,52	16,9
	α -Fe	0,00*	0,00*	33,0*	0,35*	5,8
200	dubleto (Fe^{3+})	0,44	0,44	-----	0,75	10,2
	dist. B_{hf}	0,40	-0,06	39,7	0,50*	89,8
150	dubleto (Fe^{3+})	0,44	0,00	-----	0,76	2,1
	dist. B_{hf}	0,37	1,25	44,9	1,50*	54,3
	dist. B_{hf}	0,38	-1,52	45,3	1,50*	43,6
100	dist. B_{hf}	0,47	-0,11	49,5	0,50*	95,7
	α -Fe	0,00*	0,00*	33,1	0,40*	4,3

Tabela 4.7 – continuação.

85	sexteto 1	0,49*	-0,08	52,8	1,00	54,0
	sexteto 2	0,49*	-0,12	48,6	1,00	46,0
40	sexteto 1	0,49	-0,05	53,8	0,42	28,0
	sexteto 2	0,49	-0,12	50,6	0,48	66,0
	α -Fe	0,09	-0,04	33,1	0,27	6,0
5	sexteto 1	0,48	-0,07	53,8	0,45	31,2
	sexteto 2	0,49	-0,12	50,7	0,46	63,0
	α -Fe	0,09	-0,04	33,3	0,28	5,8

IS relativo ao α -Fe / *parâmetro fixado no ajuste



A figura 4.38 mostra o espectro Mössbauer no ^{57}Fe para o ortoferrivanadato $\text{Gd}(\text{Fe}_{0,25}\text{V}_{0,75})\text{O}_3$, obtido em temperatura ambiente. Os parâmetros hiperfinos para este ajuste estão listados na tabela 4.8.

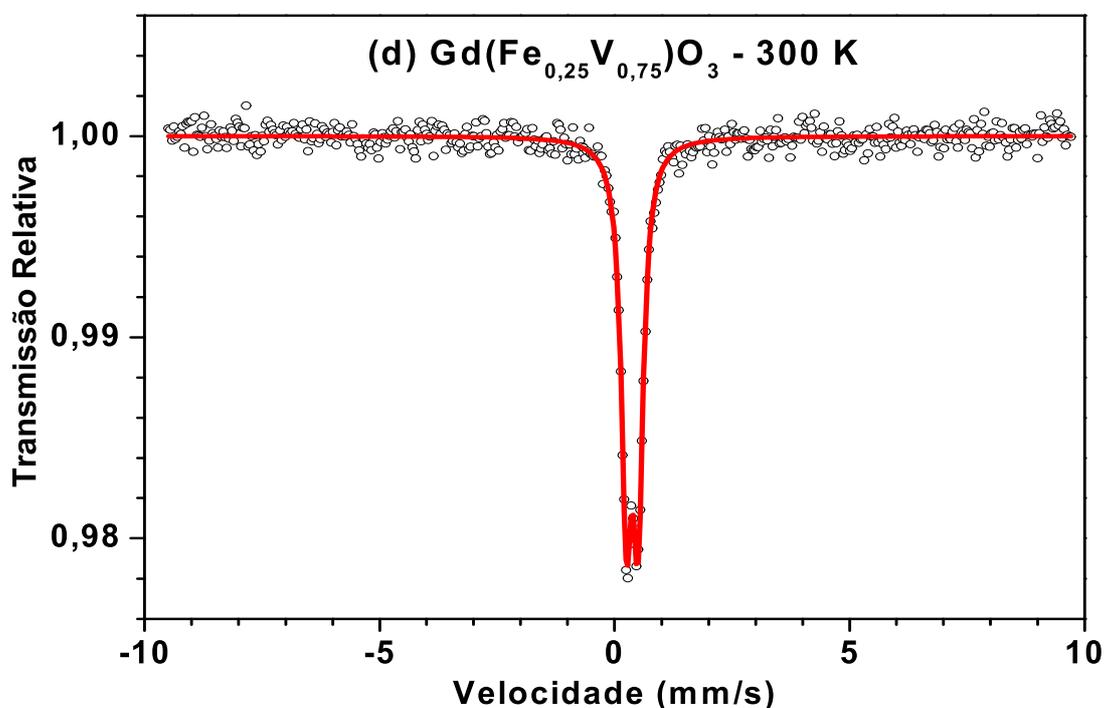


Figura 4.38 – Espectro Mössbauer da amostra $\text{Gd}(\text{Fe}_{0,25}\text{V}_{0,75})\text{O}_3$, obtido em temperatura ambiente.

Tabela 4.8 – Parâmetros hiperfinos e áreas espectrais das amostras $Gd(Fe_{0,25}V_{0,75})O_3$.

Temperatura		IS (mm/s)	QS (mm/s)	B_{hf} (T)	Γ (mm/s)	Area (%)
300 K	dubleto (Fe^{3+})	0,38	0,25	-----	0,27	100

IS relativo ao α -Fe / *parâmetro fixado no ajuste

Quando se diminui a concentração de ferro para $x = 0,25$, discerne-se um único sítio, de uma fase paramagnética, na forma de um dubleto na parte central do espectro. Este padrão assemelha-se bastante ao do obtido a 473 K para o ortoferrivanadato $Gd(Fe_{0,5}V_{0,5})O_3$, comprovando que uma redução no teor de ferro equivale a aumentar a temperatura da medida. Isto pode ser atribuído ao maior momento magnético do ferro, relativamente ao do vanádio; e um menor (maior) teor de ferro resulta numa interação de troca menos (mais) robusta. Dito de outra forma, uma cooperação magnética pode ser reduzida aumentando-se a temperatura.

A evolução das áreas subespectrais do dubleto presente nos espectros das amostras $Gd(Fe_{0,75}V_{0,25})O_3$ e $Gd(Fe_{0,5}V_{0,5})O_3$ em função da temperatura confirma quantitativamente a observação acima, como mostrado no gráfico da figura 4.39.

