



Avaliação da dinâmica de portadores de carga
em cerâmicas multiferroicas por meio de
espectroscopia dielétrica

Luiz Gustavo Davanse da Silveira

Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos

Fevereiro de 2015



Avaliação da dinâmica de portadores de carga
em cerâmicas multiferroicas por meio de
espectroscopia dielétrica

Luiz Gustavo Davanse da Silveira

Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos

Tese de doutorado apresentada à Universidade
Estadual de Maringá como requisito para a ob-
tenção do título de Doutor em Física.

Fevereiro de 2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

S587a Silveira, Luiz Gustavo Davanse da
Avaliação da dinâmica de portadores de carga em cerâmicas multiferroicas por meio de espectroscopia dielétrica / Luiz Gustavo Davanse da Silveira. -- Maringá, 2015.
161 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-Graduação em Física, 2015.

1. Materiais multiferroicos. 2. Mgnetoelétricos
3. Espectroscopia dielétrica. 4. Cerâmicas - Multiferroicas. 5. Polarons. I. Santos, Ivair Aparecido dos, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. III. Título.

CDD 21.ed. 530.41

MN-001983

Agradecimentos

Aos meus pais, minhas irmãs, minha avó e demais familiares, por todo apoio, educação, carinho, e pelas lições valiosas que recebi ao longo de toda minha vida. Sem vocês a realização deste trabalho não teria sido possível.

Ao Professor Dr. Ivair Aparecido dos Santos, pela oportunidade de realizar este trabalho, pela orientação, pelas inúmeras discussões científicas e por sua amizade.

Aos membros do Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais, presentes e egressos, com quem convivi nos últimos sete anos. Por toda colaboração e amizade. Em especial, ao Dr. Gustavo Sanguino Dias, cujo apoio foi imprescindível na realização deste trabalho.

Ao Grupo de Materiais Ferróicos - UFSCAR, pela colaboração e disponibilização de sua estrutura.

Ao LNLS, pela disponibilização de sua estrutura.

Aos professores, funcionários, técnicos e alunos do DFI-UEM.

Às funcionárias da pós-graduação em física, Akiko e Mônica, pela prontidão em resolver problemas de ordem burocrática.

Aos grandes amigos que formei na UEM, em especial: Gustavo Sanguino Dias, Marcos Paulo Belançon, Daniel de Matos Silva, Pablo Roberto Rovani, Nilson Evilásio de Souza Filho, Paulo Caldas Ribeiro Ramon e Quirino Alvez de Lima Neto.

À Deborah, por todo carinho, companheirismo, e por termos compartilhado os últimos quatro anos.

Ao CNPq, pelo auxílio financeiro.

À todos aqueles que me acompanharam nesta jornada. Meus sinceros agradecimentos.

Resumo

Neste trabalho, caracterizações dielétricas em função da frequência e da temperatura foram conduzidas em amostras cerâmicas de TbMnO_3 processadas em duas atmosferas distintas: oxigênio e argônio. A constante dielétrica de ambas as amostras apresentou três anomalias no intervalo de temperatura entre 12 e 300 K. Duas dessas anomalias, observáveis acima de 100 K, foram atribuídas à dinâmica de portadores de carga em contornos e interiores dos grãos. Nos contornos, essa dinâmica resulta no efeito Maxwell-Wagner, isto é, no acúmulo de cargas nas interfaces. Já nos interiores de grãos, uma relaxação surge devido ao transporte de cargas por meio de saltos. Esse mecanismo se demonstrou altamente dependente das propriedades estruturais do material. Na amostra processada em atmosfera de oxigênio, a presença de vacâncias de manganês e a menor célula unitária resultam em caminhos de percolação, possibilitando que os portadores de carga movam-se com alcance longo. Na amostra processada em atmosfera de argônio, por sua vez, os portadores demonstraram ter menor mobilidade. Nesta amostra ainda ficou evidente que os portadores se movem por sítios não equivalentes, ou seja, que as probabilidades de saltos são diferentes ao considerar-se pares de sítios distintos. A ocorrência de sítios não equivalentes foi atribuída a fatores intrínsecos ao material, como o ordenamento dos orbitais, diferenças na natureza e distribuição de ligações químicas, e à interação de Hund. Abaixo de 100 K, uma relaxação de natureza dipolar é observada. Essa anomalia obedece ao modelo de Cole-Cole, e seu tempo de relaxação é afetado pelas transições magnéticas. Além disso, observou-se que a condutividade elétrica dc se torna praticamente independente da temperatura no mesmo intervalo no qual essa relaxação é observada. O tunelamento de polarons foi apontado como causa desses comportamentos. O espectro de fotoelétrons dos níveis internos do oxigênio demonstrou que, de fato, a estrutura cristalina tem influência sobre a estrutura eletrônica do TbMnO_3 . Isto confirma a conclusão de que as diferenças estruturais seriam responsáveis pelas diferenças observadas nas propriedades dielétricas.

Abstract

In this work, temperature-dependent and frequency-dependent dielectric investigations have been performed in TbMnO_3 ceramics processed in either oxygen or argon atmospheres. The dielectric constant of both samples exhibited three anomalies in the temperature range between 12 and 300 K. Two anomalies occurred above 100 K and were attributed to the Maxwell-Wagner effect in grain boundaries and to hopping polarization in grain cores. Also, a strong correlation between dielectric properties and crystalline structure was observed. In the sample processed in oxygen atmosphere, the presence of manganese vacancies and the smaller unit cell allow the long range motion of charge carriers. In the sample processed in argon atmosphere, on the other hand, charge carriers have only short range motion. Also, in this sample the existence of inequivalent hopping probabilities was observed, which are a result of intrinsic factors like orbital ordering, bonding anisotropies, and Hund interaction. Below 100 K a dielectric relaxation was observed. This relaxation follows the empirical Cole-Cole model and was attributed to small polaron tunnelling. X-ray photoelectrons spectroscopy was also conducted. The results showed that indeed the structural differences resulted in differences between the electronic structure of the samples.

Lista de ilustrações

Figura 1 – O campo elétrico E , campo magnético H , e tensão mecânica σ controlam a polarização P , a magnetização M e a deformação ε , respectivamente. Em materiais ferríticos, P , M e ε são espontâneos e produzem ferroelectricidade, ferromagnetismo e ferroelasticidade, respectivamente. Em um material multiferrítico, a coexistência de duas destas ordens leva a interações adicionais. Em um material multiferrítico magnetoelétrico, por exemplo um campo magnético pode controlar P ou um campo elétrico pode controlar P	18
Figura 2 – Componente do momento angular orbital de um orbital p ($l = 1$) ao longo da direção do campo magnético.	26
Figura 3 – Componente do momento angular de spin de um orbital s (com $s = 1/2$) na direção do campo magnético.	29
Figura 4 – Configuração de menor energia dos elétrons de valência do íon Mn^{2+}	31
Figura 5 – Elétron em órbita circular perpendicular a um campo magnético externo \vec{H}	32
Figura 6 – Alinhamento dos momentos magnéticos em materiais paramagnéticos.	34
Figura 7 – Orbitais moleculares de uma molécula diatômica.	39
Figura 8 – Esquema das ligações $Mn-O-Mn$ no composto MnO	40
Figura 9 – Esquema do mecanismo de interação de supertroca no composto MnO	40
Figura 10 – Interação de supertroca entre dois orbitais $3d$ vazios, resultando em um ordenamento antiferromagnético dos momentos dos íons de Mn	40
Figura 11 – Interação de troca dupla entre um orbital vazio e um orbital semipreenchido, levando ao alinhamento ferromagnético dos íons de Mn	41
Figura 12 – A presença da interação de Dzyaloshinskii-Moriya provoca a inclinação dos momentos magnéticos e uma magnetização resultante.	41
Figura 13 – Principais ordens magnéticas e o comportamento resultante da magnetização em função de um campo aplicado.	42
Figura 14 – (a) Ciclo de histerese de um material ferromagnético típico. (b) Processos de magnetização nas regiões I, II, III, e IV.	44
Figura 15 – Quatro ordens antiferromagnéticas possíveis em uma rede cúbica simples.	45
Figura 16 – Ilustração esquemática de algumas estruturas magnéticas espirais.	46
Figura 17 – Variação dos diferentes tipos de polarização em função do tempo considerando um campo elétrico aplicado descrito por uma função degrau.	55
Figura 18 – A variação de P_∞ , P_1 e P_2 em função da frequência	58
Figura 19 – Constante dielétrica (ε') e fator de perda (ε'') em função da frequência angular do sinal aplicado	59

Figura 20 – Variação da constante dielétrica (ϵ_r), fator de perda (ϵ_r') e tangente de perda ($\tan \delta$) em função da frequência do sinal aplicado para o modelo de Debye.	61
Figura 21 – Diagrama de Argand para o modelo de Debye.	62
Figura 22 – Parte real e imaginária da constante dielétrica em função da frequência. Linhas sólidas: Debye; linhas tracejadas: Cole-Cole.	63
Figura 23 – Diagrama de Argand para o modelo de Cole-Cole.	64
Figura 24 – Partes real (ϵ' , linha sólida) e imaginária (ϵ'' , linha tracejada) da constante dielétrica de um material que apresenta um processo de relaxação e condutividade elétrica.	66
Figura 25 – Circuito equivalente de Debye.	70
Figura 26 – Circuito equivalente de Cole-Cole.	70
Figura 27 – Diagrama esquemático de uma histerese ferroelétrica típica.	73
Figura 28 – Estrutura perovskita centrossimétrica.	73
Figura 29 – Simetrias de inversão temporal e espacial em materiais ferroicos.	77
Figura 30 – Três mecanismos responsáveis pelo surgimento da ferroeletricidade em estados magneticamente ordenados.	81
Figura 31 – Ilustração esquemática do modelo KNB.	83
Figura 32 – Sítios octaedral e dodecaedral em uma estrutura perovskita cúbica.	86
Figura 33 – Estrutura perovskita com simetria ortorrômbica.	88
Figura 34 – Os cinco orbitais d . Em um campo cristalino cúbico a degenerescência é quebrada e os orbitais se dividem em e_g , (x^2-y^2) e $(3z^2-r^2)$, e t_{2g} , (xy) ; (zx) e (yz)	89
Figura 35 – Representação esquemática de dois orbitais $3d$ do íon Mn^{3+} em um sítio octaedral.	90
Figura 36 – Modos normais de vibração de um complexo octaedral ML_6	94
Figura 37 – Variação do potencial adiabático de um sistema de dois estados eletrônicos degenerados em relação a uma coordenada normal Q	97
Figura 38 – Potencial adiabático de um sistema de dois estados eletrônicos degenerados interagindo linearmente com dois modos de vibração caracterizados pelas coordenadas normais Q_ϵ e Q_θ . As distorções de um sistema octaedral em diferentes pontos do mínimo da superfície também são ilustradas.	99
Figura 39 – Representação dos pontos de mínimo e de sela do potencial adiabático de um sistema com dois estados eletrônicos degenerados interagindo com dois modos vibracionais. neste caso, os termos quadráticos são considerados. As distorções de sistemas tetraedrais e octaedrais nos pontos de mínimo também são ilustradas.	99

Figura 40 – Quebra da degenerescência dos orbitais $3d$ devido aos efeitos do campo cristalino e do efeito Jahn-Teller.	100
Figura 41 – Ilustração esquemática das consequências do efeito Jahn-Teller cooperativo sobre os octaedros em estruturas perovskita.	101
Figura 42 – Ilustração esquemática do ordenamento orbital em manganitas de terras-raras como resultado do efeito Jahn-Teller cooperativo.	102
Figura 43 – O deslocamento relativo das sub-bandas de Hubbard e da banda $2p$ dá origem a sistemas diferentes.	104
Figura 44 – Ilustração das densidades eletrônicas do composto LaMnO_3 obtidas pelos cálculos usando os métodos LDA e LDA+U.	106
Figura 45 – Ordenamento orbital ao longo do eixo c e do plano ab	107
Figura 46 – Diagrama de fases magnético para a família RMnO_3 em função do ângulo de ligação Mn–O–Mn.	108
Figura 47 – Ilustração esquemática das projeções dos momentos magnético no plano bc em 15 e 30 K.	109
Figura 48 – Interações de supertroca nos compostos RMnO_3	110
Figura 49 – Dependência com a temperatura de (a) magnetização e calor específico; (b) número de onda da modulação da rede; (c) constante dielétrica; (d) polarização elétrica do composto TbMnO_3	112
Figura 50 – Comportamento da polarização elétrica em função da direção e intensidade de um campo magnético externo.	113
Figura 51 – Diagrama de fases magnetoelétrico para monocristais de TbMnO_3	114
Figura 52 – (a) Plot de Arrhenius do tempo de relaxação de varias manganitas de terras-raras. (b) Perda dielétrica em função da frequência.	115
Figura 53 – Comportamento da parte real da constante dielétrica em função da temperatura e da frequência para a amostra cerâmica de TbMnO_3 processada em atmosfera de oxigênio.	120
Figura 54 – Comportamento da parte imaginária da constante dielétrica em função da temperatura e da frequência para a amostra cerâmica de TbMnO_3 processada em atmosfera de oxigênio.	121
Figura 55 – Comportamento da tangente de perda em função da temperatura e da frequência para a amostra cerâmica de TbMnO_3 processada em atmosfera de oxigênio.	121
Figura 56 – Comportamento da parte real da constante dielétrica em função da temperatura e da frequência para a amostra cerâmica de TbMnO_3 processada em atmosfera de argônio.	122
Figura 57 – Comportamento da parte imaginária da constante dielétrica em função da temperatura e da frequência para a amostra cerâmica de TbMnO_3 processada em atmosfera de argônio.	122

Figura 58 – Comportamento da tangente de perda em função da temperatura e da frequência para a amostra cerâmica de TbMnO_3 processada em atmosfera de argônio.	123
Figura 59 – Diagrama de Argand da impedância para amostra cerâmica de TbMnO_3 processada em oxigênio em 150 K e 200 K. Círculos são os dados experimentais. A linha é o ajuste obtido por meio do circuito equivalente mostrado no canto inferior direito.	125
Figura 60 – Diagrama de Argand da impedância para amostra cerâmica de TbMnO_3 processada em argônio em 160 K e 250 K. Círculos são os dados experimentais. A linha é o ajuste obtido por meio do circuito equivalente mostrado no canto superior esquerdo.	126
Figura 61 – Z'' , ϵ'' , M'' e $\tan \delta$ normalizados em função da frequência para amostra cerâmica de TbMnO_3 processada em oxigênio em (a) 200 K; (b) 150 K. 126	126
Figura 62 – Z'' , ϵ'' , M'' e $\tan \delta$ normalizados em função da frequência para amostra cerâmica de TbMnO_3 processada em argônio em (a) 250 K; (b) 150 K. 127	127
Figura 63 – Condutividade ac a 300 K para amostras cerâmicas de TbMnO_3 processadas em (a) oxigênio; e (b) argônio.	128
Figura 64 – Dependência com a frequência da condutividade por saltos através de diferentes potenciais.	129
Figura 65 – Análise por meio da lei de Arrhenius de σ_{dc} para amostras de TbMnO_3 processadas em oxigênio (círculos cheios; linha preta) e argônio (círculos vazios; linha vermelha).	130
Figura 66 – Análise por meio da lei de Mott de σ_{dc} para amostras de TbMnO_3 processadas em oxigênio e argônio.	131
Figura 67 – Dependência com a temperatura do volume da célula unitária para amostras de TbMnO_3 processadas em oxigênio e argônio. O painel inserido apresenta o espectro de absorção de raios X de ambas as amostras, a serem comparados com os padrões MnO , MnO_2 , e Mn_2O_3 . 133	133
Figura 68 – Z'' , ϵ'' , M'' e $\tan \delta$ normalizados em função da frequência para amostras cerâmicas de TbMnO_3 processada em (a) oxigênio; (b) argônio a 50 K. 135	135
Figura 69 – Diagramas de Cole-Cole a 40 K para amostras cerâmicas de TbMnO_3 processadas em (a) oxigênio; (b) argônio.	136
Figura 70 – Dependência com a temperatura do tempo de relaxação para amostra cerâmica de TbMnO_3 processada em oxigênio.	137
Figura 71 – Dependência com a temperatura do tempo de relaxação para amostra cerâmica de TbMnO_3 processada em argônio.	137
Figura 72 – Ilustração esquemática da estrutura cristalina do composto TbMnO_3 incluindo as interações de super-troca: ferromagnética entre primeiros vizinhos; antiferromagnética entre segundos vizinhos	138

Figura 73 – Corrente piroelétrica para amostra cerâmica de TbMnO ₃ processada em argônio.	139
Figura 74 – Espectro de fotoelétrons referente aos níveis 1s do oxigênio para amostras de TbMnO ₃ processadas em (a) argônio; (b) oxigênio.	142
Figura 75 – Espectro de fotoelétrons referente aos níveis 2p do manganês para amostras de TbMnO ₃ processadas em (a) argônio; (b) oxigênio.	143
Figura 76 – Espectro de fotoelétrons referente aos níveis 3s do manganês para amostras de TbMnO ₃ processadas em (a) argônio; (b) oxigênio.	144
Figura 77 – Representação esquemática das correlações existentes entre o mecanismo de transporte de carga, a estrutura cristalina, estrutura eletrônica e o magnetismo existente no composto TbMnO ₃	146

Lista de tabelas

Tabela 1	– Acoplamentos entre ordens ferróicas em multiferróicos.	19
Tabela 2	– Relações entre as quatro principais imitâncias.	67
Tabela 3	– Impedância de elementos eletrônicos nos espaços de Laplace (impedância operacional) e Fourier.	68
Tabela 4	– Posições de Wyckoff e coordenadas relativas dos sítios de uma perovskita cúbica ideal.	86
Tabela 5	– Posições de Wyckoff e coordenadas relativas dos sítios de uma perovskita ortorrômbica (grupo espacial $Pbnm$).	88
Tabela 6	– Coordenadas normais de um sistema octaedral expressas em coordenadas cartesianas	95
Tabela 7	– Estimativas das energias características para o composto LaMnO_3 . . .	105
Tabela 8	– Parâmetros obtidos dos ajustes das curvas de condutividade ac.	128

Sumário

	Lista de ilustrações	9
	Lista de tabelas	14
	Sumário	15
1	INTRODUÇÃO	17
2	MAGNETISMO NA MATÉRIA CONDENSADA	23
2.1	Conceitos básicos	23
2.2	Origem atômica do magnetismo	24
2.3	Regras de Hund	30
2.4	Diamagnetismo	31
2.5	Paramagnetismo	33
2.6	Interações magnéticas	36
2.7	Ordenamentos magnéticos	42
2.7.1	Ferromagnetismo	42
2.7.2	Antiferromagnetismo	45
2.7.3	Ferrimagnetismo	45
2.7.4	Espirais magnéticas	46
3	PROPRIEDADES DIELÉTRICAS	49
3.1	Conceitos básicos	49
3.2	Mecanismos de polarização	53
3.3	Polarização e relaxação em campos elétricos variáveis	54
3.4	Condutividade	64
3.5	Circuitos equivalentes	66
3.6	Ferroeletricidade	71
4	O EFEITO MAGNETOELÉTRICO	75
4.1	Acoplamento magnetoelétrico	75
4.2	Condições para a ocorrência da magnetoelasticidade	76
4.3	Mecanismos responsáveis pela magnetoelasticidade	78
4.3.1	Multiferroicos tipo I	79
4.3.2	Multiferroicos tipo II	80
4.3.2.1	Estricção de troca	80
4.3.2.2	Interação de Dzyaloshinskii-Moriya inversa	82

4.3.2.3	Hibridização p-d dependente do spin	83
5	A FÍSICA DAS MANGANITAS DE TERRAS-RARAS	85
5.1	A estrutura perovskita	85
5.2	A configuração eletrônica dos íons Mn^{3+}	87
5.3	Efeito Jahn-Teller	90
5.4	Ordenamento orbital	101
5.5	Estrutura eletrônica	101
5.6	Propriedades magnéticas	106
5.7	Efeito magnetoelétrico	110
5.8	Magnetocapacitância	111
6	OBJETIVOS	117
7	RESULTADOS E DISCUSSÕES	119
7.1	Processamento dos corpos cerâmicos	119
7.2	Caracterização dielétrica	119
7.3	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X	141
8	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	145
	Referências	149

1 Introdução

Historicamente, o progresso das civilizações esteve sempre atrelado ao desenvolvimento de materiais capazes de aprimorar os métodos de produção, conseqüentemente resultando em melhores condições de vida. Esta relação fica evidente na nomenclatura utilizada ao se referir às várias eras da história da humanidade: idade da pedra; idade do bronze; idade do ferro; etc. Dada a grande importância social e econômica do desenvolvimento de materiais, no final da década de 1950, a ciência dos materiais surge como uma disciplina independente, seguindo, principalmente, as práticas da metalurgia, desenvolvidas no início da revolução industrial. Atualmente, a ciência dos materiais é uma área multidisciplinar, conglomerando conhecimentos de física, química, matemática, engenharia, ecologia, economia, ciências da computação e até mesmo biologia e medicina. A partir dos avanços obtidos por essas disciplinas científicas novos materiais podem ser desenvolvidos com as propriedades mais vantajosas para as mais diversas aplicações.