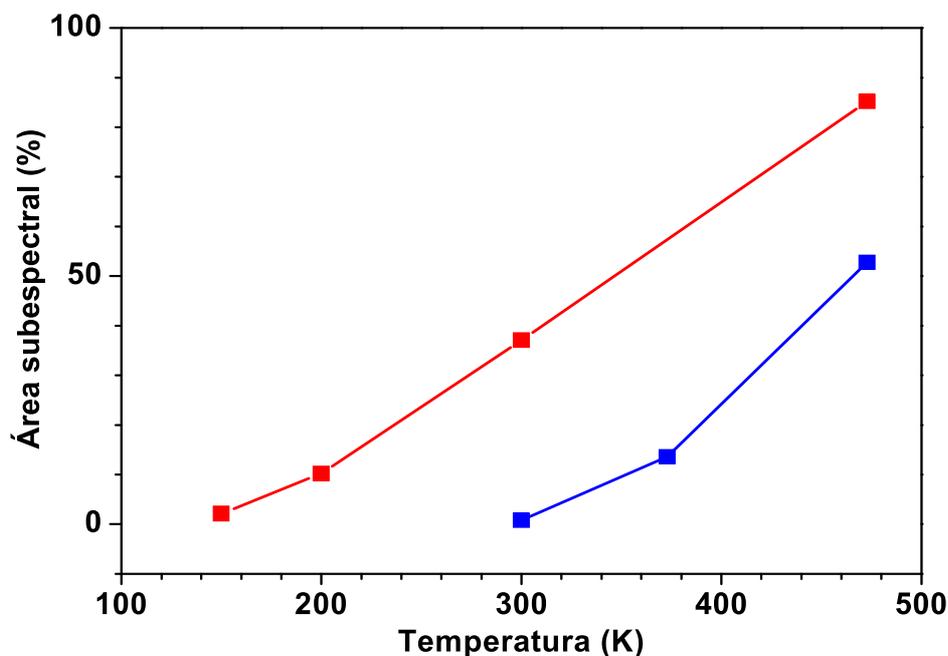


Figura 4.39 – Área subespectral da fração paramagnética (dubleto) em função da temperatura, para as amostras $Gd(Fe_{0,75}V_{0,25})O_3$ (azul) e $Gd(Fe_{0,5}V_{0,5})O_3$ (vermelho).

Como anunciado na Introdução, também foram feitas medidas de espectroscopia Mössbauer utilizando a sonda ^{155}Gd na ortoferrita, no ortovanadato e no ortoferrivanadato de gadolínio, cujos espectros são mostrados na figura 4.40.

Com base nos resultados anteriores, de difração de raios X e espectroscopia Mössbauer no ^{57}Fe , estes espectros foram ajustados considerando-se apenas um sítio cristalográfico. Não se verifica nenhuma evidência de desdobramento magnético nos níveis energéticos nucleares do gadolínio presente na ortoferrita. No entanto, é evidente que a interação magnética já está presente para o ortoferrivanadato, na forma de um alargamento das linhas (Obs. no ajuste deste espectro o B_{hf} não foi considerado variável de ajuste). A existência de um campo magnético hiperfino mensurável para este ortovanadato é consistente com a medida de magnetização em função da temperatura, $M(T)$, como reportada por R. M. Bozorth [24], que prevê uma transição para estes TR's em torno da temperatura de $\sim 4,5$ K.

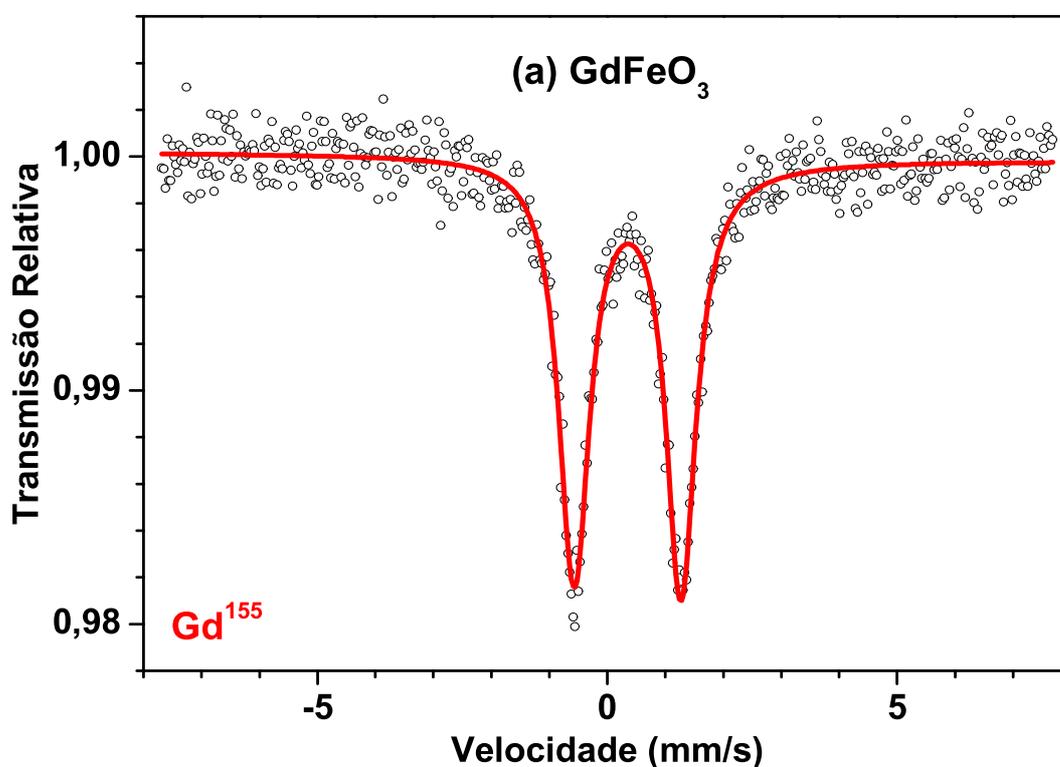
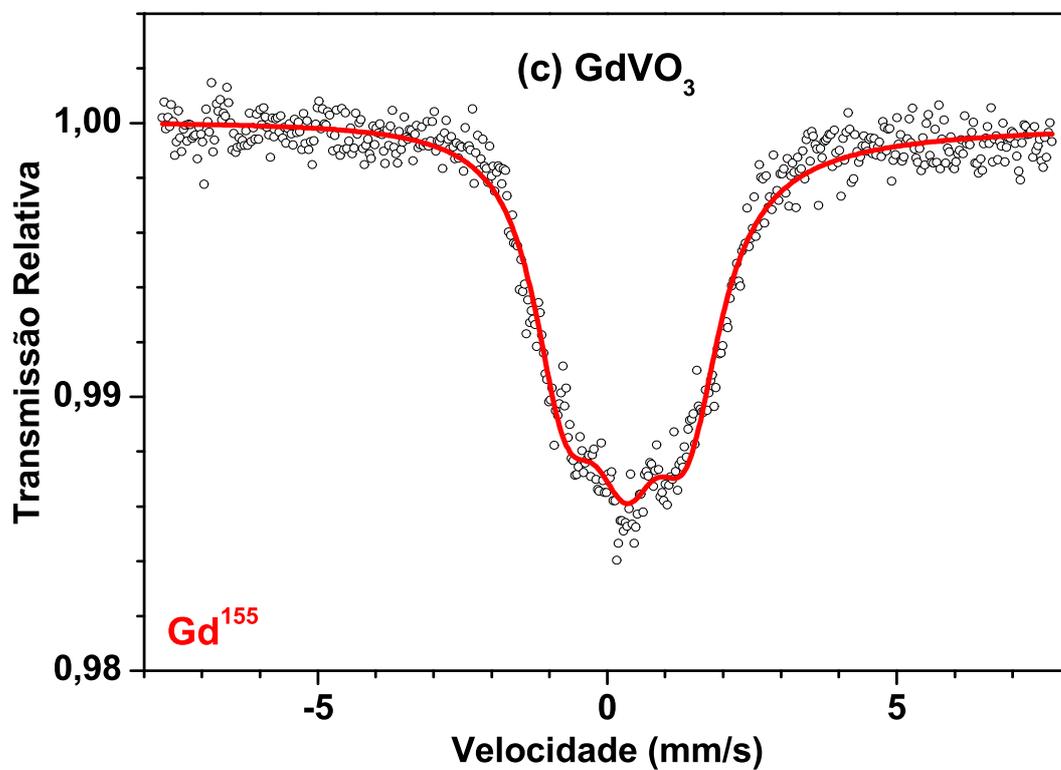
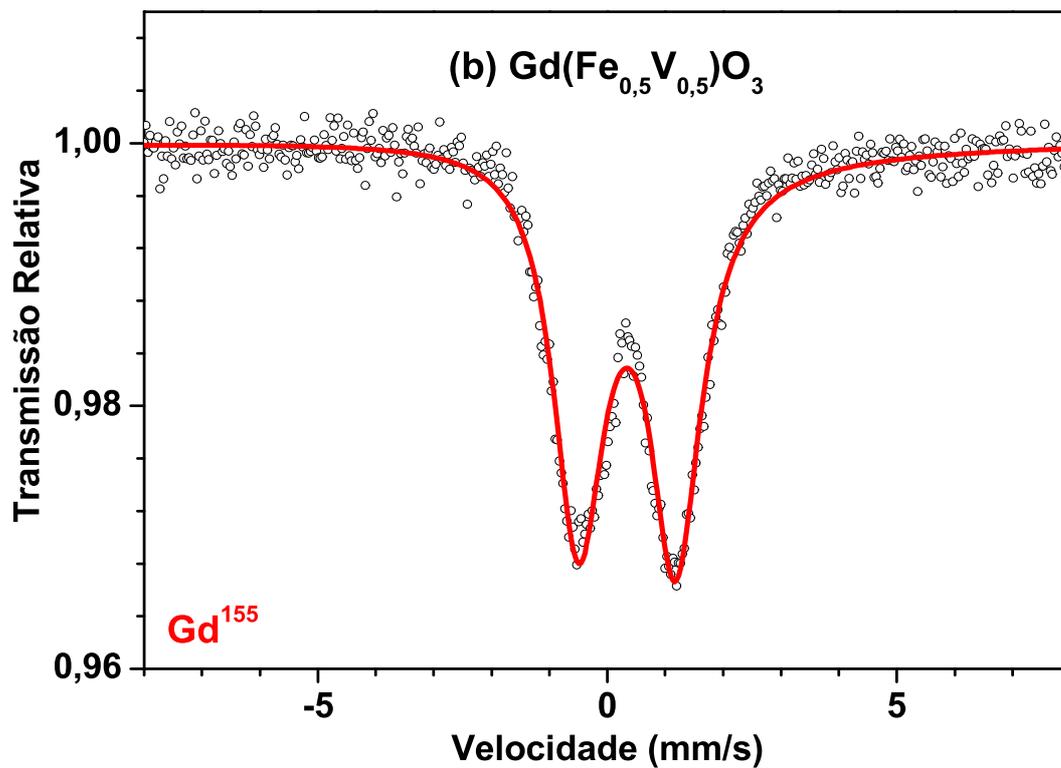