A ciência dos materiais também busca o entendimento das propriedades físicas e químicas e de suas inter-relações através do desenvolvimento de teorias e modelos capazes de descrever tais propriedades. Além disso, o aprimoramento tecnológico necessário para a produção e aplicação de novos materiais também constitui um objetivo importante desta disciplina.

Uma das tendências atuais na ciência dos materiais é o desenvolvimento de materiais multifuncionais. Um material é considerado funcional se possuir uma propriedade física adequada para aplicações. Por conseguinte, materiais multifuncionais são aqueles que possuem diversas propriedades físicas que possam ser utilizadas simultaneamente. Materiais multiferroicos são multifuncionais por excelência, já que possuem simultaneamente ao menos duas das chamadas ordens ferroicas.

Um material ferroico é aquele que apresenta um alinhamento interno espontâneo e inversível: em um material ferromagnético, o alinhamento dos spins eletrônicos pode ser invertido por um campo magnético; em um ferroelétrico, o alinhamento dos dipolos elétricos pode ser invertido por um campo elétrico; e em um ferroelástico, o alinhamento de deformações pode ser invertido por uma tensão mecânica [1]. Mais recentemente uma quarta ordem foi proposta. Os chamados materiais ferrotoroidicos possuiriam como parâmetro de ordem o vetor definido pelo rotacional da magnetização ou da polarização. No entanto, a existência desses materiais ainda não foi comprovada experimentalmente de forma definitiva [2]. Também há a possibilidade da existência de ordens ferroicas adicionais, como por exemplo, relacionada ao alinhamento espontâneo dos orbitais [1]. Ademais, a definição de multiferroicos foi ampliada e atualmente inclui ordens magnéticas além do ferromagnetismo (antiferromagnetismo, ferrimagnetismo, ferromagnetismo fraco) e também materiais compósitos, como as heteroestruturas formadas por materiais ferroelétricos e

magnéticos.

Em materiais multiferroicos, além de coexistirem, as ordens ferroicas estão acopladas, oferecendo grandes possibilidades para aplicações. Por exemplo, os materiais piezoelétricos possuem as ordens ferroelétrica e ferroelástica acopladas, de modo que sob tensão mecânica, uma polarização elétrica surge nesses materiais, ou alternativamente, a aplicação de um campo elétrico resulta em sua deformação. Devido a esse efeito, esses materiais são amplamente aplicados na conversão de energia mecânica em energia elétrica (e vice-versa) na forma de transdutores e atuadores em sonares, equipamentos de ultra-som, microfones, auto-falantes, sensores de pressão, transformadores de voltagem, motores elétricos e como filtros ressonantes de microondas em equipamentos de telecomunicação [3, 4]. As relações entre as ordens ferroicas primárias estão ilustradas na figura 1, e os efeitos resultantes dos acoplamentos entre elas são listados na tabela 1.

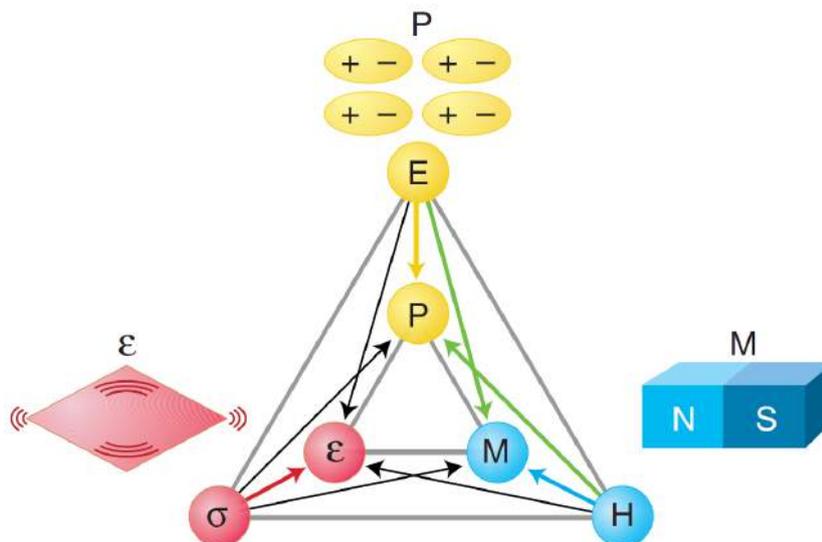


Figura 1 – O campo elétrico E , campo magnético H , e tensão mecânica σ controlam a polarização P , a magnetização M e a deformação ε , respectivamente. Em materiais ferróicos, P , M e ε são espontâneos e produzem ferroeletricidade, ferromagnetismo e ferroelasticidade, respectivamente. Em um material multiferróico, a coexistência de duas destas ordens leva a interações adicionais. Em um material multiferróico magnetoelétrico, por exemplo um campo magnético pode controlar P ou um campo elétrico pode controlar P . Figura retirada da referência [5].

Dentre os multiferroicos, os materiais magnetoelétricos são os que tem atraído maior interesse científico na última década, interesse esse que vem sendo impulsionado pela descoberta do efeito magnetoelétrico gigante na manganita $TbMnO_3$ em 2003 [6]. No entanto, estudos sistemáticos sobre esses materiais datam da década de 1960. Para entendermos o estágio atual da pesquisa sobre o efeito magnetoelétrico, é conveniente que se faça uma breve revisão histórica.

O efeito magnetoelétrico foi previsto teoricamente pela primeira vez em 1894 por

Tabela 1 – Acoplamentos entre ordens ferróicas em multiferróicos. Adaptada da referência [2]

Acoplamento	Efeito
Magnetoelétricidade	A polarização (magnetização) do material pode ser influenciada por um campo magnético (elétrico) externo.
Piezoelétricidade	O material sofre uma deformação que é linear em relação ao campo elétrico aplicado, ou uma mudança na polarização que é linear em relação à tensão mecânica aplicada.
Piezomagnetismo	O material sofre uma deformação que é linear em relação ao campo magnético aplicado, ou uma mudança na magnetização que é linear em relação à tensão mecânica aplicada.
Eletrostrição	O material sofre uma deformação que é quadrática em relação ao campo elétrico aplicado.
Magnetostrição	O material sofre uma deformação que é quadrática em relação ao campo magnético aplicado.

Pierre Curie [7], e as primeiras tentativas de demonstrar o efeito experimentalmente foram realizadas, sem sucesso, no início da década de 1920 [8]. O efeito voltou a ser mencionado em contexto teórico por Landau e Lifshitz em 1959 [9]. Logo depois, Dzyaloshinskii previu, e Astrov observou, o efeito magnetoelétrico no óxido de cromo Cr_2O_3 [8, 10]. Esse fato desencadeou um grande interesse científico na década de 1970, e diversas aplicações do efeito magnetoelétrico foram propostas [11]. No entanto, a escassez de materiais magnetoelétricos combinada com a baixa intensidade do efeito observado na época tornavam tais aplicações impraticáveis, o que fez diminuir o interesse por esses materiais. O efeito magnetoelétrico voltou a ser foco de pesquisas no início dos anos 2000, após a observação de uma alta polarização ferroelétrica em filmes finos do material antiferromagnético BiFeO_3 [12] e do efeito magnetoelétrico gigante na manganita TbMnO_3 , cuja polarização ferroelétrica pôde ser reorientada por um campo magnético [6]. Embora a polarização da manganita de térbio seja baixa, esse material atraiu o interesse científico devido à constatação de que sua ferroelétricidade era originada pelo ordenamento em espiral dos momentos magnéticos dos íons de Mn. Posteriormente o efeito magnetoelétrico foi observado em diversos materiais com ordenamentos magnéticos similares [13–19].

Com o desenvolvimento de novos materiais multiferroicos, acompanhado pelo avanço da compreensão dos fenômenos físicos responsáveis pela magnetoelétricidade, novas ideias para aplicações têm surgido. Dentre elas, a mais popular é a produção de memórias digitais magnetoelétricas. Tanto os materiais ferromagnéticos quanto os ferroelétricos são apropriados para a fabricação de dispositivos de dois estados, que poderiam ser programados para formar os estados 1 e 0 requeridos pela álgebra Booleana, possibilitando

assim a produção de memórias magnéticas [20] (MRAM - *Magnetic Random Access Memory*) e de memórias ferroelétricas [21, 22] (FRAM - *Ferroelectric Random Access Memory*). As MRAM são constituídas por junções túnel magnéticas, formadas por eletrodos ferromagnéticos separados por uma fina barreira isolante [20]. A corrente de tunelamento que percorrerá a barreira dependerá da orientação relativa da magnetização dos eletrodos. A resistência será mínima quando as magnetizações forem paralelas e máxima quando forem antiparalelas. Para escrever-se um *bit*, utiliza-se um campo magnético para orientar a magnetização de um dos eletrodos (a magnetização do segundo eletrodo é mantida sempre fixa), enquanto ler um *bit* consiste em medir a resistência elétrica da junção [20]. Já as FRAM são formadas por capacitores com núcleos ferroelétricos. A gravação é feita ao orientar-se a polarização do ferroelétrico por meio da aplicação de uma voltagem. A leitura, convencionalmente, é feita de maneira similar: aplica-se uma voltagem no capacitor já polarizado e observa-se a resposta, que dependerá da orientação da polarização em relação ao campo elétrico aplicado. No entanto, esse procedimento de leitura é destrutivo, pois modifica o estado original do sistema [22]. Ambas MRAM e FRAM apresentam vantagens operacionais em relação às SRAM (*Static Random Access Memory*) e DRAM (*Dynamic Random Access Memory*), que são atualmente amplamente utilizadas. Estas são constituídas, respectivamente, por transistores e capacitores, de modo que os dados permanecem armazenados apenas enquanto houver uma corrente elétrica percorrendo-as. Já nas MRAM e FRAM, os dados são gravados de forma permanente, o que as caracteriza como memórias não-voláteis. Por outro lado, as MRAM apresentam um alto consumo energético, devido à geração de campos magnéticos, enquanto a leitura destrutiva das FRAM constitui uma desvantagem destes dispositivos. Memórias constituídas por materiais magnetoelétricos combinariam, a princípio, as principais vantagens das memórias ferroelétricas e magnéticas, como a não-volatilidade, a alta velocidade e o baixo consumo das FRAM e a leitura não destrutiva das MRAM. Além disso, a combinação dos graus de liberdade de magnetização e polarização possibilitaria o desenvolvimento de dispositivos com até oito estados lógicos [23, 24], em comparação aos dois estados existentes em memórias atuais. Em 2008, pesquisadores demonstraram o funcionamento de um dispositivo formado por heteroestruturas de BiFeO_3 e $\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}$, no qual a magnetização pôde ser controlada por meio de um campo elétrico [25]. No entanto, ainda existem alguns problemas que precisam ser solucionados para que se tenha uma memória magnetoelétrica comercial. O maior deles é a temperatura de operação, pois a grande maioria dos materiais conhecidos se torna multiferroico a temperaturas muito abaixo da ambiente. Além disso, os valores de magnetização e polarização são muito menores do que aqueles observados em materiais ferromagnéticos e ferroelétricos convencionais, e o campo magnético necessário para a inversão da polarização é duas ordens de grandeza maior do que os utilizados em MRAM [26].

Os materiais magnetoelétricos também são potenciais candidatos para aplicações no

emergente campo da spintrônica. A spintrônica é uma nova tecnologia que utiliza o spin dos elétrons para transmitir informações [27]. A adição do grau de liberdade de spin à eletrônica convencional, ou mesmo a utilização do spin individualmente aumentará significativamente a capacidade e o desempenho de produtos eletrônicos. Neste contexto, materiais multiferroicos poderiam ser usados como barreiras em junções túnel, formando um filtro de spin [28, 29]. O mecanismo de tunelamento através de isolantes ferromagnéticos prevê uma dependência exponencial com relação à barreira de potencial, que por sua vez depende da orientação dos spins devido à polarização das bandas de energia em materiais magnéticos. Conseqüentemente, portadores de carga podem ser eficientemente filtrados com respeito à orientação de seus spins. O acoplamento magnetoelétrico oferece novas possibilidades, como o controle do filtro por meio de uma voltagem [29].

Outras aplicações incluem o sensoriamento e a geração de campos magnéticos [29]. Atualmente, sensores de campo magnético são fundamentados no efeito Hall ou no efeito magnetoresistivo gigante. Ambas as técnicas baseiam-se na transmissão de correntes elétricas, que resultam em perdas ohmicas. Para detectar campos alternados, sensores indutivos são usados, cuja principal desvantagem é a dependência da resposta elétrica com relação à frequência do campo. Já o problema inverso, a geração de campos magnéticos, foi resolvido por Oersted utilizando solenoides. Porém, os elementos indutivos dificilmente satisfarão os crescentes requerimentos de miniaturização. Os materiais magnetoelétricos poderiam reduzir as perdas por efeito Joule em sensores magnéticos, além de oferecerem novos métodos para a geração de campos magnéticos em aplicações com alto grau de miniaturização.

2 Magnetismo na matéria condensada

O magnetismo é um fenômeno conhecido desde a antiguidade. No entanto, seu completo entendimento só se deu no século XX com o desenvolvimento da mecânica quântica. Sólidos contêm momentos magnéticos, similares àqueles gerados por circuitos de corrente elétrica. A interação entre esses momentos resulta em comportamentos bastante diferentes dos que seriam esperados caso os momentos fossem isolados uns dos outros. Este fato, combinado com a diversidade de interações magnéticas, produz uma grande variedade de propriedades magnéticas observadas em sistemas reais. Neste capítulo os conceitos fenomenológicos e teóricos do magnetismo, que serão necessários ao longo desta tese, serão apresentados, evitando-se longas deduções matemáticas sempre que possível. Para tratados completos sobre o assunto o leitor é aconselhado a consultar as referências [30–33].

2.1 Conceitos básicos

O problema fundamental no qual estamos interessados é a determinação do comportamento de um material quando sujeito a um campo magnético. Para isso, é conveniente definirmos primeiramente algumas grandezas fundamentais. Quando um campo magnético \vec{H} é aplicado sobre um material, a resposta deste será determinada por sua indução magnética \vec{B} , que equivale a densidade de fluxo magnético em seu interior. A relação entre \vec{B} e \vec{H} dependerá da natureza do material. Em alguns materiais (e no vácuo), \vec{B} é uma função linear de \vec{H} , mas em geral, essa dependência pode ser bem mais complexa. A equação que relaciona \vec{B} e \vec{H} é

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (2.1)$$

na qual μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo e \vec{M} é a magnetização do meio. A magnetização é definida como a densidade volumétrica de momentos magnéticos

$$\vec{M} = \frac{\vec{m}}{V} \quad (2.2)$$

\vec{M} é uma propriedade do material, que depende dos momentos magnéticos individuais de átomo, íons ou moléculas, e da forma com a qual esses momentos interagem.

As propriedades de um material não são definidas apenas pela magnetização, ou pela indução magnética, mas também pela forma com a qual essas grandezas variam com

um campo magnético aplicado. A razão entre \vec{M} e \vec{H} é chamada de susceptibilidade magnética:

$$\chi_m = \frac{\vec{M}}{\vec{H}} \quad (2.3)$$

A susceptibilidade indica o quão responsivo o material é à aplicação de um campo magnético. Já a razão entre \vec{B} e \vec{H} é chamada de permeabilidade magnética:

$$\mu = \frac{\vec{B}}{\vec{H}} \quad (2.4)$$

μ indica o quão permeável o material é ao campo magnético. Um material que concentre grande quantidade de densidade de fluxo magnético em seu interior terá uma alta permeabilidade. Utilizando a equação 2.1, chega-se a uma relação entre a susceptibilidade e a permeabilidade:

$$\frac{\mu}{\mu_0} = 1 + \chi_m \quad (2.5)$$

2.2 Origem atômica do magnetismo

Os momentos de dipolo magnético dos átomos resultam da soma de duas contribuições. A primeira delas é consequência direta da solução da equação de Schrödinger. Considerando por simplicidade o átomo de hidrogênio, que consiste apenas de uma única carga negativa ligada ao núcleo positivo por meio de um potencial coulombiano. As funções de onda dos elétrons assumem a forma bem conhecida

$$\psi_{nlm_l}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \phi) \quad (2.6)$$

Podemos notar que ψ é constituída por um produto de uma função radial, R , que depende da distância entre elétron e núcleo, r , e uma função angular, Y , que depende das coordenadas angulares θ e ϕ . Essa separação é resultado da simetria esférica do potencial coulombiano. A conexão entre a função de onda eletrônica e grandezas observáveis experimentalmente é assunto para livros sobre mecânica quântica e não será abordada aqui. No entanto, uma relação importante e que se faz necessária para a nossa discussão, é que a probabilidade de se encontrar um elétron em uma posição r é dada por $|\psi_{nlm_l}(r, \theta, \phi)|^2$. Ou seja, em um átomo, os elétrons estão confinados a uma região finita do espaço. A

necessidade de que a função de onda tenha significado físico restringe os índices n , l e m_l , chamados de números quânticos, aos seguintes valores:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots \\ l &= 0, 1, 2, \dots, n-1 \\ m_l &= -l, -l+1, \dots, l-1, l \end{aligned} \quad (2.7)$$

Por sua vez, esta condição restringe a solução da equação de Schrödinger a apenas certas distribuições angulares e radiais. Desta forma, cada conjunto de valores dos números quânticos definirá uma certa região do espaço, ou seja, uma órbita, na qual os elétrons poderão ser encontrados. Associado ao movimento orbital dos elétrons existe um momento angular, cuja magnitude depende do número quântico de momento angular l

$$|\vec{L}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad (2.8)$$

na qual $\hbar = h/2\pi$ é a constante de Planck. Sabemos que um circuito fechado percorrido por uma corrente elétrica possui um momento de dipolo magnético associado. A corrente elétrica nada mais é do que o movimento de cargas, que por sua vez estão sempre associadas à partículas que possuem massa. O movimento de massa ao longo de uma trajetória fechada resulta em um momento angular. Desta forma, a existência de um momento magnético está sempre associada à existência de um momento angular, um efeito conhecido como giromagnético. A relação entre estas duas grandezas é dada por:

$$\vec{m} = \gamma\vec{L} \quad (2.9)$$

sendo γ uma constante de proporcionalidade conhecida como razão giromagnética. Ou seja, já que os elétrons possuem um momento angular orbital, conseqüentemente também possuirão um momento magnético orbital, que é a primeira das contribuições para o momento magnético atômico.