Figura 4.40 – Espectros Mössbauer do ^{155}Gd para as amostras GdFeO_3 (a), $\text{Gd}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3$ (b) e GdVO_3 (c), medidos a 5 K.

Figura 4.40 – continuação.



Os parâmetros hiperfinos relativos a estes espectros estão dispostos na tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Parâmetros hiperfinos do ^{155}Gd para as perovskitas de gadolínio.

Amostra	IS (mm/s)	QS (mm/s)	B_{hf} (T)	Γ (mm/s)	η
GdFeO₃	0,34	1,87	-----	0,61	0,50*
Gd(Fe_{0.5}V_{0.5})O₃	0,32	1,70	-----	1,05	0,50*
GdVO₃	0,31	0,00*	39,1	1,30	0,50*

*parâmetro fixado no ajuste

4.7 SISTEMA $\text{La}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3$

Na figura 4.41 são apresentados os espectros Mössbauer (Fe^{57}) do ortoferrivanadato $\text{La}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3$, obtidos entre as temperaturas de 300 K e 5 K. Na tabela 4.10, estão dispostos os parâmetros hiperfinos obtidos com os ajustes.

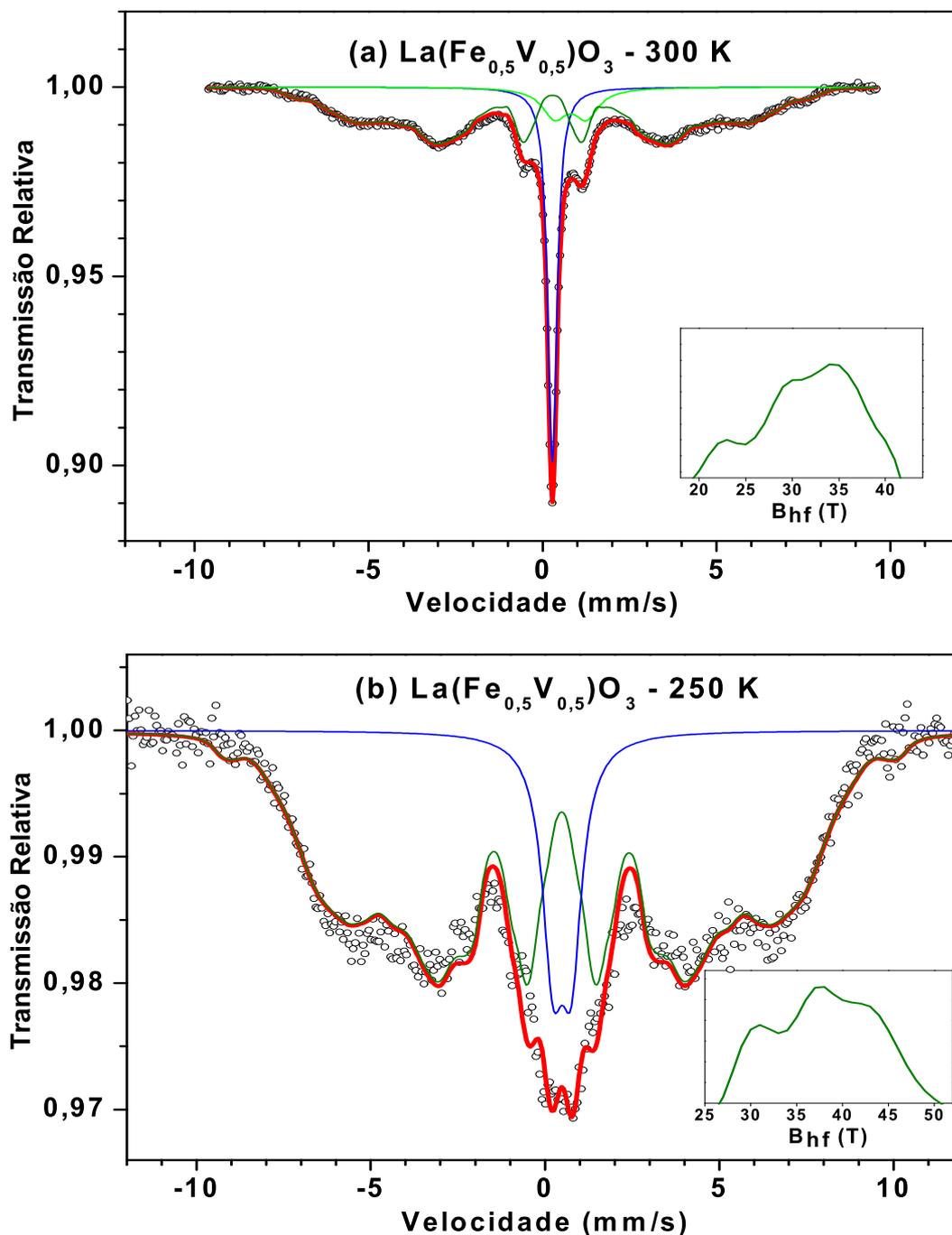


Figura 4.41 – Espectros Mössbauer da amostra $\text{La}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3$, obtidos em diferentes temperaturas: 300 K (a), 250 K (b), 200 K (c), 150 K (d), 100 K (e), 85 K (f), 40 K (g) e 5 K (h).

— duplete 1, — duplete 2, — distr. B_{hf} , — distr. B_{hf} , — sexteto, — sexteto

Figura 4.41 – continuação.

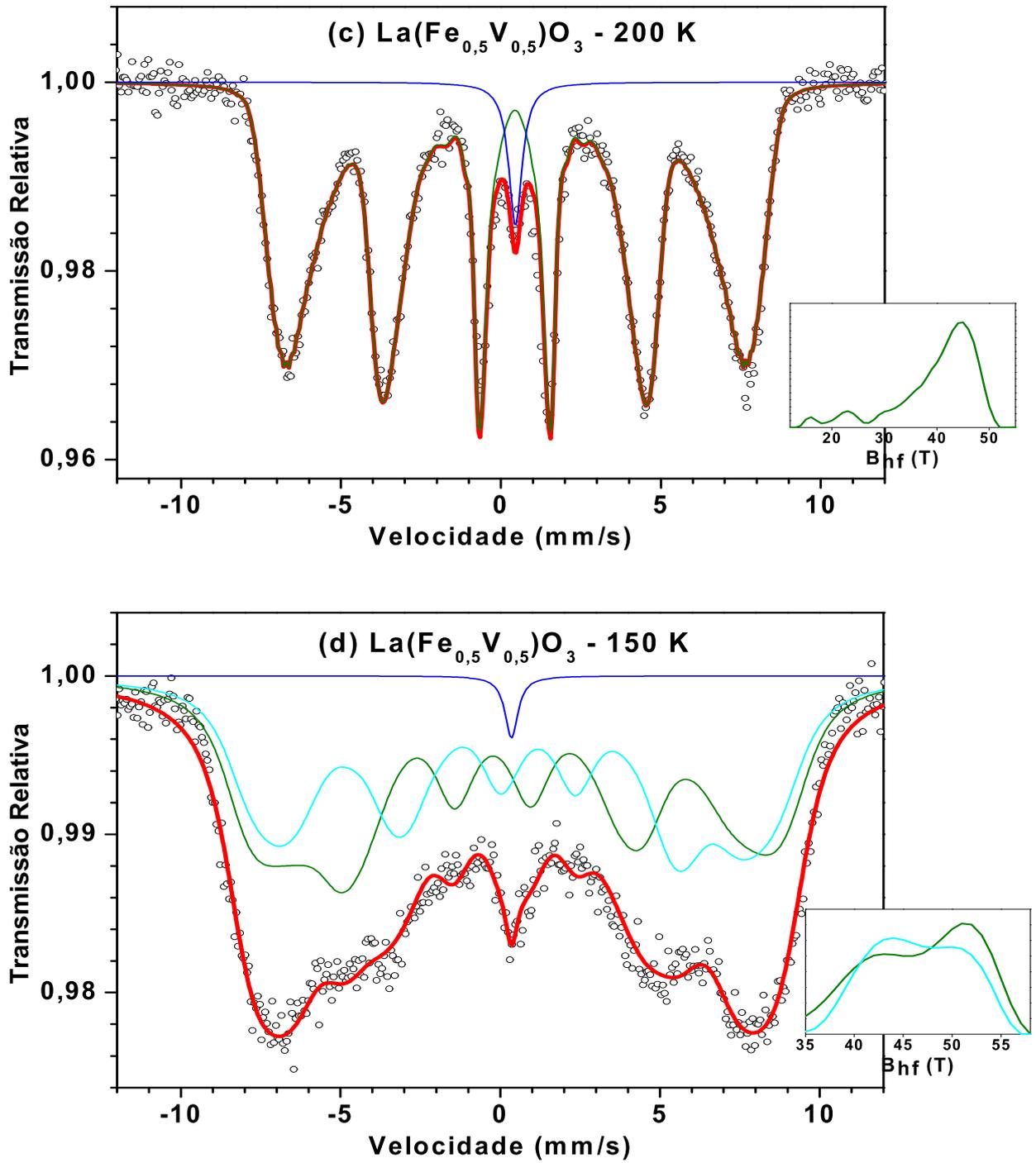


Figura 4.41 – continuação.

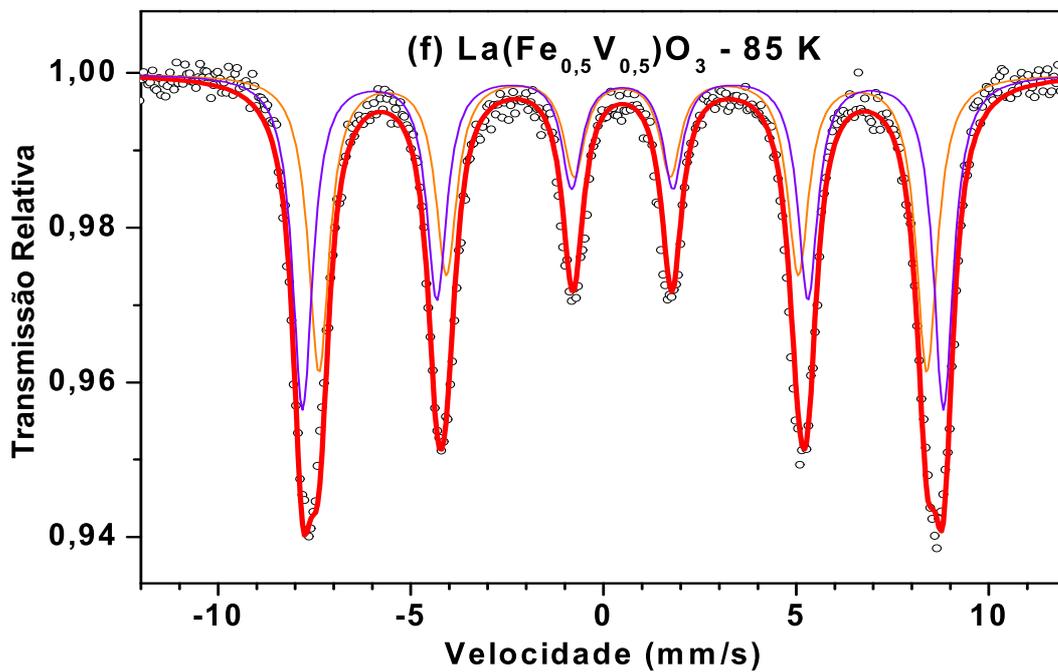
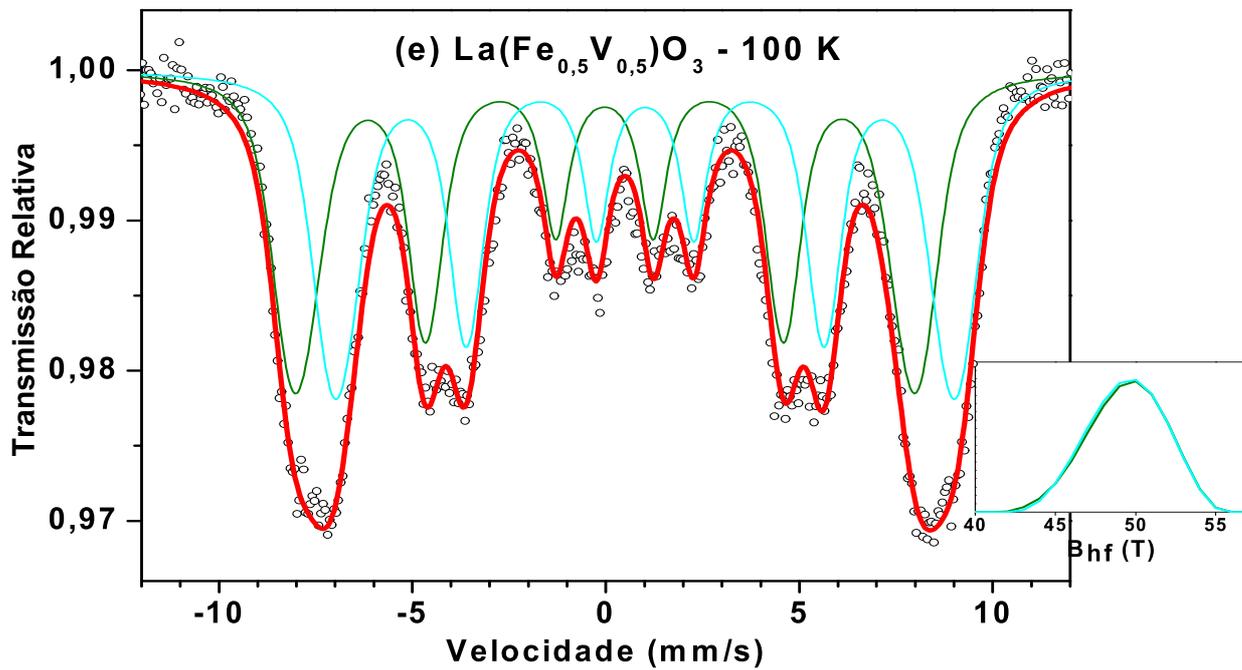


Figura 4.41 – continuação.

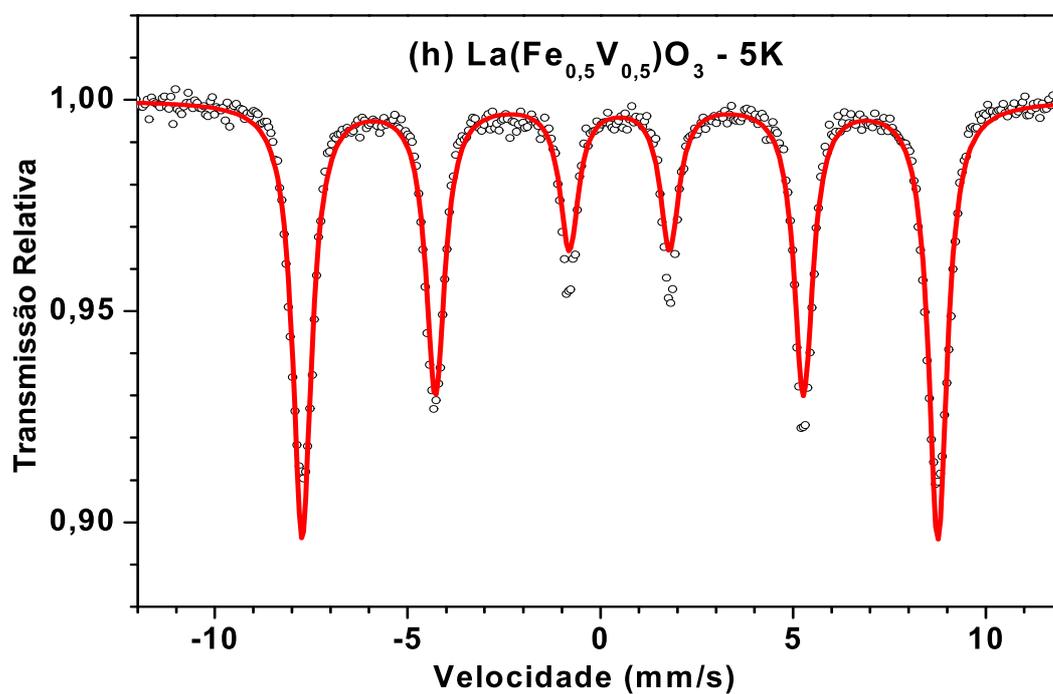
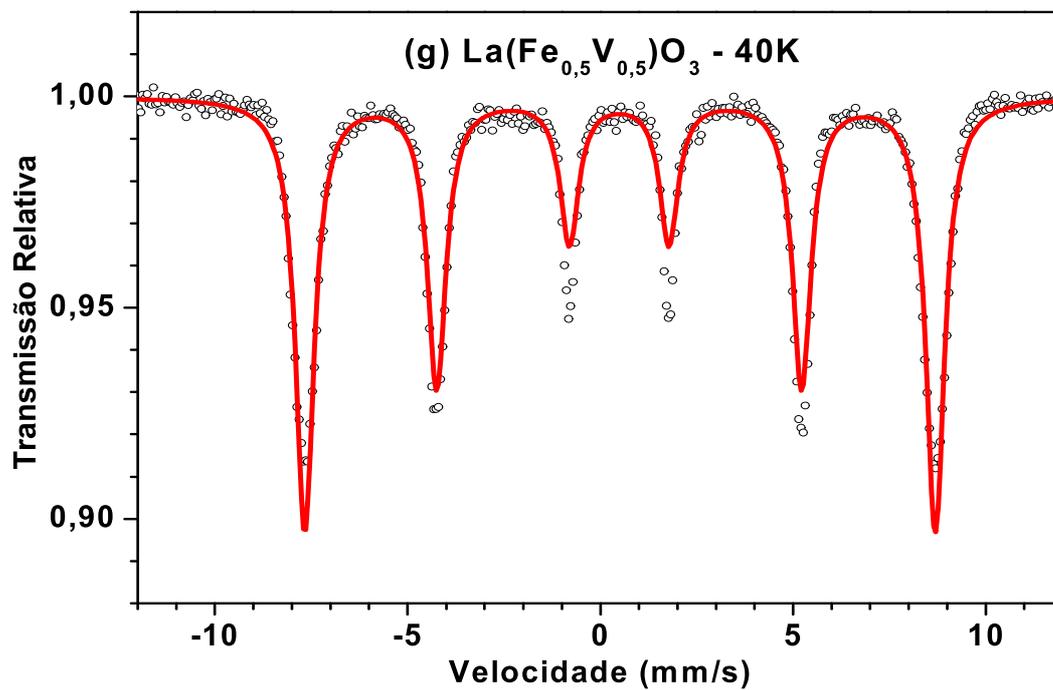