Os valores de $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ correspondem aos orbitais atômicos s, p, d, f , etc. Veja que orbitais s , com $l = 0$, e conseqüentemente $|\vec{L}| = 0$, têm momento angular nulo. Portanto, elétrons ocupando orbitais s não contribuem com seus momentos magnéticos orbitais para o momento magnético atômico. Analogamente, orbitais p , com $l = 1$, possuem momento angular de magnitude $|\vec{L}| = \sqrt{2}\hbar$, e assim sucessivamente para orbitais com valores maiores de l . Este fato explica, em partes, porque apenas certos elementos químicos apresentam resposta magnética.

A equação 2.8 mostra que, como conseqüência da solução da equação de Schrödinger, a magnitude do momento angular orbital é quantizada, ou seja, $|L|$ pode assumir apenas certos valores. Além disso, a orientação do momento angular orbital em relação a um

campo magnético externo também é quantizada. Neste caso, a magnitude da componente do momento angular paralela ao campo magnético será determinada pelo número quântico magnético m_l , que pode assumir valores inteiros no intervalo entre $-l$ e l . Por exemplo, orbitais p , com $l = 1$, podem ter $m_l = -1, 0, 1$. Isto significa que o momento angular de orbitais p pode assumir três orientações distintas com respeito a um campo magnético externo.

A magnitude da componente do momento angular orbital paralela ao campo magnético assume valores dados por $m_l \hbar$. Para orbitais p isto resulta em componentes com os valores $-\hbar, 0, \hbar$, como ilustra a figura 2. Note que o valor da componente do momento angular na direção do campo magnético é sempre menor do que o momento angular total. Isto significa que o momento angular nunca poderá apontar na direção do campo, ao invés disso ele precessará ao longo de um cone ao redor dessa direção. Estes cones de precessão são mostrados esquematicamente na figura 2.

Para calcular a magnitude do momento magnético orbital, vamos considerar um elétron em uma órbita circular ao redor de um núcleo de hidrogênio. Sabemos que uma espira percorrida por uma corrente elétrica possui um momento magnético dado por

$$\vec{m} = IA \quad (2.10)$$

que é perpendicular ao plano da corrente I , sendo A a área delimitada pela espira. No nosso modelo simplificado do átomo de hidrogênio, o movimento circular do elétron produz uma corrente igual a sua carga multiplicada por sua velocidade e dividida pela circunferência

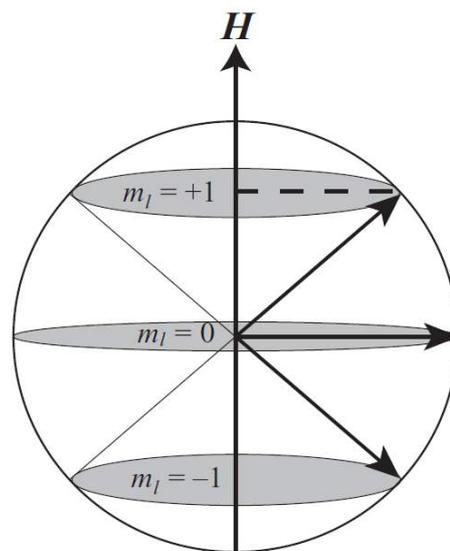


Figura 2 – Componente do momento angular orbital de um orbital p ($l = 1$) ao longo da direção do campo magnético. O raio do círculo é $\sqrt{2}\hbar$. Figura retirada da referência [31].

da órbita, ou seja:

$$I = -\frac{ev}{2\pi r} \quad (2.11)$$

O sinal negativo é devido a carga do elétron ser negativa. Assim, a corrente flui no sentido oposto ao movimento do elétron. Combinando este resultado com a equação 2.10, temos que o momento magnético vale:

$$\vec{m} = -\frac{evr}{2} \quad (2.12)$$

O momento angular de um objeto descrevendo uma órbita circular é dado pela sua massa multiplicada pela velocidade e pela distância ao eixo de rotação ($m_e vr$ no nosso caso). Como dito anteriormente, a projeção do momento angular na direção de um campo magnético externo só pode assumir os valores dados pela relação $m_l \hbar$. Assim sendo,

$$m_e vr = m_l \hbar \quad (2.13)$$

resultando em

$$v = \frac{m_l \hbar}{m_e r} \quad (2.14)$$

Substituindo v na equação 2.12 encontramos a expressão para o momento de dipolo magnético na direção do campo externo:

$$\vec{m} = -\frac{e\hbar}{2m_e} m_l = -\mu_B m_l \quad (2.15)$$

Note que o vetor momento magnético aponta na direção oposta ao momento angular, pois a carga do elétron é negativa. A expressão correspondente para a magnitude do momento magnético orbital é:

$$|\vec{m}| = \mu_B \sqrt{l(l+1)} \quad (2.16)$$

A constante $\mu_B = e\hbar/2m_e$ é chamada de magneton de Bohr, e é a unidade fundamental de momento magnético orbital. Seu valor é $9.274 \times 10^{-24} J/T$.

A segunda contribuição para o momento magnético atômico vem do momento angular intrínseco do elétron, chamado spin. Em inglês, spin significa girar. Essa denominação foi proposta por se acreditar que o spin advinha da rotação do elétron em torno de seu

próprio eixo. Embora os elétrons não sejam mais considerados partículas esféricas, o termo continua a ser usado. O que não é de todo mal, o spin se comporta de maneira tão pouco intuitiva que seria difícil encontrar um termo que o fizesse total justiça. É importante salientar que o spin não é previsto pela equação de Schrödinger, pois resulta de efeitos relativísticos. No entanto, ele aparecerá naturalmente ao se resolver a equação relativística de Dirac.

O spin de um elétron é caracterizado pelo número quântico de spin s , que sempre tem valor $\frac{1}{2}$. A magnitude do momento angular de spin é dada por:

$$|\vec{S}| = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar \quad (2.17)$$

Esta expressão é análoga à expressão para a magnitude do momento angular orbital $|\vec{L}|$.

Assim como o momento angular orbital, o momento angular de spin também é quantizado em relação a um campo magnético externo. A magnitude da componente paralela ao campo será dada por $m_s\hbar = \pm\hbar/2$, sendo m_s o número quântico magnético de spin, que pode assumir apenas os valores $-\frac{1}{2}$ e $\frac{1}{2}$. Novamente, vemos que a componente do spin na direção do campo é menor do que a sua magnitude total. Isto significa que o momento angular de spin não pode apontar diretamente na direção do campo, ao invés disso, executará um movimento de precessão ao redor desta direção, como ilustra a figura 3.

O momento magnético de spin será dado por:

$$\vec{m} = -g_e\mu_B m_s \quad (2.18)$$

e

$$|\vec{m}| = g_e\mu_B\sqrt{s(s+1)} \quad (2.19)$$

na qual g_e é chamado fator g do elétron e vale aproximadamente 2, de modo que o momento magnético de spin na direção do campo vale um magneton de Bohr.

Até o momento, tratamos os momentos angulares orbital e de spin separadamente, já que os dois são independentes. No entanto, assim como um circuito percorrido por uma corrente elétrica, o movimento orbital do elétron produz um campo magnético, com o qual o momento magnético de spin interage. Esta interação é chamada de acoplamento spin-órbita.

A magnitude do acoplamento spin-órbita é determinada pela carga do núcleo atômico, que por sua vez depende do número atômico Z . Isto pode ser entendido ao considerarmos um elétron fixo no espaço enquanto o núcleo realiza um movimento orbital ao seu redor. A corrente gerada pelo movimento do núcleo, e, conseqüentemente, o campo magnético

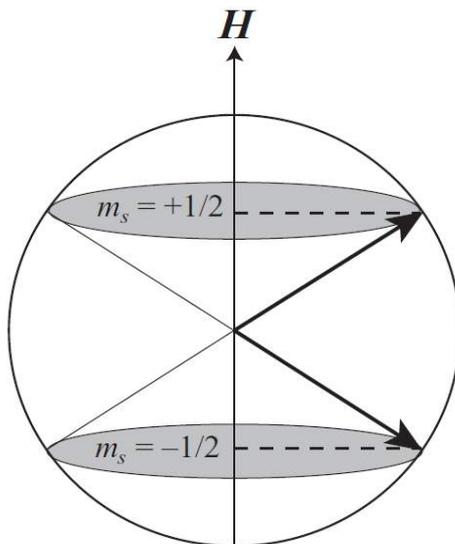


Figura 3 – Componente do momento angular de spin de um orbital s (com $s = 1/2$) na direção do campo magnético. O raio do círculo é $\frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$. Figura retirada da referência [31].

a ela associada são mais intensos quanto maior for a carga elétrica nuclear. De fato, o acoplamento spin-órbita é proporcional a Z^4 [32]. Como resultado, o acoplamento spin-órbita é desprezível no átomo de hidrogênio, mas cresce rapidamente com o aumento do número atômico.

O momento angular total de um átomo, considerando as contribuições de todos os elétrons, dependerá das intensidades dos acoplamentos órbita-órbita, spin-órbita e spin-spin. Para átomos leves, o acoplamento spin-órbita pode ser considerado como uma pequena perturbação, o que resulta na seguinte expressão para o momento angular total:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (2.20)$$

\vec{J} assumirá valores no intervalo entre $|L - S|$ e $L + S$. A derivação deste resultado assim como o tratamento para átomos pesados não serão apresentados aqui. Para maiores detalhes sobre o cálculo do momento angular total o leitor deve consultar as referências [31, 32].

O momento magnético total é uma função de L , S e J , e será dado por:

$$\vec{m} = -g\mu_B M_J \quad (2.21)$$

na qual

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.22)$$

é chamado fator g de Landé, e $M_J = J, J-1, \dots, -J$ é o número quântico que representa a projeção do momento angular total na direção do campo magnético externo. A magnitude do momento magnético total será dada por:

$$m = g\mu_B\sqrt{J(J+1)} \quad (2.23)$$

É importante mencionar que camadas eletrônicas totalmente preenchidas possuem L , S e J igual à zero, e portanto não contribuem para o momento angular total e para o momento magnético total. Para átomos com camadas eletrônicas de valência incompletas, apenas estas camadas devem ser consideradas no cálculo de L , S e J .

2.3 Regras de Hund

Átomos típicos contêm muitos elétrons. A maioria deles ocupará camadas totalmente preenchidas, que não possuem momento angular resultante. No entanto, podem existir camadas semipreenchidas, e a distribuição dos elétrons nessas camadas pode ser tal qual resulte em momentos angulares orbital e de spin não nulos. Para determinar-se a distribuição dos elétrons em camadas semipreenchidas, são usadas três regras empíricas propostas pelo físico alemão Friedrich Hund.

A primeira regra de Hund diz que os elétrons devem ser distribuídos de modo a maximizar o spin total S . Isto significa que cada orbital será ocupado por um elétron até que todos os orbitais estejam ocupados. Esses elétrons possuirão spins paralelos. Após todos os orbitais serem ocupados por um elétron, cada orbital receberá um segundo elétron com spin antiparalelo ao primeiro. Isto se dá por causa do princípio de exclusão de Pauli, que proíbe que elétrons com spins paralelos ocupem o mesmo orbital. Como resultado, a repulsão coulombiana é minimizada, já que os elétrons ocuparão preferivelmente orbitais distintos.

A segunda regra diz que, para uma dada distribuição de spins, a configuração de menor energia será aquela para qual o momento angular orbital L é máximo. Esta regra pode ser entendida se imaginarmos que elétrons orbitando na mesma direção evitam uns aos outros de maneira mais eficiente, e, portanto, minimizam a repulsão coulombiana.

E finalmente, para camadas com ao menos um orbital vazio, a configuração eletrônica de menor energia é aquela com J mínimo, ou seja, $J = |L - S|$. Já para camadas com ao menos um orbital duplamente ocupado, a regra oposta se aplica - a configuração com J máximo ($J = |L + S|$) minimizará a energia. A origem desta regra é o acoplamento spin-órbita, e está relacionada com o fato de momentos de dipolo antiparalelos possuírem menor energia do que aqueles arranjados paralelamente.

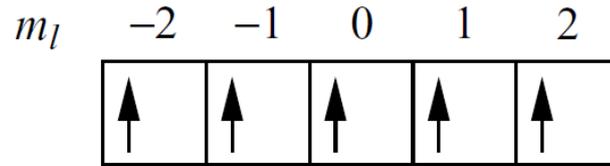


Figura 4 – Configuração de menor energia dos elétrons de valência do íon Mn^{2+} .

Como um exemplo, vamos considerar o íon Mn^{2+} . Este íon possui cinco elétrons na camada de valência $3d$, e já que existem 5 orbitais d , os elétrons ocuparão cada orbital individualmente, com todos os spins apontando no mesmo sentido, como mostra a figura 4. Portanto, $S = \frac{5}{2}$. A maximização do spin total fez com que cada elétron ocupasse um orbital d , com valores de m_l iguais a -2,-1,0,1 e 2. A soma dos valores de m_l é nula implicando em $L = 0$. Consequentemente, $J = S = \frac{5}{2}$.

2.4 Diamagnetismo

Nas seções anteriores nós discutimos duas contribuições para o momento magnético dos átomos: os momentos angular e de spin dos elétrons. Existe ainda uma terceira contribuição devida à mudança no movimento orbital dos elétrons causada por um campo magnético externo. Esse efeito é conhecido como diamagnetismo, e ocorre em todos os átomos, incluindo aqueles que possuem camadas eletrônicas totalmente preenchidas. De fato, os efeitos do diamagnetismo são tão pequenos que apenas elementos que não possuem momento magnético resultante são classificados como diamagnéticos. Nos demais, o diamagnetismo é encoberto por interações magnéticas mais fortes como o paramagnetismo e o ferromagnetismo.

O efeito observável do diamagnetismo é a repulsão que materiais diamagnéticos sofrem quando expostos a um campo magnético. Esses materiais excluem o campo magnético de seu interior, de modo que sua energia aumenta na presença de um campo magnético, e portanto, a tendência é que se afastem das regiões de alto campo em direção a regiões de baixo campo. Embora esse fenômeno seja aparentemente contra-intuitivo, ele faz total sentido! Pode-se entendê-lo a partir de uma abordagem clássica, considerando um elétron em uma órbita circular perpendicular a um campo magnético, como ilustra a figura 5. Quando a intensidade do campo magnético aumenta a partir de zero, a variação de fluxo, Φ , através do circuito de corrente definido pela órbita do elétron gera uma força eletromotriz, ε , que se opõe à variação de fluxo. A força eletromotriz, neste caso, será dada pela lei de Faraday:

$$\varepsilon = E \times 2\pi r = -\frac{d\Phi}{dt} \quad (2.24)$$

sendo E o campo elétrico. Essa força eletromotriz desacelerará o elétron, resultando na

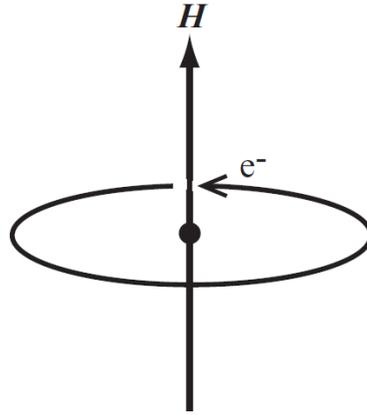


Figura 5 – Elétron em órbita circular perpendicular a um campo magnético externo \vec{H} .

redução da corrente elétrica associada ao seu movimento. Conseqüentemente, o momento magnético orbital também será reduzido. É essa redução do momento magnético que se observa como o efeito diamagnético. Embora a força eletromotriz aja apenas durante a variação do campo externo, o novo valor da corrente persiste pois o movimento do elétron não sofre resistência. Portanto o valor do momento magnético será reduzido enquanto houver um campo magnético externo.

O torque exercido sobre o elétron pelo campo elétrico induzido é $-eEr$, e deve ser igual à taxa de variação do momento angular dL/dt . Assim:

$$\frac{dL}{dt} = -eEr = +\frac{e}{2\pi} \frac{d\Phi}{dt} = \frac{er^2\mu_0}{2} \frac{d\vec{H}}{dt} \quad (2.25)$$

pois $\Phi = \mu_0\vec{H}A$, sendo $A = \pi r^2$ a área da espira de corrente. Integrando a equação anterior com respeito ao tempo, e tomando como limite inferior um instante no qual o campo magnético era nulo, encontramos a variação do momento angular provocada pela aplicação do campo magnético:

$$\Delta L = \frac{er^2\mu_0}{2} \vec{H} \quad (2.26)$$

A variação correspondente do momento magnético será dada por:

$$\begin{aligned} \Delta \vec{m} &= -\frac{e}{2m_e} \Delta L \\ &= -\frac{e^2 r^2 \mu_0}{4m_e} \Delta \vec{H} \end{aligned} \quad (2.27)$$

Podemos ver que o momento magnético induzido é proporcional ao campo externo e oposto a ele.

Nesta derivação consideramos que o campo magnético \vec{H} é perpendicular à órbita do elétron. Na realidade, neste tratamento clássico todas as orientações do campo magnético são permitidas, e ao invés de usar o raio orbital r^2 , o valor médio das projeções de r na direção do campo deveria ter sido utilizado. Isto reduz o valor efetivo do momento magnético em $\frac{2}{3}$. Além disso, já que elétrons de diferentes orbitais contribuem para o diamagnetismo, deve-se considerar o valor médio dos raios dos orbitais ocupados, $\langle r^2 \rangle_{med}$, e multiplicar pelo número de elétrons Z . Assim,

$$\Delta m = -\frac{Ze^2 \langle r^2 \rangle_{med} \mu_0}{6m_e} \vec{H} \quad (2.28)$$

Finalmente, para obter a magnetização total de uma material diamagnético multiplica-se pelo número de átomos por unidade de volume $N = N_A \rho / A$, sendo N_A o número de Avogrado, ρ a densidade, e A a massa atômica. Assim, a susceptibilidade do material será dada por:

$$\begin{aligned} \chi_m &= \frac{\vec{M}}{\vec{H}} \\ &= -\frac{N \mu_0 Z e^2}{6m_e} \langle r^2 \rangle_{med} \end{aligned} \quad (2.29)$$

Pode-se notar que a susceptibilidade diamagnética é sempre negativa e independente da temperatura.

É preciso salientar que embora os resultados obtidos por esta abordagem clássica sejam válidos, o diamagnetismo é um efeito puramente quântico. Um tratamento quântico do fenômeno pode ser encontrado na referência [32].

2.5 Paramagnetismo

O paramagnetismo é um fenômeno que ocorre em materiais cujos átomos constituintes possuem um momento magnético resultante. Nos materiais paramagnéticos, esses momentos interagem fracamente uns com os outros, deste modo, a energia térmica prevenirá um alinhamento colinear, favorecendo um arranjo desordenado como ilustra a figura 6(a). Quando um campo magnético é aplicado, os momentos começarão a se alinhar, embora na prática apenas uma pequena fração se alinhe paralelamente ao campo, como ilustra a figura 6(b).

Muitos sais de metais de transição são paramagnéticos. Nesses compostos, os cátions de metais de transição possuem momento magnético resultante devido à camada d semipreenchida, enquanto os ânions asseguram o distanciamento entre cátions. Assim, a interação magnética entre cátions vizinhos será fraca. Sais de terras-raras também

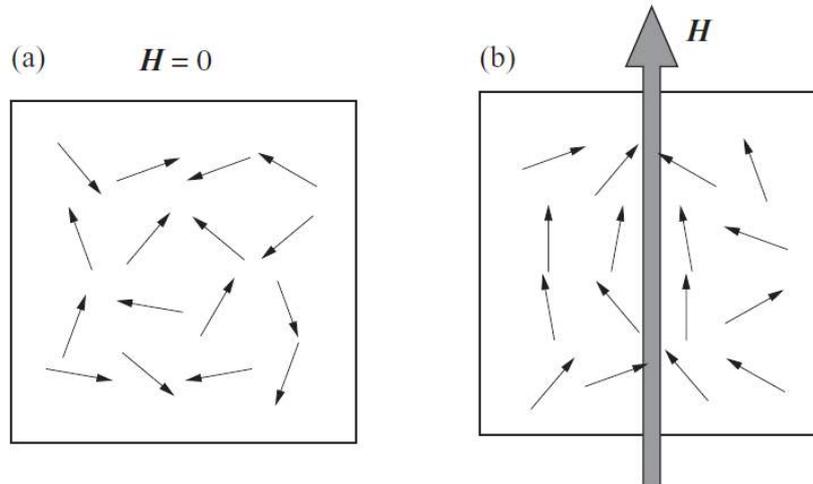


Figura 6 – Alinhamento dos momentos magnéticos em materiais paramagnéticos: (a) arranjo desordenado na ausência de campo magnético externo; (b) resposta obtida ao se aplicar um campo magnético de intensidade moderada. Figura retirada da referência [31].

são paramagnéticos. Neste caso os momentos magnéticos advêm dos elétrons f , que são altamente localizados, ou seja, os orbitais f de íons vizinhos não se sobrepõem. Existem também alguns metais paramagnéticos, como o alumínio, e alguns gases paramagnéticos, como o oxigênio, O_2 . Além disso, todos os materiais ferromagnéticos (o ferromagnetismo será discutido em seções subsequentes) se tornam paramagnéticos acima de suas temperaturas de Curie, na qual a energia térmica se torna suficiente para superar o ordenamento cooperativo dos momentos magnéticos.

Para campos baixos, a densidade de fluxo no interior de um material paramagnético é diretamente proporcional ao campo aplicado. Assim, a susceptibilidade, $\chi_m = \vec{M}/\vec{H}$, será praticamente constante. Geralmente χ_m terá valores entre 10^{-3} e 10^{-5} . Como a susceptibilidade é ligeiramente maior que zero, a permeabilidade será ligeiramente maior do que 1 (ao contrário dos diamagnéticos, para os quais é ligeiramente menor do que 1). Em muitos casos, observa-se que a susceptibilidade magnética é inversamente proporcional a temperatura. Essa dependência de χ_m com a temperatura pode ser explicada pelo modelo de Langevin dos momentos localizados. Em alguns metais paramagnéticos, ao contrário, a susceptibilidade é independente da temperatura. Estes são os chamados paramagnetos de Pauli. Nestes materiais o paramagnetismo resulta de um mecanismo diferente, descrito pela teoria das bandas eletrônicas.

A teoria de Langevin explica a dependência com a temperatura da susceptibilidade dos materiais paramagnéticos assumindo que os momentos magnéticos não-interagentes, localizados nos sítios atômicos, estão em um estado desordenado devido à energia térmica do sistema. Quando um campo externo é aplicado, a orientação dos momentos se desloca ligeiramente na direção do campo, como na figura 6(b). Esse modelo resulta na seguinte

expressão para a magnetização:

$$\vec{M} = \frac{N\mu_0 m^2}{3k_B} \frac{\vec{H}}{T} \quad (2.30)$$

sendo N o número total de momentos, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura. Assim, a susceptibilidade será dada por:

$$\chi_m = \frac{\vec{M}}{\vec{H}} = \frac{N\mu_0 m^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (2.31)$$

na qual $C = N\mu_0 m^2/3k_B$ é uma constante. Esta é a lei de Curie: a susceptibilidade de um material paramagnético é inversamente proporcional à temperatura.

O modelo de Langevin é clássico, e assume que os momentos magnéticos podem assumir qualquer orientação com respeito ao campo aplicado. Porém, na realidade os momentos podem ter apenas orientações discretas devido à quantização. Incorporando a quantização ao modelo de Langevin, a expressão para a susceptibilidade se torna:

$$\chi_m = \frac{N\mu_0 g^2 J(J+1)\mu_B^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (2.32)$$

O comportamento obtido é o mesmo do modelo clássico, diferindo apenas na constante de proporcionalidade C .

Na verdade, muitos materiais paramagnético não obedecem a lei de Curie, tendo uma dependência mais geral com a temperatura, dada pela lei de Curie-Weiss, na forma:

$$\chi_m = \frac{C}{T - \theta} \quad (2.33)$$

Paramagnetos que seguem a lei de Curie-Weiss sofrem uma orientação espontânea dos momentos magnéticos se tornando ferromagnéticos abaixo de uma temperatura crítica, conhecida como temperatura de Curie, T_C .

O modelo de Langevin assume que os momentos magnéticos não interagem entre si, sendo reorientados apenas pelo campo magnético externo. Weiss explicou o comportamento Curie-Weiss observado postulando a existência de uma interação interna entre os momentos, a qual ele chamou de "campo molecular". Ele não especulou sobre as origens desse campo, se limitando a dizer que era uma interação mútua entre elétrons que tende a orientar os momentos magnéticos de forma paralela.

Weiss assumiu que a intensidade do campo molecular, \vec{H}_W , é diretamente proporcional à magnetização:

$$\vec{H}_W = \gamma \vec{M} \quad (2.34)$$

sendo γ uma constante. Assim, o campo total atuando no material será:

$$\vec{H}_{tot} = \vec{H} + \vec{H}_W \quad (2.35)$$

Substituindo o resultado acima na equação 2.31, obtém-se

$$\frac{\vec{M}}{\vec{H} + \gamma\vec{M}} = \frac{C}{T} \quad (2.36)$$

ou

$$\vec{M} = \frac{C\vec{H}}{T - C\gamma} \quad (2.37)$$

Portanto,

$$\chi_m = \frac{C}{T - \theta} \quad (2.38)$$

Quando $T = \theta$ uma divergência ocorre na susceptibilidade, que corresponde à transição para a fase espontaneamente ordenada. Um valor positivo de θ indica que o campo molecular atua na mesma direção do campo magnético aplicado, e tende a orientar os momentos paralelamente uns aos outros e ao campo externo. Este é o caso em materiais ferromagnéticos.

2.6 Interações magnéticas

Apesar de não apontar as origens do campo molecular, a intuição física de Weiss é admirável, principalmente se considerarmos que os elétrons haviam sido descobertos apenas 10 anos antes de sua teoria ser proposta. De fato, em 1928 Heisenberg demonstrou a existência de uma interação entre elétrons, chamada de interação de troca, que é responsável pelo ordenamento dos momentos de dipolo em materiais magnéticos. Essa interação é puramente quântica e não possui análogo clássico.

A interação de troca é, na verdade, uma consequência do princípio de exclusão de Pauli. Se dois elétrons possuem spins antiparalelos, então eles poderão ocupar o mesmo orbital. Isto acarreta na sobreposição espacial das funções de onda desses dois elétrons, aumentando a repulsão eletrostática entre eles. De modo contrário, dois elétrons com spins paralelos devem ocupar orbitais diferentes, e, portanto, a repulsão eletrostática será reduzida. Ou seja, a orientação dos spins influencia a parte espacial da função de onda, o que por sua vez determina a energia de interação Coulombiana do sistema.

Para aprofundar nossa discussão, vamos considerar um sistema simples composto por dois elétrons com coordenadas espaciais \vec{r}_1 e \vec{r}_2 , e ocupando os estados $\psi_a(\vec{r}_1)$ e $\psi_b(\vec{r}_2)$.

Segundo o princípio de Pauli, a função de onda total do sistema deve ser antissimétrica quanto à permutação de elétrons. Esse fato pode ser facilmente entendido no contexto de nosso sistema de dois elétrons. Se dois elétrons ocupam o mesmo orbital, permutá-los não terá efeito sobre a parte espacial da função de onda. Por outro lado, para ocuparem o mesmo orbital seus spins devem ser opostos. Assim, trocar os elétrons inverte o sinal da parte de spin. A função de onda total é o produto das partes espacial e de spin, e portanto sempre terá o sinal invertido com a permutação de elétrons.

Qualquer estado que seja antissimétrico quanto à inversão da coordenada de spin (ou seja, no qual os spins são antiparalelos) será sempre simétrico quanto a inversão das coordenadas espaciais. Da mesma forma, estados simétricos quanto à troca das coordenadas de spin (estados com spins paralelos) devem ser antissimétricos quanto à inversão das coordenadas espaciais.

Além disso, sistemas de dois spins possuem dois estados: um estado singleto, χ_S , com número quântico de spin $s = 0$; e um tripleto, χ_T , com $s = 1$. O estado singleto, χ_S é antissimétrico quanto à inversão das coordenadas de spin, enquanto o estado χ_T é simétrico. Assim sendo, nosso sistema de dois elétrons possuirá dois estados, dados pelas funções de onda totais

$$\begin{aligned}\Psi_S &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) + \psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1)]\chi_S, \\ \Psi_T &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) - \psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1)]\chi_T\end{aligned}\quad (2.39)$$

As energias desses dois estados serão dadas por

$$\begin{aligned}E_S &= \int \Psi_S^* H \Psi_S d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \\ E_T &= \int \Psi_T^* H \Psi_T d\vec{r}_1 d\vec{r}_2\end{aligned}\quad (2.40)$$

sendo H o operador hamiltoniano. A diferença entre as energias é

$$E_S - E_T = 2 \int \psi_a^*(\vec{r}_1)\psi_b^*(\vec{r}_2)H\psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1)d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.41)$$

Essa diferença entre as energias define a constante de troca (ou integral de troca), J :

$$J = \frac{E_S - E_T}{2} = \int \psi_a^*(\vec{r}_1)\psi_b^*(\vec{r}_2)H\psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1)d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.42)$$

Generalizando essa dedução para um sistema de n elétrons, Heisenberg propôs que a interação entre spins pode ser descrita pelo seguinte hamiltoniano:

$$H = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.43)$$

na qual J_{ij} é a constante de troca entre os spins i e j . Se $J > 0$, $E_S > E_T$, e o ordenamento paralelo dos spins será favorecido. Caso contrário, o alinhamento antiparalelo dos spins será preferível.

Calcular a constante de troca geralmente é complicado, mas mencionaremos aqui algumas características gerais. Para dois elétrons que estejam no mesmo átomo, J geralmente é positiva. Assim, o estado tripleto é mais estável, o que assegura um estado espacial antissimétrico, minimizando a repulsão eletrostática ao manter os elétrons separados. Este fato é consistente com a primeira regra de Hund.

A situação é bem diferente para dois elétrons em átomos vizinhos. Nesse caso, os estados resultantes se originarão da combinação de dois estados centrados um em cada átomo. Aqui é relevante lembrar que a energia de uma partícula em uma caixa unidimensional de comprimento L é proporcional a L^{-2} . Essa é uma energia cinética, e portanto, esse resultado demonstra que uma caixa pequena está relacionada a uma energia cinética elevada. Assim, os elétrons podem reduzir sua energia ao formar ligações, pois isso permite que orbitem dois átomos (ou seja, ocupem uma caixa maior). Os estados corretos a serem considerados nesse caso não são mais os orbitais atômicos, e sim orbitais moleculares (veja a figura 7). Estes podem ser de ligação (especialmente simétricos) ou anti-ligação (especialmente antissimétricos), sendo os orbitais de anti-ligação mais energéticos. Esse fato favorece o estado singleto (antissimétrico quanto as coordenadas de spin) e, portanto, J tende a ser negativa.

Em materiais magnéticos, a interação de troca entre elétrons em átomos magnéticos vizinhos seria o mecanismo mais óbvio que resultaria em um ordenamento espontâneo. No entanto, sistemas reais raramente são tão simples. Comumente, esta interação de troca direta não pode ser o mecanismo relevante por trás das propriedades magnéticas dos materiais, pois a sobreposição entre orbitais magnéticos de átomos vizinhos geralmente é insuficiente. Por exemplo, nos elementos terras-raras os elétrons $4f$ são fortemente localizados e permanecem próximos ao núcleo, com suas densidades de probabilidade se estendendo não muito além do que um décimo das distâncias interatômicas. Ou seja, a interação de troca direta não pode ser muito efetiva em terras-raras. Mesmo em metais de transição, tais como Co, Fe, e Ni, nos quais os orbitais $3d$ se estendem muito além do núcleo, é extremamente difícil justificar as propriedades magnéticas em termos da troca direta. Esses materiais são metais, de modo que o papel dos elétrons de condução não pode ser negligenciado. Uma descrição correta deve levar em consideração ambos os caracteres localizado e de banda dos elétrons.

Em muitos materiais magnéticos se faz necessário considerar um mecanismo de troca indireto. Certos sólidos iônicos, incluindo alguns óxidos e fluoretos, possuem estado fundamental magnético. Por exemplo, MnO e MnF₂ são ambos antiferromagnéticos, embora não haja uma sobreposição direta entre os elétrons dos íons Mn²⁺. A interação

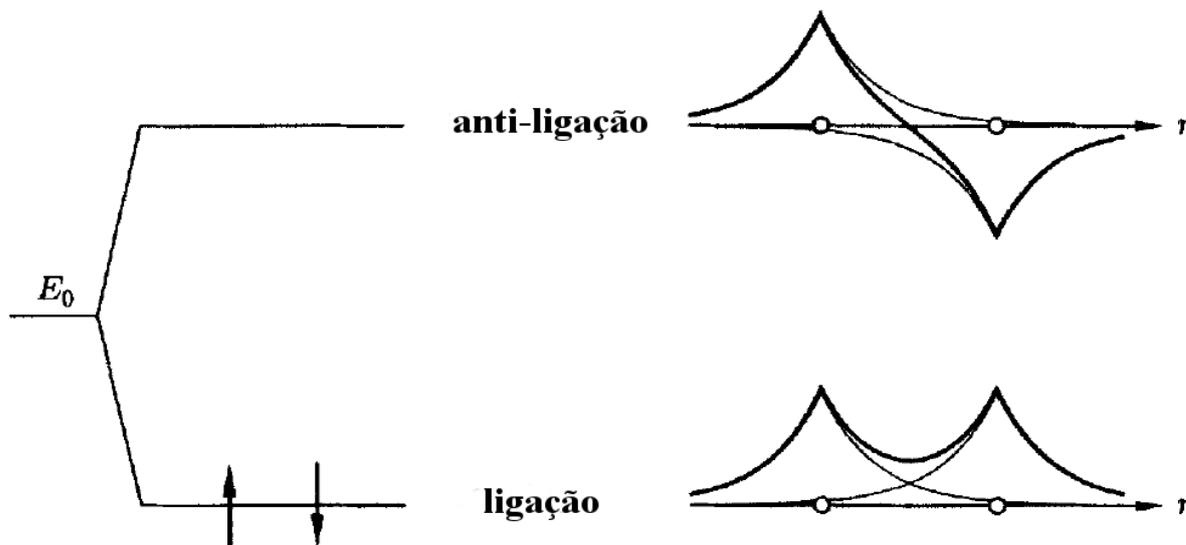


Figura 7 – Orbitais moleculares de uma molécula diatômica. O orbital de ligação, que corresponde à soma de dois orbitais atômicos (simétrico quanto à inversão espacial), tem menor energia do que o orbital de anti-ligação, que corresponde à diferença entre os orbitais atômicos (antissimétrico quanto à inversão espacial). Isto favorece o estado singleto, com os dois elétrons ocupando o orbital de ligação e o orbital de anti-ligação vazio. Este diagrama é apropriado para a molécula de hidrogênio H_2 , que possui energia menor do que dois átomos de hidrogênio isolados (E_0). Note que a molécula diatômica de hélio, He_2 , não se forma pois os quatro elétrons ocupariam ambos os orbitais moleculares, correspondendo a uma perda de energia em relação aos dois átomos isolados. Figura adaptada da referência [32].

que opera nesses sistemas é conhecida como supertroca, e pode ser definida como uma interação de troca indireta entre íons magnéticos intermediada por íons não-magnéticos.

Vamos tomar como exemplo o composto MnO . Neste material, os íons Mn^{2+} e O^{2-} estão dispostos alternadamente em cadeias lineares formando uma rede cúbica similar a do $NaCl$. Em cada um dos eixos cristalinos, o íon O^{2-} possui um orbital p ocupado orientado na direção da ligação $Mn-O-Mn$, como ilustra a figura 8. Cada íon Mn^{2+} possui cinco elétrons de valência, de modo que cada orbital $3d$ será ocupado por um elétron e seus spins serão todos paralelos.

É energeticamente favorável que os íons Mn^{2+} e O^{2-} formem ligações covalentes, pois isso permite que seus elétrons de valência tenham órbitas maiores, reduzindo suas energias cinéticas. Como o íon O^{2-} possui uma camada de valência totalmente preenchida, a ligação deve ocorrer através da transferência de elétrons dos íons O^{2-} para os orbitais semipreenchidos dos íons Mn^{2+} . Como ilustra a figura 9, vamos assumir que o íon Mn^{2+} a esquerda possui elétrons com spin up. Portanto, seguindo as regras de Hund, a ligação covalente só será possível se o íon O^{2-} ceder um elétron com spin down. Restará, então, um elétron com spin up no orbital p do íon O^{2-} , que poderá ser doado para o próximo

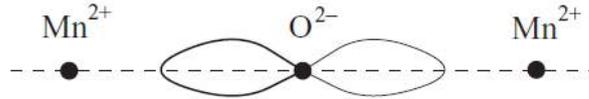


Figura 8 – Esquema das ligações Mn–O–Mn no composto MnO. Figura retirada da referência [31].

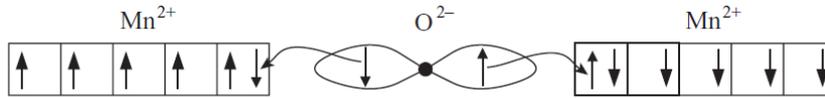


Figura 9 – Esquema do mecanismo de interação de supertroca no composto MnO. Figura retirada da referência [31].

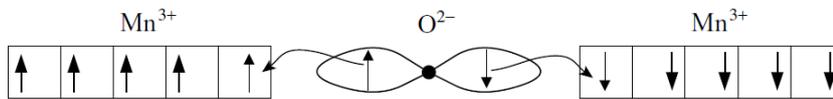


Figura 10 – Interação de supertroca entre dois orbitais $3d$ vazios, resultando em um ordenamento antiferromagnético dos momentos dos íons de Mn. Figura retirada da referência [31].

íon Mn^{2+} na cadeia. Seguindo o mesmo argumento, nota-se que a ligação só será possível se o segundo íon Mn^{2+} possuir elétrons com spin down. Assim, esta interação de troca mediada por íons de oxigênio leva a um alinhamento antiferromagnético dos íons Mn^{2+} .

Note que a interação de supertroca entre íons contendo orbitais d vazios (Mn^{3+} , por exemplo) também é antiferromagnética. Neste caso, o oxigênio doará elétrons que ocuparão os orbitais vazios, e segundo as regras de Hund, esses elétrons devem possuir spins com a mesma orientação dos elétrons nos orbitais ocupados. Este mecanismo é ilustrado na figura 10.