Tabela 4.10 – Parâmetros hiperfinos e áreas espectrais do $\text{La}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3$, para diferentes temperaturas.

Temperatura (K)		IS (mm/s)	QS (mm/s)	B_{hf} (T)	Γ (mm/s)	Area (%)
300	dubleto 1 (Fe^{3+})	0,39	0,09	-----	0,28	23,7
	dubleto 2 (Fe^{2+})	0,91	0,93	-----	0,88	10,1
	dist. B_{hf}	0,39	0,00	31,1	0,27*	66,2
250	dubleto 1 (Fe^{3+})	0,49	0,53	-----	0,73	13,2
	dist. B_{hf}	0,47	-0,01	35,5	0,50*	86,8
200	dubleto 1 (Fe^{3+})	0,45	0,00*	-----	0,50*	4,1
	dist. B_{hf}	0,45	0,03	39,6	0,27*	95,9
150	dubleto 1 (Fe^{3+})	0,35	0,00*	-----	0,49	0,8
	dist. B_{hf}	0,13	0,74	46,3	1,50*	52,5
	dist. B_{hf}	0,83	-0,73	45,5	1,50*	46,7
100	dist. B_{hf}	0,53	0,01	49,4	0,80*	55,7
	dist. B_{hf}	0,51	0,00	45,4	0,80*	44,3
85	sexteto	0,49	0,02	51,6	0,63	51,6
	sexteto	0,49*	0,02	48,9	0,66	48,4
40	sexteto	0,50	0,02	50,7	0,58	100
5	sexteto	0,50	0,02	51,1	0,59	100

IS relativo ao α -Fe / *parâmetro fixado no ajuste

Novamente, como no caso do ortoferrivanadato com gadolínio, verifica-se que com a redução da temperatura ocorre um desdobramento magnético, mas agora em torno de 250 K. Uma transição magnética, também nesta faixa de temperatura, pode ser verificada nas curvas de magnetização deste sistema (Fig. 4.23).

A partir de 100 K aparecem (novamente) dois sítios magnéticos e, na medida em que a temperatura diminui ainda mais, i.e., abaixo de 40 K, apenas um sexteto passa a existir. É interessante observar nos espectros ajustados que,

abaixo de 85 K, uma componente Fe^{2+} “puro” torna-se claramente dispensável para um ajuste de qualidade. Tentativas de impor uma segunda componente (Fe^{2+}), com área relativa de ~10%, não tiveram sucesso. Assim, considerando a efetiva presença do cátion ferroso em temperaturas próximas da ambiente, seu desaparecimento em baixas temperaturas pode ser plausivelmente atribuído a alguma transição estrutural que reduz a valência do vanádio ou o número de vacâncias na rede.

A existência em baixas temperaturas de apenas um sexteto para o $\text{La}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3$ faz dele um sistema diferente do $\text{Gd}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3$. Isto pode ser parcialmente explicado através do “diagrama de fases” para os ordenamentos orbitais e de spin em ortovanadatos (Fig. 2.28), como estabelecido por Sage e colaboradores [14]. Pelo diagrama, verifica-se que o GdVO_3 transita estruturalmente de $Pbnm \rightarrow P2_1/b11$ (e orbitalmente, de desordenado para ordenado tipo-G), ao reduzir-se a temperatura até aproximadamente 200 K. Abaixo desta temperatura, até ~120 K, o composto permanece paramagnético. Por abaixo de 120 K, o sistema primeiramente ordena-se magneticamente para, a seguir (i.e., ~110 K), apresentar outra transição orbital, quando passam a co-existir os ordenamentos tipo-G e tipo-C.

Parte deste comportamento parece ser transmitido aos ortoferrivanadatos de gadolínio, pois os dois sextetos revelados em 5 K, plausivelmente, são respectivos a dois sítios - magneticamente diferentes - oriundos, cada um, de um tipo de ordenamento orbital. Certamente, que os orbitais do Fe^{3+} (cátion e_g^2) estão ocupados com configuração diferente, quando comparado ao V^{3+} (cátion t_{2g}^2). Desta forma, o ordenamento orbital para o ferro, se existir, teoricamente pode também orientar os orbitais do nível e_g , implicando em que os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} originem sextetos diferentes.

Fisicamente, isto se deve ao fato de que a contribuição eletrônica que define a direção do eixo Z principal do gradiente de campo elétrico (G.C.E.) é diferente para cada orbital. Embora a contribuição da rede para o G.C.E. no sítio do ferro seja a mesma para qualquer orientação orbital, considerando os íons vizinhos como cargas puntiformes, as componentes absolutas do tensor em questão resultam desiguais. Além disto, a valer aproximadamente a descrição usualmente feita para o vanádio, a orientação da magnetização –

respectivamente aos eixos cristalográficos - e, conseqüentemente, a direção do campo magnético hiperfino, é diferente do ordenamento tipo-G para o tipo-C. Assim, os dois sextetos se explicam – além de uma improvável diferença pura e simples no valor do momento magnético do íon férrico existente em cada ordenamento orbital – pela variação no ângulo θ , entre a direção do eixo Z principal do G.C.E. e a direção do campo magnético hiperfino.

Portanto, analisando os espectros Mössbauer obtidos em baixas temperaturas, percebe-se que a presença do ferro inibe, mas não suprime este comportamento na perovskita $Gd(Fe_xV_{1-x})O_3$, ao menos para $X \leq 0,75$ (obs. de acordo com a literatura, a ortoferrita $GdFeO_3$ não apresenta ordenamento orbital). De qualquer forma, é evidente que quanto maior o conteúdo relativo de ferro, menor a faixa de temperatura onde co-existem dois ordenamentos orbitais – que podem ser bem mais complexos (i.e., envolvendo níveis t_{2g} e e_g) do que os apresentados pelo ortovanadato, como se verifica pelo comportamento da amostra $Gd(Fe_{0,75}V_{0,25})O_3$, que só revela dois sextetos a 5 K. Além disto, para as diferentes concentrações estudadas, é muito provável que as temperaturas críticas de transição de ordem magnética também sejam diferentes das do ortovanadato, como se depreende exemplarmente, comparando as curvas de magnetização do $GdVO_3$ e do $Gd(Fe_{0,5}V_{0,5})O_3$ (Fig. 4.15).