Em alguns óxidos contendo íons magnéticos com valências mistas (ou seja, que apresentem múltiplos estados de oxidação) a interação de supertroca leva a um ordenamento ferromagnético. Exemplos são compostos contendo manganês, que pode existir nos estados de oxidação 2, 3 e 4, ou seja, como Mn^{2+} , Mn^{3+} e Mn^{4+} . O alinhamento ferromagnético é causado por um mecanismo chamado de troca dupla, esquematizado na figura 11. O íon Mn^{3+} , que possui um orbital $3d$ vazio, receberá do oxigênio um elétron com spin paralelo aos spins que formam seu momento magnético, enquanto o íon Mn^{2+} , que possui todos os orbitais $3d$ semipreenchidos, aceitará um elétron com spin oposto. Além do ordenamento ferromagnético, a interação de troca dupla também permite que elétrons saltem de sítios contendo íons Mn^{2+} para sítios adjacentes contendo íons Mn^{3+} . Assim, os elétrons poderão se mover pela rede cristalina, e o material terá caráter metálico.

Além dos mecanismos descritos, a consideração do acoplamento spin-órbita resulta em uma interação de supertroca anisotrópica conhecida como interação de Dzyaloshinskii-

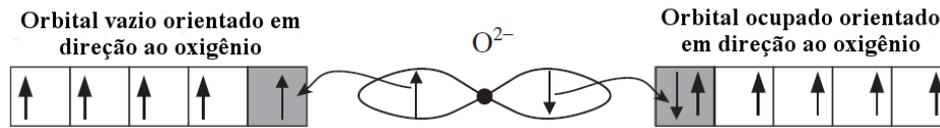


Figura 11 – Interação de troca dupla entre um orbital vazio e um orbital semipreenchido, levando ao alinhamento ferromagnético dos íons de Mn. Figura adaptada da referência [31].

Moriya (DM) [34, 35]. Considerando dois momentos magnéticos S_i e S_j o hamiltoniano de DM terá a forma:

$$H_{DM} = \vec{D}_{ij} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j) \quad (2.44)$$

O vetor de Dzyaloshinskii-Moriya \vec{D}_{ij} é de natureza fenomenológica, seu módulo e sua direção dependem da simetria do cristal considerado. Se a estrutura cristalina possuir um centro de inversão entre S_i e S_j , o vetor \vec{D}_{ij} será nulo [35], de modo que a interação de DM se manifesta apenas em cristais com simetria suficientemente baixa. Analisando a equação 2.44, nota-se que a interação de DM favorece um arranjo não-colinear dos momentos magnéticos, sendo mínima quando o ângulo entre eles é 90° . Na prática, esse alinhamento não ocorre devido à interação de supertroca, que é predominante. Ao invés disso, a interação de DM inclina os momentos magnéticos, de modo que o alinhamento entre eles deixa de ser perfeitamente paralelo, como ilustra a figura 12. Essa interação ocorre mais frequentemente em materiais antiferromagnéticos, produzindo uma pequena magnetização resultante perpendicular ao eixo dos momentos magnéticos. Este efeito é conhecido como ferromagnetismo fraco.

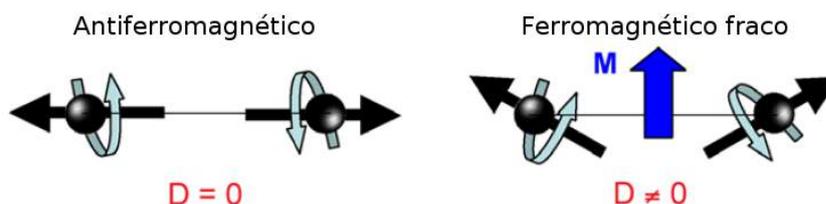


Figura 12 – A presença da interação de Dzyaloshinskii-Moriya ($\vec{D} \neq 0$) provoca a inclinação dos momentos magnéticos e uma magnetização resultante $\vec{M} \neq 0$. Figura adaptada da referência [36].

2.7 Ordenamentos magnéticos

Na seção anterior discutimos os tipos diferentes de interações magnéticas que atuam entre os momentos magnéticos em um sólido. Nesta seção, os estados magnéticos causados por essas interações serão apresentados. Alguns desses estados são ilustrados na figura 13. As ordens magnéticas incluem o ferromagnetismo, no qual todos os momentos estão alinhados paralelamente; antiferromagnetismo, no qual momentos adjacentes estão alinhados antiparalelamente; espirais e hélices magnéticas, nas quais a direção dos momentos precessa ao longo de um círculo ou cone; e vidros de spin, nos quais as direções dos momentos são aleatórias, porém fixas.

2.7.1 Ferromagnetismo

Materiais ferromagnéticos possuem uma magnetização espontânea mesmo na ausência de um campo aplicado. Devido à interação de troca, todos os momentos magnéticos estão alinhados em uma única direção. O hamiltoniano que descreve um material ferromagnético em um campo externo \vec{H} é

$$H = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + g\mu_B \sum_j \vec{S}_j \cdot \vec{H} \quad (2.45)$$

e a constante de troca será positiva, nesse caso. O primeiro termo é a energia de troca, já o segundo, a energia de Zeeman, que define a energia dos momentos magnéticos em um campo magnético externo.

Os momentos magnéticos em um material ferromagnético estão divididos em regiões, chamadas de domínios. Todos os momentos magnéticos dentro de um domínio apontam, na média, em uma mesma direção, de modo que cada domínio possui uma magnetização

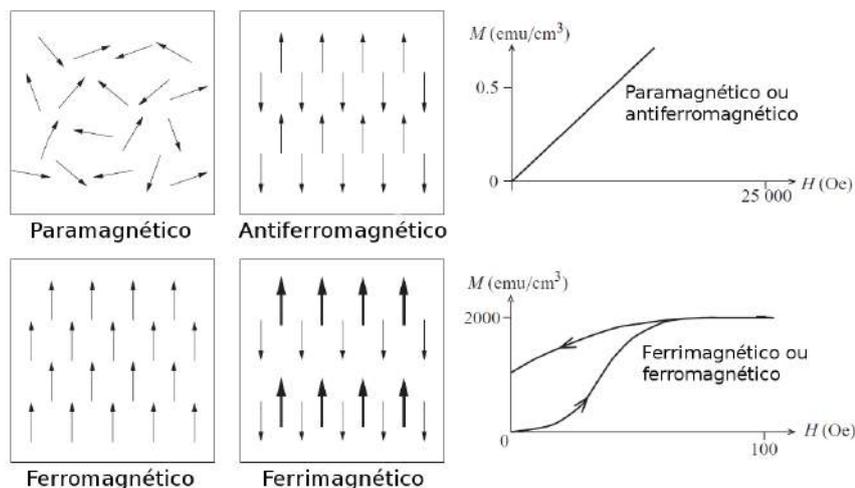


Figura 13 – Principais ordens magnéticas e o comportamento resultante da magnetização em função de um campo aplicado. Figura adaptada da referência [31].

resultante. Conforme a temperatura tende a zero, os momentos tendem ao alinhamento paralelo, e o domínio atinge sua magnetização máxima sem auxílio de um campo externo. Em uma porção macroscópica de um material ferromagnético a soma das contribuições de todos os domínios usualmente se cancela. Isso explica porque mesmo materiais notadamente ferromagnéticos, como o ferro metálico, podem não apresentar magnetização. A formação de domínios é um processo natural e reduz a energia potencial do sistema.

A dinâmica dos domínios magnéticos é determinante sobre as propriedades magnéticas. Ela está ligada ao comportamento histerético característico da magnetização de um ferromagnético (ou da densidade de fluxo magnético, \vec{B}) em função de um campo magnético externo, como ilustra a figura 14. A curva B vs H possui quatro regiões, cada uma relacionada a um processo diferente de magnetização:

- Região I (0-1): Magnetização por translação aumenta os domínios com orientação paralela a \vec{H} e reduz os domínios antiparalelos (veja figura 14(b));
- Região II (1-2): \vec{B} aumenta por meio de rotações irregulares dos domínios, passando de sua orientação original para uma direção de fácil magnetização mais próxima à direção de \vec{H} . Este fenômeno é conhecido como efeito Barkhausen.
- Região III (2-3): Os momentos magnéticos em todos os domínios rotacionam gradualmente em direção a \vec{H} ;
- Região IV (3-4): O aumento de \vec{H} resulta no ordenamento paralelo de todos os domínios, e a magnetização atinge seu valor de saturação.

Com a redução do campo externo, pode-se ver na figura 14 que o valor de \vec{B} no ponto 5 é praticamente idêntico ao ponto 4, mas com a redução subsequente de \vec{H} até zero \vec{B} não se anula, decrescendo por um caminho diferente e atingindo o valor B_R , denominado como densidade de fluxo remanente (relativo a uma magnetização remanente). Para levar \vec{B} a zero, um campo inverso $-\vec{H}_C$ se faz necessário. Este campo é chamado de coercitivo ou desmagnetizante. A formação de um ciclo de histerese implica que a magnetização de um material ferromagnético é irreversível. Os caminhos 3-4 e 4-5 são praticamente idênticos, indicando que a rotação dos domínios de uma direção de fácil magnetização para a direção de um campo externo é um processo reversível. Por outro lado, os caminhos 0-1-2-3 e 5-6-7 são bem diferentes, indicando que, uma vez orientados, os domínios não voltarão espontaneamente ao estado desordenado original. Isto ocorre porque é necessário realizar trabalho para movimentar as paredes de domínio. A energia necessária para a realização do processo de magnetização é dada pela área da histerese.

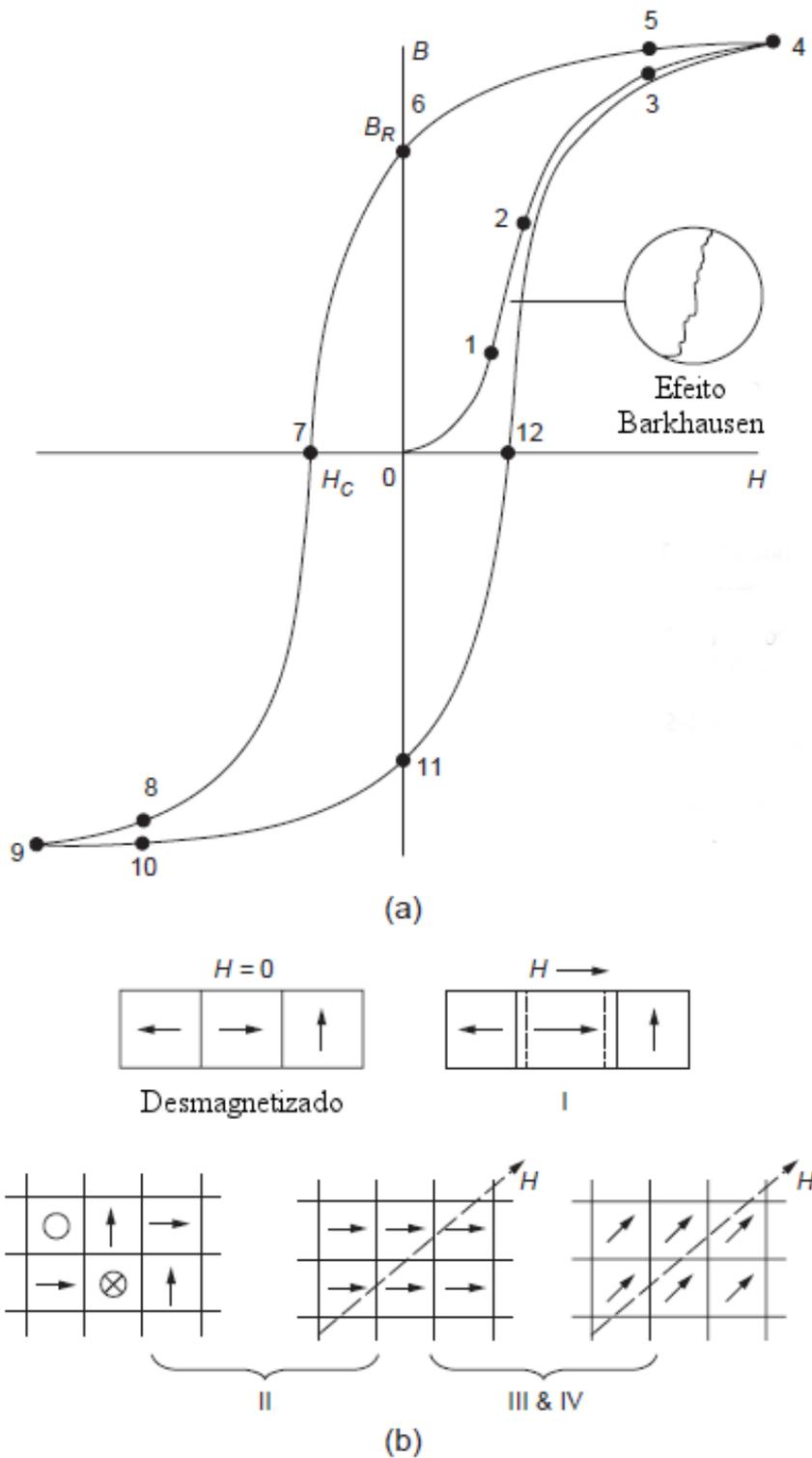


Figura 14 – (a) Ciclo de histerese de um material ferromagnético típico. (b) Processos de magnetização nas regiões I, II, III, e IV (veja o texto). Figura adaptada da referência [37].

2.7.2 Antiferromagnetismo

Quando a constante de troca é negativa, a interação entre momentos magnéticos tende a alinhar momentos adjacentes de forma antiparalela. Esta ordem é denominada de antiferromagnetismo. Pode-se pensar que um material antiferromagnético é composto por duas sub-redes magnéticas idênticas intercaladas. Embora uma dessas sub-redes apresente uma magnetização espontânea abaixo de uma dada temperatura crítica (chamada de temperatura de Néel, T_N), a segunda sub-rede também apresentará uma magnetização idêntica, porém oposta. Conseqüentemente, materiais antiferromagnéticos não apresentam magnetização espontânea resultante, e sua resposta a um campo magnético externo é similar a dos materiais paramagnéticos: a magnetização varia linearmente com o campo aplicado e a susceptibilidade é pequena e positiva.

Existem diversas formas de arranjar momentos magnéticos antiparalelamente em uma rede cristalina. Ou seja, é possível observar inúmeras estruturas magnéticas distintas em materiais antiferromagnéticos, que estão relacionadas à estrutura cristalina desses materiais. A figura 15 ilustra quatro ordenamentos antiferromagnéticos distintos que podem ser encontrados em uma estrutura cúbica simples.

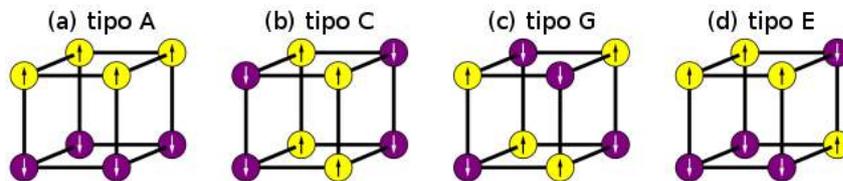


Figura 15 – Quatro ordens antiferromagnéticas possíveis em uma rede cúbica simples.

2.7.3 Ferrimagnetismo

De maneira similar aos antiferromagnéticos, materiais ferrimagnéticos também possuem duas sub-redes. No entanto suas magnetizações não são idênticas e, portanto, o material possuirá uma magnetização resultante. Como as interações em cada sub-rede são distintas, suas magnetizações terão, geralmente, dependências diferentes com a temperatura. A própria magnetização resultante pode ter um comportamento bastante complicado em função da temperatura. Em alguns casos, uma das sub-redes pode dominar a magnetização a baixas temperaturas, enquanto a segunda sub-rede será predominante em altas temperaturas. Assim, a magnetização resultante poderá ir a zero e ter seu sentido invertido em uma dada temperatura, chamada temperatura de compensação.

2.7.4 Espirais magnéticas

Por fim, apresentaremos uma ordem exótica que será fundamental no decorrer desta tese: as espirais ou hélices magnéticas. A figura 16 ilustra esquematicamente algumas estruturas magnéticas espirais em uma cadeia unidimensional de momentos magnéticos \vec{S} . Nesse sistema, a estrutura magnética pode ser colinear (16(a)) ou não-colinear (16(b)-(e)). Aqui, e_{ij} é um vetor unitário conectando os momentos vizinhos i e j e aponta na mesma direção do vetor de propagação da espiral, \vec{q} . O produto vetorial ($\vec{S}_i \times \vec{S}_j$) é paralelo ao eixo de rotação dos momentos magnéticos. Se o eixo de rotação e o vetor de propagação forem paralelos, a estrutura será do tipo parafuso (16(b)). Caso sejam perpendiculares, a estrutura resultante será do tipo cicloidal (16(c)). Estruturas mais complexas são do tipo cônicas, nas quais uma componente ferromagnética coexiste com uma estrutura em parafuso (16(d)) ou cicloidal (16(e)). Estas estruturas geralmente são formadas pela aplicação de um campo magnético baixo sobre um material com espiral em parafuso ou cicloidal.

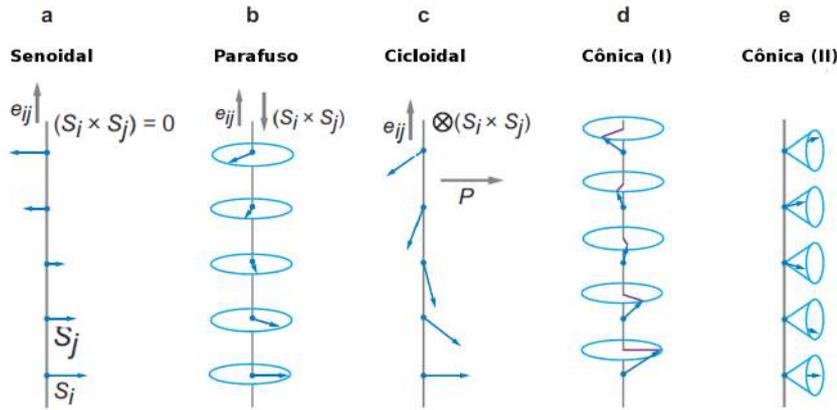


Figura 16 – Ilustração esquemática de algumas estruturas magnéticas espirais. (a) Senoidal; (b) Parafuso; (c) Cicloidal; (d) e (e) cônicas. Configurações geométricas do vetor unitário e_{ij} e da quiralidade ($\vec{S}_i \times \vec{S}_j$) de cada estrutura também são mostrados. Figura adaptada da referência [38].

Esses tipos de estruturas se formam em materiais nos quais os átomos magnéticos estão dispostos em camadas. O alinhamento dos momentos em cada camada é ferromagnético, e a interação entre camadas pode ser descrita por uma constante de troca para primeiros vizinhos, J_1 , e uma constante de troca distinta, J_2 , entre segundos vizinhos. Assumindo que os momentos em planos basais (isto é, os planos das camadas atômicas) adjacentes formem um ângulo θ , então a energia do sistema pode ser descrita por

$$E = -2NS^2(J_1 \cos\theta + J_2 \cos 2\theta) \quad (2.46)$$

na qual N representa o número de átomos em cada plano. A energia será minimizada

quando $\partial E/\partial\theta = 0$, que resulta em

$$(J_1 + 4J_2\cos\theta)\sin\theta = 0 \quad (2.47)$$

Soluções da equação 2.47 são $\sin\theta = 0$, o que implica em $\theta = 0$ ou $\theta = \pi$ (o que equivale aos ordenamentos ferromagnético e antiferromagnético), ou

$$\cos\theta = -\frac{J_1}{4J_2} \quad (2.48)$$

Esta última solução equivale a um ordenamento espiral e é mais favorável do que o ferromagnetismo e o antiferromagnetismo quando $J_2 < 0$ e $|J_1| < 4|J_2|$. Geralmente a estrutura espiral não é comensurada com a rede cristalina. Isso significa que os momentos magnéticos em quaisquer dois planos do cristal nunca apontarão exatamente na mesma direção [32].

3 Propriedades dielétricas

A palavra dielétrico é derivada do prefixo grego *dia* que significa “através”. Assim, um material dielétrico é aquele que permite a passagem de um campo elétrico ou de um fluxo elétrico, mas não de partículas. Isto implica que um dielétrico não permite a passagem de qualquer partícula, incluindo elétrons. Portanto, materiais dielétricos são classificados como isolantes elétricos, embora todos os dielétricos reais apresentem imperfeições que permitem, até um certo grau, a passagem de corrente. Este capítulo tratará dos fenômenos causados ao se aplicar um campo eletromagnético sobre materiais dielétricos sólidos. Tais fenômenos dielétricos incluem polarizações elétricas espontânea e induzida, processos de relaxação, e o comportamento de portadores de cargas responsáveis pelas propriedades elétricas e ópticas dos materiais. Um tópico tão abrangente não pode ser tratado em sua totalidade dentro das limitações de uma tese. Textos mais avançados e aprofundados sobre o assunto podem ser encontrados nas referências [37, 39–41]

3.1 Conceitos básicos

A interação de campos eletromagnéticos com a matéria é descrita pelas equações de Maxwell

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (3.1)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (3.2)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (3.3)$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho \quad (3.4)$$

nas quais \vec{E} , \vec{D} , \vec{H} e \vec{B} denotam, respectivamente, o campo elétrico, a densidade de fluxo elétrico (ou deslocamento elétrico), o campo magnético e a densidade de fluxo magnético (ou indução magnética). \vec{J} é a densidade de corrente elétrica e ρ representa a densidade volumétrica de cargas. Essas equações implicam que quando um material está sujeito a um campo eletromagnético externo, em qualquer ponto desse material existirão quatro grandezas vetoriais, \vec{E} , \vec{D} , \vec{H} e \vec{B} .

Como visto no capítulo 2, o parâmetro \vec{B} está relacionado a \vec{H} , do mesmo modo os parâmetros \vec{D} e \vec{E} , e \vec{J} e \vec{E} estão relacionados segundo as equações:

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (3.5)$$

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} \quad (3.6)$$

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (3.7)$$

sendo, μ , ε e σ , respectivamente, a permeabilidade magnética, a permissividade elétrica e a condutividade elétrica do meio. A beleza das equações de Maxwell reside no fato de que uma vasta gama de fenômenos eletromagnéticos pode ser descrita por apenas algumas variáveis. Os parâmetros μ , ε e σ caracterizam, de forma geral, as propriedades eletromagnéticas dos materiais. A natureza desses parâmetros está diretamente ligada aos efeitos agregados de deformação da estrutura atômica e do movimento de cargas elétricas causados por campos eletromagnéticos, que se dá principalmente por meio da magnetização, polarização e condução elétrica. Usualmente se utilizam os valores relativos de μ e ε , dados por

$$\mu_r = \mu/\mu_0 \quad (3.8)$$

$$\varepsilon_r = \varepsilon/\varepsilon_0 \quad (3.9)$$

sendo $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} H/m$ e $\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} F/m$ a permeabilidade magnética e a permissividade elétrica do vácuo, respectivamente. μ_r e ε_r são chamadas, respectivamente, de permeabilidade relativa e permissividade relativa (ou simplesmente constante dielétrica).

Como visto, os fenômenos decorrentes da interação de campos elétricos com a matéria serão descritos pelas equações de Maxwell. No entanto, essas equações não deixam claro a natureza desses fenômenos, que dependerá do caráter do meio em questão. Em materiais sólidos, podemos observar fenômenos distintos dependendo de suas estruturas atômicas, moleculares e cristalinas, e também de parâmetros físicos como temperatura e pressão. Por exemplo, ao submetemos um material condutor a um campo elétrico uniforme estático (como o encontrado no interior de um capacitor de placas paralelas), seus portadores de carga se moverão e se acumularão em sua superfície. Deste modo, temos que a constante dielétrica de um metal em um campo elétrico estático tende ao infinito (ela será finita se o material for submetido a um campo dinâmico, como será discutido mais adiante).

Fenômenos mais interessantes são observados ao submeter-se um material dielétrico a um campo elétrico. Devido ao seu caráter isolante, os elétrons e íons contidos no material

não poderão se mover livremente para a superfície, como ocorre em metais, ao invés disso, o campo elétrico produzirá uma polarização.

A polarização, \vec{P} , é o análogo elétrico da magnetização, discutida no capítulo 2. Assim, a polarização macroscópica de um material está relacionada à quantidade de momentos de dipolo microscópicos \vec{p} contidos em um volume V deste material segundo a equação

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum \vec{p}_i \quad (3.10)$$

Moléculas (ou partículas) possuirão momento de dipolo se os centros geométricos das cargas elétricas positivas e negativas não coincidirem. O caso mais simples seria o de uma carga puntual positiva $+q$ separada por uma distância \vec{d} de uma carga negativa $-q$, resultando em um momento de dipolo $\vec{p} = q\vec{d}$. Para uma distribuição de cargas qualquer $\rho(\vec{r})$, o momento de dipolo pode ser calculado por meio de

$$\vec{p} = \int_V \vec{r} \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (3.11)$$

Assim como um material magnetizado produz um campo magnético, um material polarizado produzirá um campo elétrico. Este campo terá a forma da somatória dos campos gerados por duas densidades de carga: uma densidade volumétrica de carga de polarização

$$\rho_P = -\nabla \cdot \vec{P} \quad (3.12)$$

associada à maior ou menor homogeneidade da polarização dentro do volume V , e também a densidade superficial de carga de polarização

$$\varsigma_P = \vec{P} \cdot \hat{n} \quad (3.13)$$

que está ligada à componente da polarização orientada na direção normal à superfície do dielétrico. A derivação completa do campo elétrico gerado pela polarização pode ser encontrada na referência [42]. Além disso, a polarização define o deslocamento dielétrico associado à resposta do material a um campo elétrico externo. Assim, a equação 3.6 pode ser reescrita como:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (3.14)$$

A nossa discussão deixou claro que a polarização em um material dielétrico é causada pela aplicação de um campo elétrico externo, embora ainda não tenhamos abordado os

mecanismos microscópicos responsáveis pelo surgimento da polarização (o que será feito na seção seguinte). Para a maioria das substâncias, se considerarmos campos elétricos de intensidade relativamente baixa, a relação entre a polarização e o campo elétrico será dada por

$$\vec{P} = \chi_e \vec{E} \quad (3.15)$$

A constante de proporcionalidade, χ_e , é chamada de susceptibilidade elétrica do meio. Os efeitos da estrutura atômica do material e de parâmetros físicos (temperatura, pressão, etc.) sobre a polarização estarão implícitos no valor de χ_e . A susceptibilidade elétrica está relacionada à permissividade segundo a equação

$$\chi_e = \varepsilon - \varepsilon_0 \quad (3.16)$$

ou seja, toda a informação sobre a estrutura microscópica do material contida em χ_e também estará contida em ε .

Note que o campo \vec{E} na equação 3.15 é o campo total. Ele incluirá o campo produzido pela própria polarização, além de qualquer outra contribuição existente. Por exemplo, ao colocar-se um pedaço de material dielétrico em um campo externo \vec{E}_0 , não será possível calcular a polarização diretamente pela equação 3.15. O campo externo polarizará o material, a polarização, por sua vez, produzirá seu próprio campo elétrico que contribuirá para o campo total, modificando a polarização e assim sucessivamente até que uma situação de equilíbrio seja alcançada.

Materiais que obedecem as equações 3.6 e 3.15 são chamados de dielétricos lineares e isotrópicos. São lineares pois a relação entre o campo elétrico, a polarização e o deslocamento elétrico é linear, e isotrópicos por possuírem uma única susceptibilidade elétrica, independente da direção espacial em que ela é medida. Para campos elétricos suficientemente intensos, a relação entre a polarização e o campo elétrico se torna mais complicada, e efeitos não-lineares podem aparecer. Neste caso, a relação 3.15 se torna

$$\vec{P} = \chi_e \vec{E} + \sum_{i=1,3,5,\dots} \beta_i E^{i+1} \vec{E} \quad (3.17)$$

Os coeficientes β_i são chamados de hiperpolarizabilidades. Note que, devido a argumentos de simetria e termodinâmicos ($\vec{P}(\vec{E}) = -\vec{P}(-\vec{E})$), apenas as potências ímpares de E contribuem nesta série.

3.2 Mecanismos de polarização

Os momentos de dipolo microscópicos contidos em um material podem ser induzidos ou permanentes. De modo geral, esses momentos serão dados pela seguinte equação

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}_{loc} \quad (3.18)$$

na qual α é chamada de polarizabilidade e será uma grandeza escalar se as partículas (átomos, moléculas) constituintes do material possuírem simetria esférica. Caso as partículas não possuam simetria esférica, \vec{p} e \vec{E} não serão colineares, e α será um tensor. Por clareza e simplicidade, consideraremos apenas materiais homogêneos para os quais α é um escalar. Note que \vec{p} depende do campo local, que é o campo total existente nas vizinhanças de cada partícula polarizada, e não é exatamente igual a um campo externo aplicado.

O valor da polarizabilidade depende do mecanismo responsável pelo aparecimento dos momentos de dipolo no material. Para campos elétricos externos de baixa intensidade (i. e., muito menores que os campos interatômicos) e materiais com baixa condutividade, três mecanismos principais predominam:

- Polarização eletrônica: Devido ao deslocamento das nuvens eletrônicas em relação ao núcleo.
- Polarização atômica ou iônica: Devido ao deslocamento de átomos constituintes de moléculas poliatômicas.
- Polarização orientacional: Devido à orientação de dipolos permanentes na direção e sentido do campo elétrico. É o principal mecanismo de polarização em líquidos e gases.

Para campos intensos o suficiente para romper a rigidez dielétrica do material, ou materiais com alta concentração de portadores de carga, o deslocamento de portadores, formando distribuições espaciais de carga nas superfícies ou contornos de grão também é importante. Esse mecanismo pode ser denominado polarização interfacial. Deve-se atentar ao fato de que as polarizações atômica e eletrônica são fenômenos intramoleculares ligados ao deslocamento elástico de cargas. As interações envolvidas são coulombianas e, portanto, são fenômenos pouco dependentes da temperatura do material. A polarização orientacional, por outro lado, é um fenômeno intermolecular ligado à rotação das moléculas. Este mecanismo é afetado pela agitação térmica e, também, pela inércia das moléculas vizinhas, ou seja, pela interação entre moléculas. Além disso, esses fenômenos levam intervalos de tempo diferentes para ocorrerem e voltarem ao equilíbrio após a remoção do campo. O retorno dos momentos de dipolo permanentes ao estado inicial é um processo gradual e relativamente longo. Este processo é chamado de relaxação. Um fenômeno de

relaxação ocorre quando forças restauradoras tendem a trazer o sistema de volta ao seu estado inicial.

A polarizabilidade total de um material compreende quatro componentes

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_o + \alpha_d \quad (3.19)$$

sendo α_e , α_i , α_o , e α_d as polarizabilidades devidas às polarizações eletrônica, atômica, orientacional e interfacial, respectivamente. Materiais ferroelétricos possuem mais uma componente chamada de polarização espontânea. As propriedades destes materiais serão discutidas mais adiante.

3.3 Polarização e relaxação em campos elétricos variáveis

Ao aplicar-se um campo elétrico em um material dielétrico, um intervalo de tempo finito será necessário para que a polarização se estabeleça e atinja seu valor máximo. Cada mecanismo de polarização responderá ao campo externo em um intervalo de tempo característico, que pode variar entre 10^{-15} e 10^5 segundos, como ilustra a figura 17, na qual considera-se um material submetido a um campo elétrico descrito por uma função degrau. Do mesmo modo, ao remover-se o campo elétrico externo, um intervalo de tempo transcorrerá até que os dipolos atinjam uma distribuição aleatória e a polarização decaia à zero. Este tempo necessário para a polarização e despolarização determinará as propriedades dielétricas dos materiais, quando sujeitos a campos elétricos oscilantes.

Os mecanismos de polarização podem ser divididos em dois regimes: o regime de ressonância e o regime de relaxação. As polarizações associadas à vibração de elétrons (polarização eletrônica) e átomos (polarização iônica) pertencem ao regime de ressonância, pois uma ressonância ocorrerá quando a frequência do campo aplicado se aproximar da frequência natural de oscilação desses sistemas. Já a polarização causada pelo movimento de cargas, seja pela orientação de dipolos ou pela translação de portadores de carga, pertence ao regime de relaxação, pois durante o processo de polarização e despolarização um fenômeno de relaxação ocorre devido ao tempo necessário para que esses processos superem a inércia do meio.

O primeiro passo para discutir as propriedades de meios dielétricos submetidos a campos elétricos variáveis no tempo é generalizar a constante dielétrica, que se torna uma grandeza complexa dada por

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (3.20)$$

sendo ε' a permissividade dielétrica relativa e ε'' o fator de perda, relacionado com a

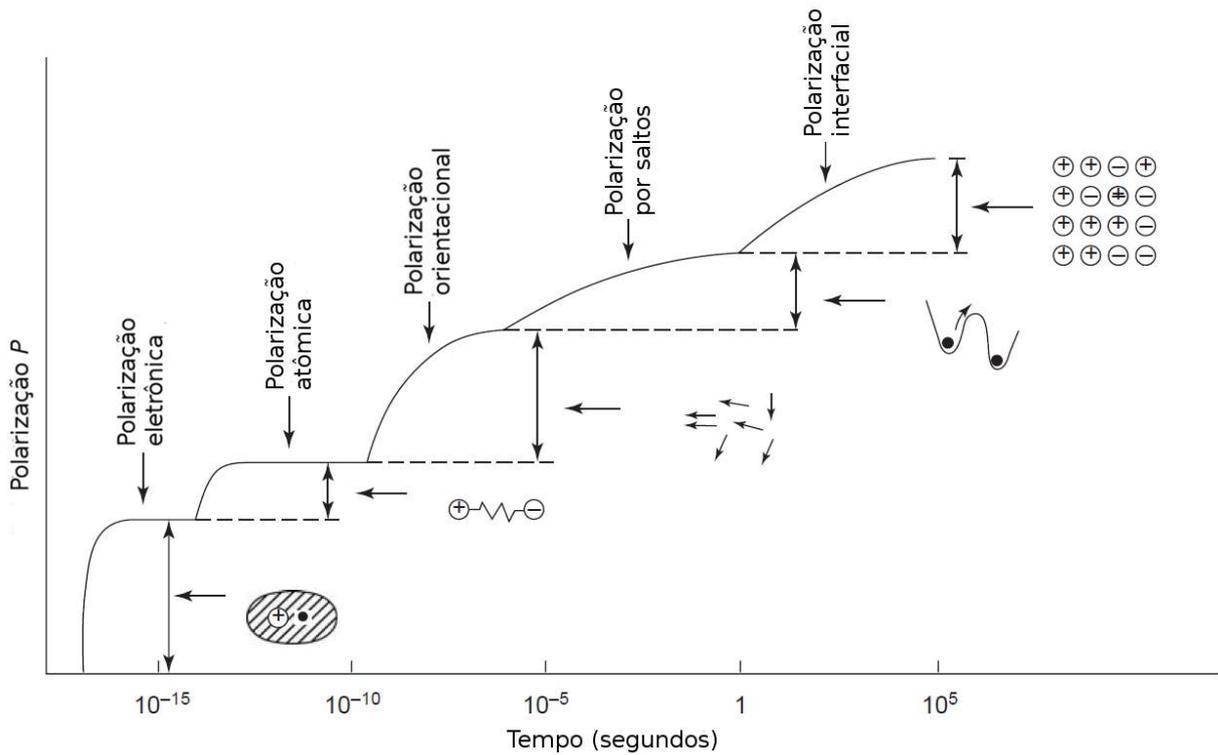


Figura 17 – Variação dos diferentes tipos de polarização em função do tempo considerando um campo elétrico aplicado descrito por uma função degrau. Figura retirada da referência [37].

dissipação de energia que ocorre durante a orientação dos dipolos. Geralmente, a perda dielétrica é determinada por meio de um parâmetro conhecido como tangente de perda, dado por

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (3.21)$$

sendo δ conhecido como ângulo de perda.

Vamos agora analisar o comportamento da polarização quando um meio dielétrico é submetido a um campo elétrico descrito por uma função degrau (ou seja, $E = \text{constante}$) que é removido no instante $t = 0$. Para um dielétrico geral, a polarização total é a somatória das polarizações eletrônica, iônica, orientacional e interfacial. Por simplicidade desconsideraremos a polarização por saltos e polarização interfacial, relacionadas ao movimento de portadores de carga. Assim,

$$\vec{P} = \vec{P}_E + \vec{P}_I + \vec{P}_O \quad (3.22)$$

Como o tempo de resposta das polarizações eletrônica e iônica é muito curto, pode-se

assumir que são constantes no intervalo de frequências de 0 a 10^{12} Hz. Essas contribuições podem ser agrupadas na forma

$$\vec{P}_\infty = \vec{P}_E + \vec{P}_I \quad (3.23)$$

Utilizando as expressões 3.15 e 3.16,

$$\vec{P}_\infty = (\varepsilon_\infty - 1)\varepsilon_0\vec{E} \quad (3.24)$$

Da mesma forma, \vec{P}_O pode ser definida no instante $t = 0$ como sendo

$$\vec{P}_O = (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)\varepsilon_0\vec{E} \quad (3.25)$$

na qual ε_S representa a constante dielétrica do material em $t = 0$, ou seja, se refere à polarização total do material. Assim, a polarização total fica

$$\vec{P} = \vec{P}_\infty + \vec{P}_O = (\varepsilon_\infty - 1)\varepsilon_0\vec{E} + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)\varepsilon_0\vec{E} \quad (3.26)$$

Pode-se considerar que as polarizações eletrônica e iônica seguem instantaneamente o campo externo \vec{E} . Em outras palavras, \vec{P}_∞ e \vec{E} estão em fase, enquanto, \vec{P}_O e \vec{E} estão defasados, já que os dipolos não se orientam instantaneamente com o campo. A polarização orientacional leva tempo para responder à remoção do campo, decaindo com uma determinada taxa, dada por

$$\frac{d\vec{P}_O(t)}{dt} = -\frac{\vec{P}_O(t)}{\tau} \quad (3.27)$$

sendo τ o tempo de relaxação macroscópico. Utilizando a equação 3.25, a solução da equação 3.27 é dada por:

$$\vec{P}_O(t) = (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)\varepsilon_0\vec{E} \exp(-t/\tau) \quad (3.28)$$

Portanto, a equação 3.27 dá a taxa de despolarização para um campo externo definido por uma função degrau. Analogamente, pode-se determinar a taxa de polarização considerando as condições de contorno $\vec{P}_O = 0$ e $\vec{E} \neq 0$ em $t = 0$. Neste caso, a solução da equação 3.27 é

$$\vec{P}_O(t) = (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)\varepsilon_0\vec{E}[1 - \exp(t/\tau)] \quad (3.29)$$

Considerando um campo externo variável $\vec{E}(u)$ aplicado a um meio dielétrico durante um intervalo de tempo t , de modo que $u < t < u + du$ e $\vec{E}(u) = 0$ para $t < u$ e $t > u + du$. A polarização $\vec{P}_O(t)$ leva algum tempo para responder ao campo e irá variar para $t > u$. Assim que $\vec{P}_O(t)$ alcançar o valor $\vec{P}_O(u + du)$ no instante $u = t + du$, a polarização decairá gradualmente. Durante o período de polarização $u < t < u + du$ a variação em $\vec{P}_O(t)$ pode ser expressa por

$$d\vec{P}_O(t - u) = (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)\varepsilon_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t - u}{\tau}\right) \right] d\vec{E}(u) \quad (3.30)$$