Por outro lado, quando olhamos para o ortoferrivanadato de lantânio, verifica-se que na temperatura de 5 K apenas um sexteto compõe o espectro Mössbauer. Em princípio, isto é consistente com o apresentado no diagrama de Sage e colaboradores, o qual indica a existência de um só ordenamento orbital, nesta faixa de temperatura. Na verdade, para o ortovanadato de lantânio prevê-se apenas uma temperatura de transição, onde coincidem duas transições, a orbital e a magnética (i.e., ~ 150 K) (Fig. 2.28). Abaixo desta temperatura, somente o ordenamento orbital tipo-G é esperado. No entanto, ocorre para o composto $La(Fe_{0,5}V_{0,5})O_3$ que, abaixo de 150 K e acima de 40 K, dois sextetos compõem os espectros obtidos. Assim, observa-se mais uma vez que a presença do ferro na rede altera o diagrama de fases proposto para os ortovanadatos, ao menos para uma faixa “intermediária” de temperaturas.

5 CONCLUSÕES

1. Perovskitas do tipo $TR(Fe_xV_{1-x})O_3$ - com TR = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Y – denominadas de ortoferrivanadatos, foram sintetizadas por fusão em forno a arco, monofásicas ou com níveis mínimos de fases secundárias;
2. Em temperatura ambiente os ortoferrivanadatos têm estrutura de perovskita simples, isto é, apresentam simetria ortorrômbica e grupo espacial $Pbnm$, na qual o ferro e o vanádio, ambos trivalentes, ocupam o mesmo sítio cristalográfico;
3. Ferro e vanádio distribuem-se aleatoriamente na sub-rede do MT, variando a concentração relativa em nanoescala;
4. Os parâmetros de rede \underline{a} e \underline{c} , bem como o volume da célula unitária dos ortoferrivanadatos $TR(Fe_{0,50}V_{0,50})O_3$, aumentam linearmente com o raio iônico do TR; \underline{b} permanece relativamente constante;
5. O comportamento magnético destes sistemas revela-se extremamente complexo, apesar da similaridade entre as curvas $M(T)$ de alguns ortoferrivanadatos e os respectivos ortovanadatos;
6. A introdução do ferro (*vanádio*) na estrutura do ortovanadato (*ortoferrita*), em geral, eleva (*reduz*) a temperatura de Néel da sub-rede do metal de transição para próximo e abaixo da temperatura ambiente, havendo grande distribuição na temperatura de transição, o que é atribuído à variação da intensidade da interação de troca “intra” sub-rede de transição;

7. A co-existência de ferro e vanádio na perovskita altera as temperaturas de transição de ordenamento orbital, relativamente às determinadas para certos ortovanadatos, mas não elimina o fenómeno em si;
8. As propriedades hiperfinas determinadas indicam a presença majoritária do cátion férrico, embora o íon ferroso ocorra em alguns ortoferrivanadatos; esta presença (i.e., do Fe^{2+}) é atribuída a vacâncias de oxigênio na rede;
9. O efeito do aumento da concentração de ferro (às expensas do vanádio) no padrão hiperfino da perovskita é o mesmo de reduzir a temperatura de uma perovskita mais rica em vanádio.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao and S-W. Cheong. **Low Temperature Magnetoresistance and the Magnetic Phase Diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$** . Physical Review Letters. 75 (1995) 3336-3339.
- [2] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh and L. H. Chen. **Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films**. Science. 264, 5157 (1994) 413-415.
- [3] J. Androulakis, N. Katsarakis and J. Giapintyakis. **Realization of La_2MnVO_6 : search for half-metallic antiferromagnetism?** Solid State Communications. 124 (2002) 77-81.
- [4] M. H. Sage, G. R. Blake, and T. T. M. Palstra. **Insulator-to-metal transition in $(\text{R}, \text{Ca})\text{VO}_3$** . Physical Review B. 77 (2008) 155121 1-8.
- [5] R. L. White. **Rare-Earth Compounds**. Journal of Applied Physics. 40, 3 (1969) 1061-1069.
- [6] V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, A. V. Kovalevsky, A. P. Viskup, E. N. Naumovich and P. F. Kerko. **Perovskite-type oxides for high-temperature oxygen separation membranes**. Journal of Membrane Science. 163, 2 (1999) 307-317.
- [7] D. Kuščer, M. Hrovat, J. Holc, S. Bernik and D. Kolar. **Some characteristics of Al_2O_3 - and CaO -modified LaFeO_3 -based cathode materials for solid oxide fuel cells**. Journal of Power Sources. 61, 1-2 (1996) 161-165.
- [8] Shiaw-Tzong Shen and Hung-Shan Weng. **Comparative Study of Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Carbon Monoxide over the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{BO}_3$ ($\text{B} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$)**. Catalysts Industrial & Engineering Chemistry Research. 37 (1998) 2654-2661.
- [9] E. Traversa, S. Matsushima, G. Okada, Y. Sadaoka, Y. Sakai and K. Watanabe. **NO_2 sensitive LaFeO_3 thin films prepared by r.f. sputtering**. Sensors and Actuators B: Chemical. 25, 1-3 (1995) 661-664.
- [10] M. Mitsuoka, A. Otofujii and T. Arakawa. **Sensing properties of $\text{LnMO}_3/\text{SnO}_2$ ($\text{Ln} = \text{rare earth}, \text{M} = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}$) having a heterojunction**. Sensors and Actuators B: Chemical. 9, 3 (1992) 205-207.

- [11] M. C. Carotta, M. A. Butturi, G. Martinelli, Y. Sadaoka, P. Nunziante and E. Traversa. **Microstructural evolution of nanosized LaFeO₃ powders from the thermal decomposition of a cyano-complex for thick film gas sensors.** Sensors and Actuators B: Chemical. 44, 1-3 (1997) 590-594.
- [12] D. S. Schmool, N. Keller, M. Guyot, R. Krishnan, and M. Tessier. **Magnetic and magneto-optic properties of orthoferrite thin films grown by pulsed-laser deposition.** Journal of Applied Physics. 86, 10 (1999) 5712-5717.
- [13] H. Sakakima, M. Satomi, E. Hirota and H. Adachi. **Spin-valves Using Perovskite Antiferromagnets as the Pinning Layers.** IEEE Transactions on Magnetics. 35, 5 (1999) 2958-2960.
- [14] M. H. Sage, G. R. Blake, C. Marquina and T. T. M. Palstra. **Competing orbital ordering in RVO₃ compounds: High-resolution x-ray diffraction and thermal expansion.** Physical Review B. 76 (2007) 195102 1 - 9.
- [15] S. Miyasaka, Y. Okimoto, M. Iwama and Y. Tokura. **Spin-orbital phase diagram of perovskite-type RVO₃ (R = rare-earth ion or Y).** Physical Review B. 68 (2003) 100406 1 - 4.
- [16] T. Shin-ike, Takaaki Sakai, Tetsuo Sakai, G. Adachi and J. Shiokawa. **Studies on the solid solutions, LnV_{1-x}M_xO₃ (Ln: La, Gd or Y, M: Cr or Fe).** Materials Research Bulletin. 13 (1978) 1105-1110.
- [17] H. Tanaka and M. Misono. **Advances in designing perovskite catalysts.** Solid State and Materials Science. 5 (2001) 381-387.
- [18] H. D. Megaw. **Crystal Structure of Double Oxides of the Perovskite Type.** The Proceedings of the Physical Society. 58 (1946) 133-152.
- [19] J. B. Goodenough. **Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites.** Reports on Progress in Physics. 67 (2004) 1915-1993.
- [20] M. Eibschütz. **Lattice Constants of Orthoferrites.** Acta Crystallographica. 19 (1965) 337-339.
- [21] A. Berenov, E Angeles, J. Rossiny, E. Raj, J. Kilner and A. Atkinson. **Structure and transport in rare-earth ferrates.** Solid State Ionics. 179 (2008) 1090-1093.
- [22] M. Eibschütz, S. Shtrikman and D. Treves. **Mössbauer Studies of Fe⁵⁷ in Orthoferrites.** Physical Review. 156 - 2 (1967) 552-577.