A polarização total é dada pela soma de \vec{P}_∞ , que responde instantaneamente ao campo, e $\vec{P}_O(t)$, que é governada pela equação 3.30. Assim,

$$d\vec{P}(t - u) = (\varepsilon_\infty - 1)\varepsilon_0 d\vec{E}(u) + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)\varepsilon_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t - u}{\tau}\right) \right] d\vec{E}(u) \quad (3.31)$$

De acordo com o princípio de superposição, a polarização total em um instante de tempo t é a superposição de todos os incrementos $d\vec{P}$. Portanto, integrando a equação 3.31,

$$\vec{P}(t) = (\varepsilon_\infty - 1)\varepsilon_0 \vec{E}(t) + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)\varepsilon_0 \int_0^t \frac{\vec{E}(u)}{\tau} \exp\left(-\frac{t - u}{\tau}\right) du \quad (3.32)$$

Para um campo aplicado descrito por uma função degrau, a solução da equação 3.32 resulta em

$$\vec{P} = (\varepsilon_\infty - 1)\varepsilon_0 \vec{E} + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)\varepsilon_0 \vec{E} [1 - \exp(-t/\tau)] \quad (3.33)$$

Já se o campo aplicado é um sinal senoidal de forma

$$E = E_0 \cos(\omega t) = \text{Re}[E_0 \exp(j\omega t)] \quad (3.34)$$

\vec{P}_∞ pode seguir o campo instantaneamente, enquanto \vec{P}_O apresenta um atraso, ou seja, uma defasagem. Para analisar esse caso, deve-se considerar que \vec{P} atinge seu estado

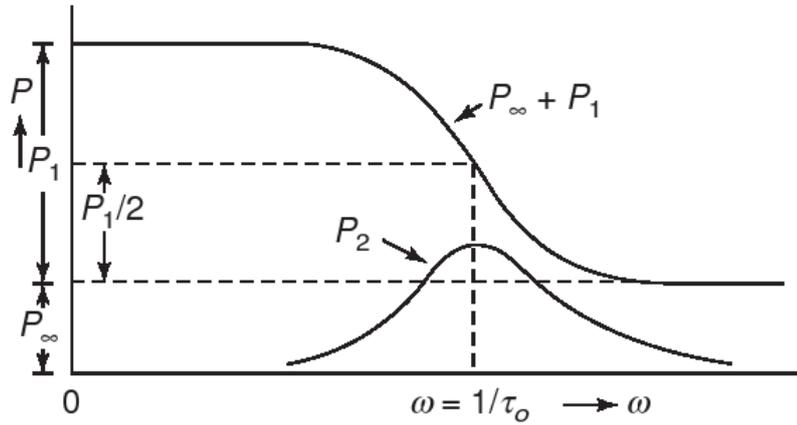


Figura 18 – A variação de P_∞ , P_1 e P_2 em função da frequência. Figura retirada da referência [37].

estacionário em $t = 0$, assim o limite inferior da integral na equação 3.32 se torna $-\infty$. A solução da equação 3.32 é dada por

$$\vec{P} = (\varepsilon_\infty - 1)\varepsilon_0 E_0 \cos(\omega t) + \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)\varepsilon_0 E_0 \cos(\omega t)}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)\omega \tau \varepsilon_0 E_0 \sin(\omega t)}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3.35)$$

A partir da equação 3.35, fica claro que para $\omega \gg 1/\tau$, os dipolos são incapazes de se orientar ao campo e a polarização vai gradualmente a zero. A componente defasada de $\pi/2$ com relação ao campo é chamada de perda dielétrica, e representa a perda de energia em forma de absorção. Este termo é máximo para $\omega = 1/\tau$ e diminui para frequências maiores e menores. Definindo

$$\vec{P}_1 = \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)\varepsilon_0 E_0}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3.36)$$

$$\vec{P}_2 = \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)\omega \tau \varepsilon_0 E_0}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3.37)$$

a equação 3.35 pode ser reescrita como

$$\vec{P} = (\vec{P}_\infty + \vec{P}_1) \cos(\omega t) + \vec{P}_2 \sin(\omega t) \quad (3.38)$$

A variação dessas componentes com a frequência está ilustrada na figura 18.

A variação de parâmetros dielétricos, como P e ε^* , com a frequência é conhecida como dispersão dielétrica. Nenhum material está livre de perdas dielétricas, e, portanto, nenhum material é livre de absorção e dispersão. Isso significa que nenhum material possui constante

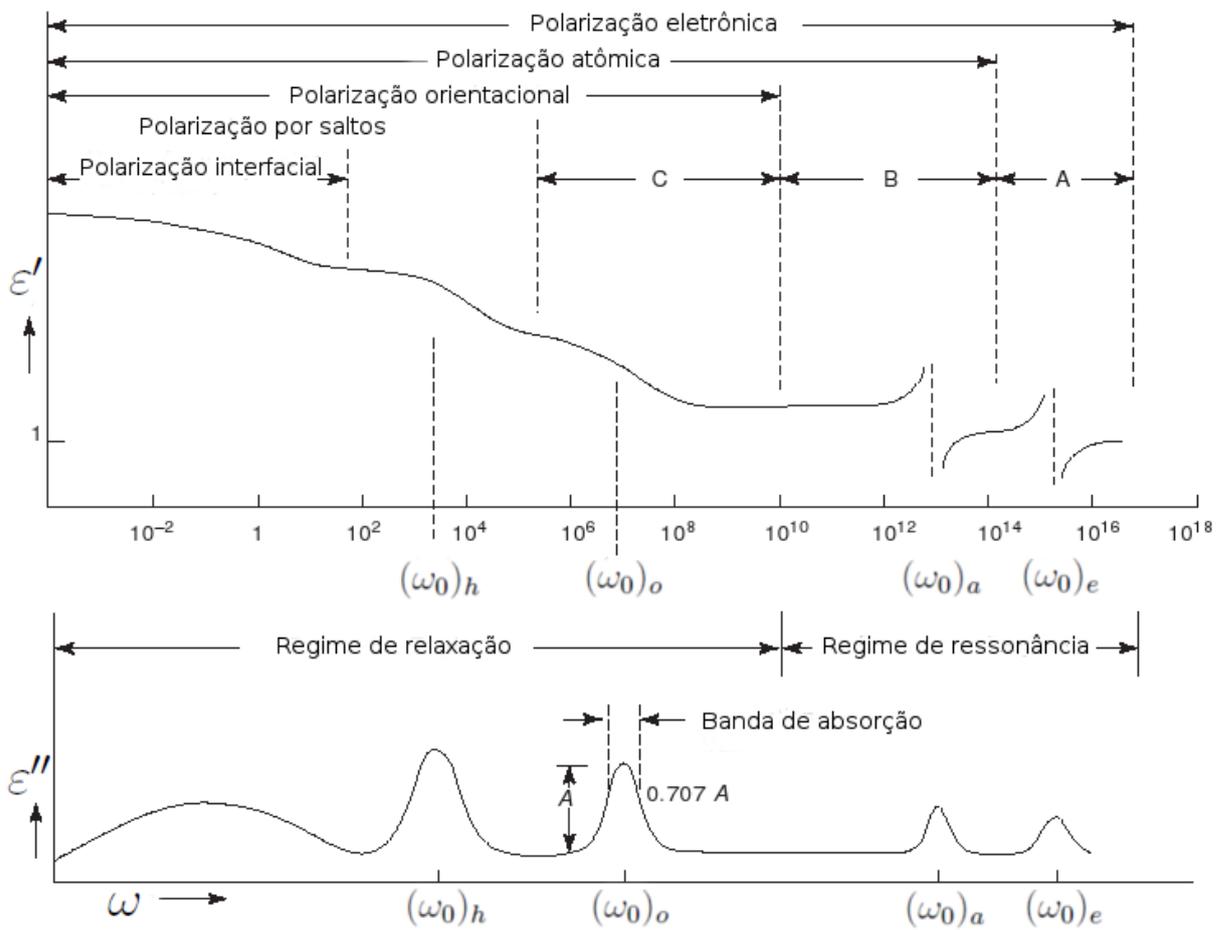


Figura 19 – Constante dielétrica (ϵ') e fator de perda (ϵ'') em função da frequência angular do sinal aplicado. Figura adaptada da referência [37].

dielétrica independente da frequência. De fato, essa é uma propriedade intrínseca de todos os dielétricos. A variação de ϵ' e ϵ'' em um amplo intervalo de frequências, envolvendo diversos processos de polarização, é apresentada na figura 19.

O primeiro modelo para o fenômeno da dispersão dielétrica foi proposto por Debye [43], no qual considera-se um meio composto de dipolos não interagentes submetidos a um campo elétrico oscilatório de forma

$$E = E_0 \exp(j\omega t) \quad (3.39)$$

a expressão 3.35 pode ser reescrita como

$$P = \left[\epsilon_\infty - 1 + \frac{(\epsilon_S - \epsilon_\infty)}{1 + \omega^2 \tau^2} \right] \epsilon_0 E_0 \exp(j\omega t) - j \left[\frac{(\epsilon_S - \epsilon_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right] \epsilon_0 E_0 \exp(j\omega t) \quad (3.40)$$

de acordo com a equação 3.24, a polarização também pode ser escrita como

$$P = [(\varepsilon' - 1) - j\varepsilon'']\varepsilon_0 E_0 \exp(j\omega t) \quad (3.41)$$

Comparando as equações 3.40 e 3.41, obtém-se

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (3.42)$$

com

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S + \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (3.43)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (3.44)$$

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{\varepsilon_S + \varepsilon_\infty\omega^2\tau^2} \quad (3.45)$$

As equações, 3.42, 3.43 e 3.44 compõem o modelo de Debye. Este modelo considera a existência de apenas um tempo de relaxação, τ . A constante dielétrica complexa é dependente da temperatura por meio das dependências de $(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)$ e τ . Os valores de ε' , ε'' e $\tan \delta$ em relação à frequência são apresentados na figura 20.

Examinando as equações do modelo de Debye, e a figura 20, observamos as seguintes características:

- Para valores pequenos de $\omega\tau$, $\varepsilon' \approx \varepsilon_S$ devido ao termo quadrático no denominador da equação 3.43. Pelo mesmo motivo ε'' também terá valores baixos. Naturalmente, $\varepsilon'' = 0$ para $\omega\tau = 0$, o que caracteriza um campo aplicado estático.
- Para valores altos de $\omega\tau$, $\varepsilon' = \varepsilon_\infty$ e ε'' será baixo.
- Para frequências intermediárias ε'' será máximo para um valor particular de $\omega\tau$.

Podemos determinar facilmente as frequências para as quais ε'' e $\tan \delta$ são máximos simplesmente derivando as equações 3.44 e 3.45 em relação a ω . O valor máximo de ε'' ocorre em ω_0 , para o qual $\omega_0\tau = 1$. Nesta frequência, ε' , ε'' , e $\tan \delta$ tem os seguintes valores

$$\varepsilon'|_{\omega_0} = \frac{\varepsilon_S + \varepsilon_\infty}{2} \quad (3.46)$$

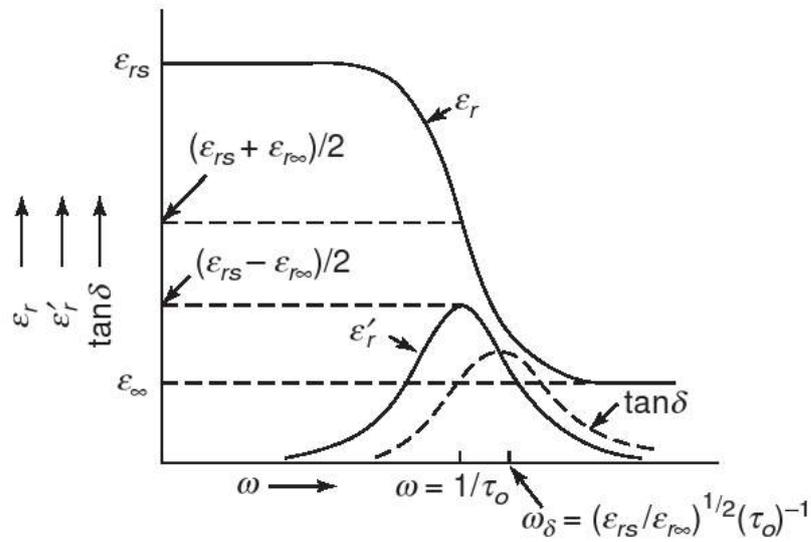


Figura 20 – Variação da constante dielétrica (ϵ_r), fator de perda (ϵ'_r) e tangente de perda ($\tan \delta$) em função da frequência do sinal aplicado para o modelo de Debye. Figura retirada da referência [37].

$$\epsilon''|_{\omega_0} = \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{2} \quad (3.47)$$

$$\tan \delta|_{\omega_0} = \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{\epsilon_S + \epsilon_\infty} \quad (3.48)$$

No entanto, o valor máximo de $\tan \delta$ não ocorre em ω_0 , e sim em ω_δ , para o qual $\omega_\delta \tau = (\epsilon_S/\epsilon_\infty)^{1/2} > 1$. Nesta frequência, $\tan \delta$ vale

$$\tan \delta|_{\omega_\delta} = \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{2(\epsilon_S \epsilon_\infty)^{1/2}} \quad (3.49)$$

As equações 3.43 e 3.44 podem ser reescritas como

$$\frac{\epsilon' - \epsilon_\infty}{\epsilon_S - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3.50)$$

$$\frac{\epsilon''}{\epsilon_S - \epsilon_\infty} = \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3.51)$$

Estas duas equações são as equações paramétricas de um círculo no plano $\epsilon' - \epsilon''$, conhecido como diagrama de Argand, Cole-Cole ou Nyquist. Eliminando $\omega \tau$ das equações 3.50 e 3.51, encontra-se

$$\left(\epsilon' - \frac{\epsilon_S + \epsilon_\infty}{2} \right)^2 + \epsilon''^2 = \left(\frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{2} \right)^2 \quad (3.52)$$

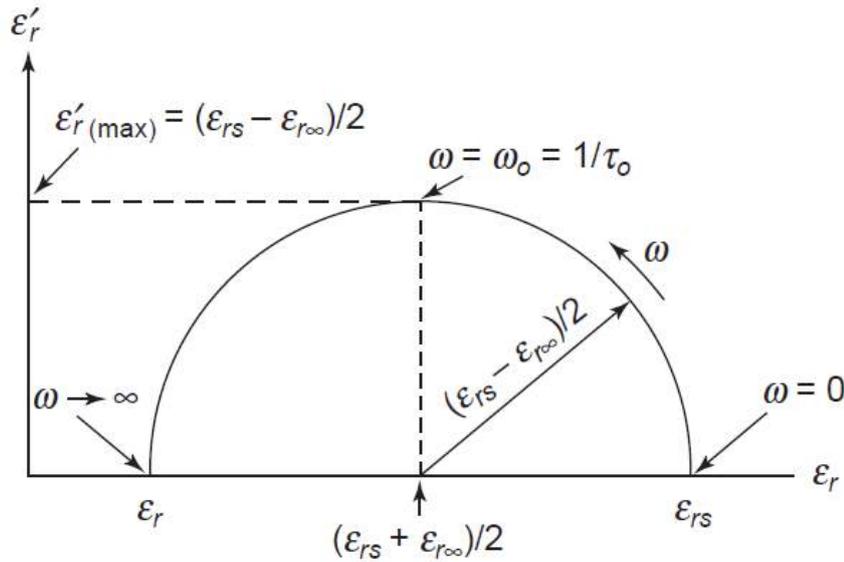


Figura 21 – Diagrama de Argand para o modelo de Debye. Figura retirada da referência [37].

Obviamente, apenas o semicírculo sobre o qual ϵ' é positivo, como ilustra a figura 21, tem significado físico.

Embora a teoria de Debye seja amplamente aceita na interpretação da dispersão e absorção dielétrica, resultados experimentais raramente concordam com seu modelo. O principal fator de divergências é a consideração de apenas um tempo de relaxação. Além disso, o modelo de Debye considera que o campo local na posição dos dipolos é equivalente ao campo aplicado, e a condutividade dc do material é desprezível. Para situações nas quais essas suposições não são verdadeiras, desvios nos resultados obtidos em relação ao modelo de Debye são observados [37]. Uma concordância melhor entre os resultados experimentais e o modelo teórico pode ser obtida ao se considerar uma distribuição de tempos de relaxação. Dipolos (permanentes ou induzidos) estão geralmente presentes em materiais inorgânicos, orgânicos e biológicos, e, assim, a polarização orientacional desempenha um papel importante em uma vasta gama de materiais. O comportamento de um dipolo em um material é similar ao de um corpo elipsoidal em um meio viscoso. Se esses elipsóides não são todos do mesmo tamanho, sua orientação envolverá mais do que um tempo de relaxação. Como as moléculas geralmente possuem formato elipsoidal, o coeficiente de atrito é diferente em cada um dos três eixos cartesianos, e, portanto, três tempos de relaxação podem existir. Muitas razões justificam a observação de uma distribuição de tempos de relaxação em sólidos, a mais óbvia sendo a existência de inhomogeneidades. É provável que nem todos os dipolos de um sólido estejam em ambientes equivalentes, assim, alguns têm maior liberdade para se mover do que outros. Mesmo em um monocristal, certas orientações e transições podem ser mais favoráveis do que outras. A variação nas

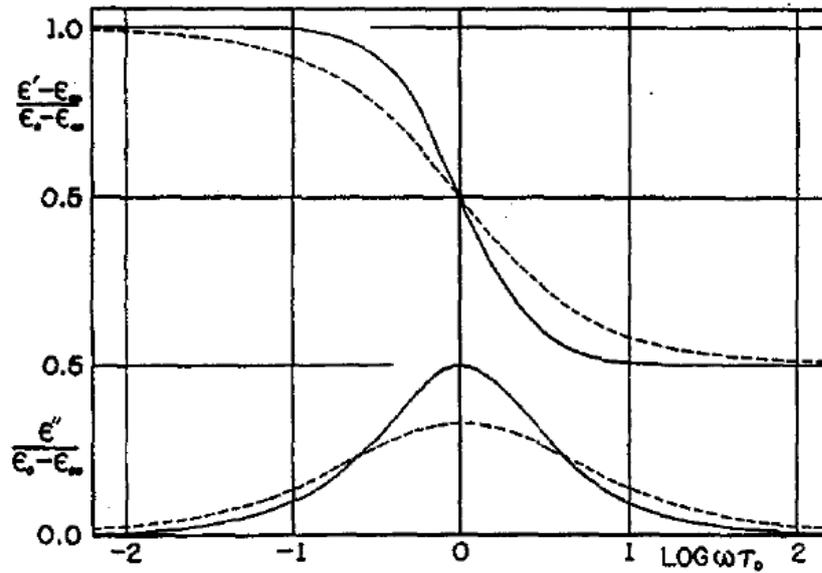


Figura 22 – Parte real e imaginária da constante dielétrica em função da frequência. Linhas sólidas: Debye; linhas tracejadas: Cole-Cole. Figura retirada da referência [44].

probabilidades de transição reflete a variação da energia de ativação da orientação dos dipolos, levando à uma distribuição de tempos de relaxação.

Para considerar o efeito da distribuição de tempos de relaxação, Cole e Cole [44, 45], propuseram a modificação do modelo de Debye, resultando na fórmula empírica

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (3.53)$$

sendo α um parâmetro entre 0 e 1, e τ o tempo de relaxação generalizado. Graficamente, as curvas de dispersão do modelo de Cole-Cole são mais alongadas e seus máximos são menores dos que aqueles obtidos pelo modelo de Debye, conforme ilustra a figura 22. Em seu trabalho, Cole e Cole exibiram diversas evidências experimentais, obtidas por meio de medidas de dispersão em líquidos polares e sólidos orgânicos, que corroboram seu modelo [44].