- [23] D. Treves. **Studies on Orthoferrites at the Weizmann Institute of Science.** Journal of Applied Physics. 36 - 3 (1965) 1033-1039.
- [24] R. M. Bozorth, H. J. Williams and D. E. Walsh. **Magnetic Properties of Some Orthoferrites and Cyanides at Low Temperatures.** Physical Review. 103 - 3 (1956) 572-578.
- [25] M. Sivakumar, A. Gedanken, D. Bhattacharya, I. Brukental, Y. Yeshurun, W. Zhong, Y. W. Du, I. Felner and I. Nowik. **Sonochemical Synthesis of Nanocrystalline Rare Earth Orthoferrites Using Fe(CO)₅ Precursor.** Chemistry of Materials. 16 (2004) 3623-3632.
- [26] M. Rajendran, A. K. Bhattacharya. **Nanocrystalline orthoferrite powders: Synthesis and magnetic properties.** Journal of the European Ceramic Society. 26 (2006) 3675-3679.
- [27] I. Nowik and H. J. Williams. **Magnetic Properties and Paramagnetic Relaxation of Dysprosium in DyFeO₃ Below the Curie Point.** Physics Letters. 20 - 2 (1966) 154-156.
- [28] M. Robbins, G. K. Wertheim, A. Menth and R. C. Sherwood. **Preparation and properties of polycrystalline cerium orthoferrite (CeFeO₃).** Journal of Physics and Chemistry of Solids. 30 (1969) 1823-1825.
- [29] M. Bhat, B. Kaur, R. Kumar, P. A. Joy, S. D. Kulkarni, K. K. Bamzai, P. N. Kotru and B. M. Wanklyn. **Swift heavy ion irradiation effects on structural and magnetic characteristics of RFeO₃ (R = Er, Ho and Y) crystals.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 243 (2006) 134-142.
- [30] M. J. Martínez-Lope, J. A. Alonso, M. Retuerto and M. T. Fernández-Díaz. **Evolution of the Crystal Structure of RVO₃ (R = La, Ce, Pr, Nd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y) Perovskites from Neutron Powder Diffraction Data.** Inorganic Chemistry. 47 - 7 (2008) 2634-2640.
- [31] T. Sakai, G. Adachi, J. Shiokawa and T. Shin-ike. **Magnetic properties of rare-earth vanadites LnVO₃.** Journal of Applied Physics. 48 - 1 (1977) 379-381.
- [32] L. D. Tung, M. R. Lees, G. Balakrishnan and D. McK. Paul. **Magnetization reversal in orthovanadate RVO₃ compounds (R = La, Nd, Sm, Gd, Er, and Y): Inhomogeneities caused by defects in the orbital sector of quasi-one-dimensional orbital systems.** Physical Review B. 75 (2007) 104404 1-10.

- [33] J. S. Zhou, J. B. Goodenough, J. Q. Yan, J.G. Cheng, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko and Y. Ren. **Orbital hybridization in RVO_3 perovskites: A high-pressure study**. Physical Review B. 80 (2009) 224422 1-8.
- [34] S. Miyasaka, T. Yasue, J. Fujioka, Y. Yamasaki, Y. Okimoto, R. Kumai, T. Arima, and Y. Tokura. **Magnetic Field Switching between the Two Orbital-Ordered States in $DyVO_3$** . Physical Review Letters. 99 (2007) 217201 1-4.
- [35] G. V. Bazuev, I. I. Matveenko, and G. P Shveikin. **Magnetic properties of rare-earth orthovanadites**. Soviet Physics Solid State. 16 (1974) 155-156.
- [36] G. V. Bazuev, I. I. Matveenko, V. G. Zubkov, and G. P Shveikin. **Weak ferromagnetism of neodymium and europium orthovanadites**. Soviet Physics Solid State. 15 (1974) 1908-1909.
- [37] N. Shirakawa and M. Ishikawa. **Anomalous Diamagnetism of a Perovskite $LaVO_3$** . Japanese Journal of Applied Physics. 30 (1991) 755-756.
- [38] H. C. Nguyen and J. B. Goodenough. **Magnetic studies of some orthovanadates**. Physical Review B. 52 - 1 (1995) 324-334.
- [39] H. C. Nguyen and J. B. Goodenough. **Magnetic and Transport Properties of $CeVO_3$** . Journal of Solid State Chemistry. 119 (1995) 24-35.
- [40] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDF), International Centre for Diffraction Data (ICDD). PCPDFWin DataBase 1.30 (1997).
- [41] H. M. Rietveld. **A profile refinement method for nuclear and magnetic structures**. Journal of Applied Crystallography. 2 (1969) 65-71.
- [42] R. A. Young. **The Rietveld Method**. Oxford University Press, New York, 1995.
- [43] J. R. Carvajal. **Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction**. Physica B: Condensed Matter. 192 (1993) 55-69.
- [44] Gary J. Long, T. E. Cranshaw and G. Longworth. **The Ideal Mössbauer Effect Absorber Thicknesses**. Mössbauer Effect Reference and Data Journal 6, n° 2 (1983) 42-49.
- [45] R. A. Brand. **Normos-90 Mössbauer Fitting Program Package**. Laboratorium für Angewandte Physik - Universität Duisburg (1994).

[46] G. S. Rohrer. **Structure and Bonding in Crystalline Materials**. Cambridge University Press, U.K., 2004.

[47] J. A. Bearden. **X-Ray Wavelengths**. Reviews of Modern Physics. 39 (1967) 78-124.

[48] P. Mandal, A. Sundaresan, C. N. R. Rao, A. Iyo, P. M. Shirage, Y. Tanaka, Ch. Simon, V. Pralong, O. I. Lebedev, V. Caignaert and B. Raveau. **Temperature-induced magnetization reversal in $\text{BiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ synthesized at high pressure**. Physical Review B. 82 (2010) 100416-4.