Considerando o modelo de Cole-Cole, as equações 3.50 e 3.51 tornam-se

$$\frac{\varepsilon' - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty} = \frac{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2)}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} \quad (3.54)$$

$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty} = \frac{(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos(\alpha\pi/2)}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} \quad (3.55)$$

e a equação 3.52 fica

$$\left[\varepsilon' - \frac{\varepsilon_S + \varepsilon_\infty}{2} \right]^2 + \left[\varepsilon'' + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{2} \tan\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \right]^2 = \left[\frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{2} \sec\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \right]^2 \quad (3.56)$$

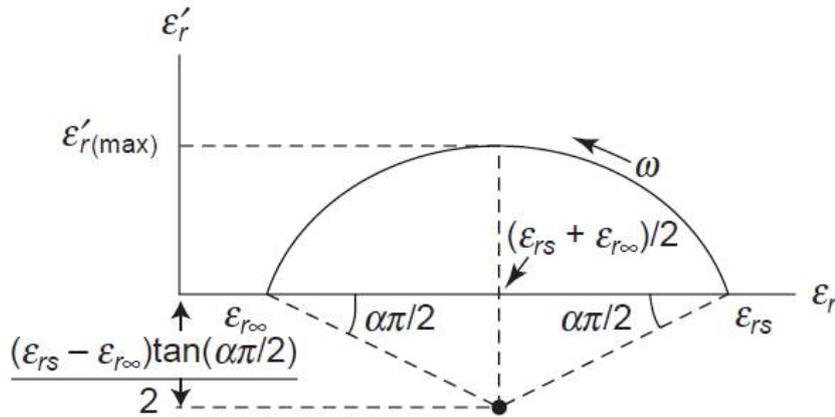


Figura 23 – Diagrama de Argand para o modelo de Cole-Cole. Figura retirada da referência [37].

A equação 3.56 representa um círculo com centro em

$$\left[\frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{2}, -\frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{2} \tan\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \right] \quad (3.57)$$

e raio

$$r = \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{2} \sec\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \quad (3.58)$$

o diagrama de Argand do modelo de Cole-Cole está ilustrado na figura 23.

Outras generalizações do modelo de Debye foram propostas por Davidson e Cole [46], Havriliak e Negami [47], e Fuoss e Kirkwood [48]. Estes modelos não serão tratados nesta tese, os leitores interessados podem consultar a referência [37].

3.4 Condutividade

Na natureza não existe um isolante perfeito, portanto, mesmo em materiais dielétricos os portadores de carga possuem uma certa mobilidade. Conseqüentemente, o material possuirá uma condutividade elétrica. Além de produzir uma corrente, em dielétricos, o movimento dos portadores de carga também polariza o material, de modo que a condutividade também contribuirá para as propriedades dielétricas do material. A condutividade ac resultante da aplicação de um campo elétrico variável sobre um material é uma grandeza complexa, que se relaciona com a constante dielétrica por meio de

$$\sigma^* = j\omega\varepsilon_0\varepsilon^* = \omega\varepsilon_0[\varepsilon'' + j(\varepsilon' - \varepsilon_\infty)] = \sigma' + j\sigma'' \quad (3.59)$$

Nota-se que a parte real da condutividade é proporcional à parte imaginária da constante

dielétrica, ou seja, a condutividade elétrica contribui para a perda dielétrica do meio. Levando em conta a condutividade, o fator de perda é dado por

$$\varepsilon'' = \varepsilon''(\omega) + \frac{\sigma'}{\omega\varepsilon_0} \quad (3.60)$$

na qual $\varepsilon''(\omega)$ corresponde às contribuições dipolares. A perda dielétrica total, considerando efeitos dipolares e a condutividade, é ilustrada na figura 24. Utilizando a equação 3.44, a condutividade fica

$$\sigma' = (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)\varepsilon_0 \frac{\omega^2\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (3.61)$$

Substituindo,

$$\sigma_\infty = \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)\varepsilon_0}{\tau} \quad (3.62)$$

obtêm-se

$$\sigma' = \frac{\sigma_\infty\omega^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (3.63)$$

A condutividade cresce de zero para $\omega = 0$ até infinito em $\omega = \infty$, de forma similar a imagem espelhada de ε' na figura 20. Se o material também possuir condutividade dc, a condutividade total será

$$\sigma' = \sigma_{dc} + \frac{\sigma_\infty\omega^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (3.64)$$

Jonscher [49, 50] compilou o comportamento da condutividade de diversos materiais em função da frequência e sugeriu a existência de uma “lei universal”, segundo a qual a condutividade obedece uma lei de potência dada por

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma_0\omega^n \quad (3.65)$$

sendo que o valor do expoente fica no intervalo $0,6 < n < 1$ para a maioria dos materiais. O valor do expoente permanece constante, ou decresce ligeiramente com o aumento da temperatura, e acredita-se que os valores no intervalo mencionado sugerem que os portadores de carga se movem por meio de saltos entre sítios. A condutividade também aumenta a parte real da constante dielétrica. Um ligeiro aumento de ε' em baixas frequências ou altas temperaturas é possivelmente causado pelos saltos de portadores de carga, enquanto um aumento muito grande é atribuído a polarização interfacial.

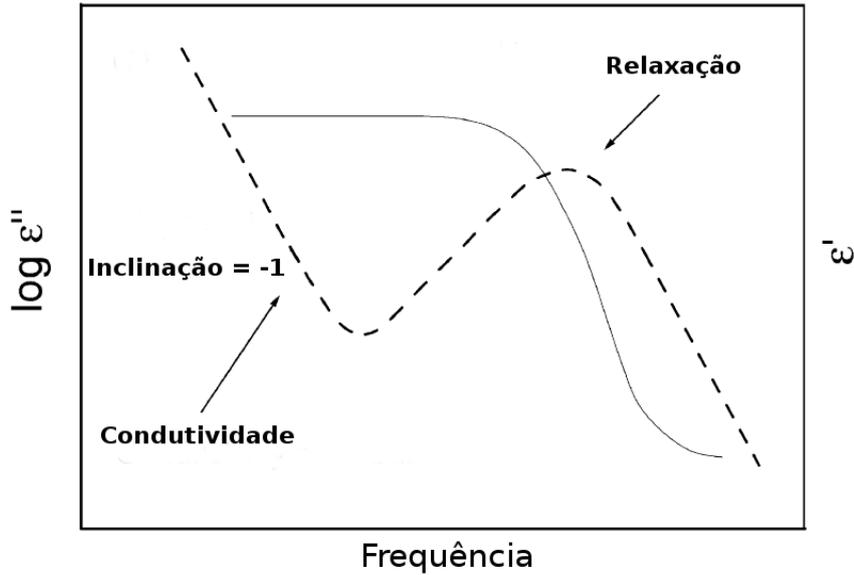


Figura 24 – Partes real (ϵ' , linha sólida) e imaginária (ϵ'' , linha tracejada) da constante dielétrica de um material que apresenta um processo de relaxação e condutividade elétrica. Figura adaptada da referência [39].

3.5 Circuitos equivalentes

Um material dielétrico sob a ação de um campo elétrico alternado pode ser tratado como uma impedância complexa $Z^*(\omega) = Z' - jZ''$, sendo Z' e Z'' números reais dependentes da frequência, que estão relacionados com a magnitude da impedância e com a fase por meio das equações

$$|Z^*| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (3.66)$$

$$\tan \theta = -\frac{Z''}{Z'} \quad (3.67)$$

O parâmetro θ é o ângulo de fase. Alternativamente, a impedância complexa pode ser expressa como

$$Z^*(\omega) = |Z^*| \exp^{j\theta} \quad (3.68)$$

A impedância está relacionada à outras grandezas, genericamente denominadas admitâncias [41]. A primeira delas é a admitância, dada por

$$Y^* \equiv Z^{*-1} \equiv Y' + jY'' \quad (3.69)$$

Tabela 2 – Relações entre as quatro principais imitâncias. Nas relações, $\mu \equiv j\omega C_0$. Adaptada da referência [41].

	M^*	Z^*	Y^*	ε^*
M^*	-	μZ^*	μ/Y^*	$1/\varepsilon^*$
Z^*	M^*/μ	-	$1/Y^*$	$1/\mu\varepsilon^*$
Y^*	μ/M^*	$1/Z^*$	-	$\mu\varepsilon^*$
ε^*	$1/M^*$	$1/\mu Z^*$	Y^*/μ	-

É comum expressar a impedância e a admitância em função de componentes resistivas e capacitivas, como

$$Z^* = R(\omega) - jX(\omega) \quad (3.70)$$

$$Y^* = G(\omega) - jB(\omega) \quad (3.71)$$

nas quais $R(\omega)$ é a resistência, e $G(\omega)$ seu inverso, denominada condutância. $X(\omega)$ e $B(\omega)$ são a reatância e susceptância, respectivamente, definidas por

$$B \equiv X^{-1} \equiv \omega C(\omega) \quad (3.72)$$

sendo $C(\omega)$ a capacitância. Outra grandeza comumente definida é a função módulo

$$M^* = j\omega C_0 Z^* = M' + jM'' \quad (3.73)$$

que está relacionada à constante dielétrica por meio de

$$\varepsilon^* = M^{*-1} \equiv \frac{Y^*}{j\omega C_0} \equiv \varepsilon' + j\varepsilon'' \quad (3.74)$$

Nestas equações,

$$C_0 \equiv \frac{\varepsilon_0 A}{l} \quad (3.75)$$

é a capacitância geométrica do material, de área A e espessura l . Estas funções e suas inter-relações são apresentadas na tabela 2.

Tabela 3 – Impedância de elementos eletrônicos nos espaços de Laplace (impedância operacional) e Fourier.

Elemento	Impedância operacional	Impedância de Fourier
Resistor	R	R
Capacitor	$1/sC$	$1/j\omega C$
Indutor	sL	$j\omega L$

A principal vantagem de se tratar os dielétricos como impedâncias complexas é a possibilidade de se analisar os resultados obtidos por meio de circuitos equivalentes. Pode-se criar circuitos eletrônicos compostos de resistores, capacitores e indutores, que apresentam o mesmo comportamento do sistema em estudo. Assim, os resultados podem ser analisados sem a necessidade de se conhecer exatamente as leis que governam os processos envolvidos (polarização, reações químicas, etc). A tabela 3 lista a impedância dos elementos eletrônicos. Aos elementos constituintes do circuito são, então, atribuídos significados físicos. Embora, por analogia, usualmente resistores estejam relacionados a processos de condução e dissipação de energia, e capacitores a processos de polarização e armazenamento de energia, a grande variedade de fenômenos que podem ser simulados utilizando esses elementos, além da ambiguidade dos circuitos equivalentes, torna difícil a atribuição de um significado absoluto a esses elementos e suas combinações.

Antes de partirmos para a análise dos circuitos, é conveniente lembrarmos as regras para a combinação de impedância. Para dois elementos associados em série, a impedância total será dada por

$$Z = Z_1 + Z_2 \quad (3.76)$$

Já para dois elementos associados em paralelo

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} \quad (3.77)$$

De posse das relações 3.76 e 3.77, e das impedâncias listadas na tabela 3, podemos proceder para a demonstração de que o circuito ilustrado na figura 25 resulta em uma constante dielétrica idêntica àquela obtida pelo modelo de Debye. Primeiramente, escreveremos a admitância desse circuito, que é dada por

$$Y = j\omega C_1 + \frac{j\omega C_2}{1 + j\omega C_2 R} = \frac{\omega^2 C_2 R}{1 + \omega^2 (C_2 R)^2} + j\omega C_1 + \frac{j\omega C_2}{1 + \omega^2 (C_2 R)^2} \quad (3.78)$$

Segundo a tabela 2, a relação entre a admitância e a constante dielétrica é

$$Y^* = j\omega C_0 \varepsilon^* = j\omega C_0 (\varepsilon' - j\varepsilon'') \quad (3.79)$$

Igualando as equações 3.78 e 3.79 e separando as partes real e imaginária, temos

$$\varepsilon' = \frac{C_1}{C_0} + \frac{C_2}{C_0} \frac{1}{1 + \omega^2 (C_2 R)^2} \quad (3.80)$$

$$\varepsilon'' = \frac{C_2}{C_0} \frac{\omega C_2 R}{1 + \omega^2 (C_2 R)^2} \quad (3.81)$$

A tangente de perda pode ser obtida por meio de

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{\omega C_2 R}{1 + \frac{C_1}{C_2} [1 + \omega^2 (C_2 R)^2]} \quad (3.82)$$

Estas equações podem ser simplificadas se analisarmos as condições que se aplicam nos valores limite de ω . Em $\omega = 0$, $\varepsilon'' = 0$ e ε' tem valor máximo, dado por

$$\varepsilon' = \frac{C_1 + C_2}{C_0} = \varepsilon_S \quad (3.83)$$

Quando ω tende ao infinito, ε' atinge seu valor mínimo, dado por

$$\varepsilon' = \frac{C_1}{C_0} = \varepsilon_\infty \quad (3.84)$$

A frequência angular para a qual ε'' é máximo é determinada por

$$\frac{\partial \varepsilon''}{\partial \omega} = C_0 [1 + \omega^2 (C_2 R)^2] C_2 - 2\omega^2 C_0 C_2 (C_2 R)^2 = 0 \quad (3.85)$$

que resulta em

$$\omega (C_2 R) = 1 \quad (3.86)$$

Esta é a mesma condição de máximo obtida no modelo de Debye se identificarmos $C_2 R \equiv \tau$. Substituindo estes resultados nas equações 3.80, 3.81 e 3.82 temos

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S + \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3.87)$$

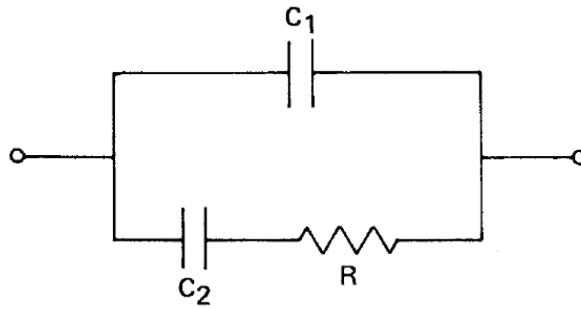


Figura 25 – Circuito equivalente de Debye.

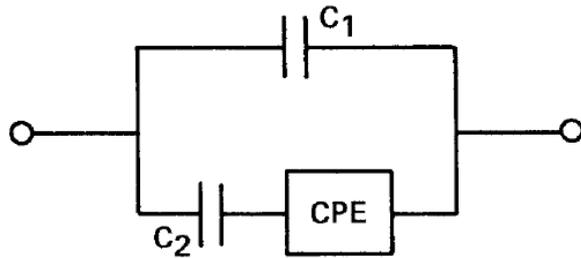


Figura 26 – Circuito equivalente de Cole-Cole.

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (3.88)$$

$$\tan \delta = \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{\varepsilon_S + \varepsilon_\infty\omega^2\tau^2} \quad (3.89)$$

Que são idênticas às equações 3.43, 3.44 e 3.45 obtidas pelo modelo de Debye, o que demonstra a validade da utilização de circuitos equivalentes na descrição das propriedades dielétricas dos materiais.

De forma análoga, o modelo de Cole-Cole pode ser representado pelo circuito equivalente da figura 26.

Na figura 26, o CPE, ou elemento de fase constante (*constant phase element*), é uma impedância empírica de forma

$$Z_{CPE} = A(j\omega)^{-\alpha} \quad (3.90)$$

que representa a distribuição de tempos de relaxação. A impedância do circuito é dada por

$$Z^* = j\omega C_1 + \frac{j\omega C_2}{1 + C_2 A(j\omega)^{1-\alpha}} \quad (3.91)$$

comparando as equações 3.91 e 7.12 observa-se que

$$A = \frac{\tau^{-\alpha}}{(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)\varepsilon_0} \quad (3.92)$$

CPEs são amplamente utilizados na análise de espectros de impedância que não se comportam como um semicírculo ideal. Note que, para $\alpha = 0$ o CPE se comporta como um resistor ideal, e como um capacitor ideal para $\alpha = 1$. Existem várias razões para o aparecimento de um comportamento do tipo CPE em dados experimentais. Inhomogeneidades presentes no sistema eletrodo-amostra, difusão não-uniforme de espécies elétricas, além da distribuição de tempos de relaxação, já mencionada [41]. No entanto, o CPE não possui significado físico bem definido [51].

3.6 Ferroeletricidade

O termo *ferroeletricidade* foi cunhado por analogia ao ferromagnetismo, devido às semelhanças entre estes dois fenômenos. Assim como os materiais ferromagnéticos, os ferroelétricos exibem uma polarização elétrica espontânea abaixo de uma dada temperatura (temperatura de Curie), um ciclo de histerese e uma tensão mecânica associada (que leva ao efeito piezoelétrico).

A principal característica dos materiais ferroelétricos é a existência de uma polarização espontânea inversível e de um ciclo de histerese que pode ser observado em um intervalo de temperaturas, delimitado por um ponto de transição denominado de temperatura de Curie, T_C . Neste contexto, o termo “espontânea” significa que a polarização possui valor não-nulo na ausência de um campo elétrico externo. Já “inversível” se refere à direção da polarização espontânea, que pode ser invertida por um campo elétrico externo aplicado na direção oposta. Acima de T_C , a polarização espontânea é nula, e o material passa a se comportar como um dielétrico normal. Conforme a temperatura é reduzida, a polarização espontânea, geralmente, cresce rapidamente ao cruzar a temperatura de transição e atinge um valor de saturação a temperaturas mais baixas. Esta variação da polarização espontânea se reflete na constante dielétrica, que tem um comportamento anômalo na região próxima à transição, apresentando valores elevados e um pico em T_C . Acima de T_C , o comportamento da constante dielétrica segue a lei de Curie-Weiss

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_C} \quad (3.93)$$

na qual C é chamada de constante de Curie.

Um ciclo de histerese típico é esquematicamente ilustrado na figura 27. Para valores baixos do campo externo, a polarização crescerá linearmente com o campo. Isso é devido

à polarização induzida pelo campo externo, já que seu valor não é suficiente para causar a orientação dos domínios (seção OA). Para valores de campo suficientemente elevados, os domínios começarão a se orientar e a polarização crescerá de forma não-linear com o campo aplicado (seção AB). Para valores ainda mais altos, a polarização alcançará um estado de saturação atingindo o valor P_p , correspondente à seção BC , no qual a maioria dos domínios está alinhada na direção do campo externo. Agora, se este campo é gradualmente reduzido a zero, a polarização cairá, seguindo o caminho CBD . Extrapolando a porção linear CB , interceptaremos o eixo da polarização no ponto E . Este valor representa a polarização espontânea P_s . A diferença entre P_s e P_p é devida à contribuição dos dipolos induzidos pelo campo externo. Geralmente esta contribuição é muito pequena e pode ser desprezada. Já o ponto D no eixo da polarização dará o valor da polarização remanente P_r . P_r é menor que P_s porque quando o campo é reduzido a zero os domínios deixam de se alinhar de forma perfeitamente paralela, diminuindo suas contribuições para a polarização total. Se aplicarmos um campo externo na direção oposta à polarização espontânea, esta eventualmente será anulada. O campo requerido para trazer a polarização a zero (ponto R) é chamado de campo coercitivo, e depende da temperatura, assim como da frequência e do formato de onda do campo aplicado. Para campos mais elevados do que o campo coercitivo, a direção da polarização é invertida. Isto indica que os domínios ferroelétricos existem mesmo antes da aplicação de um campo externo, é a movimentação das paredes de domínio que provocam a inversão da polarização. A histerese surge devido a energia necessária para inverter os domínios. A área do ciclo representa a energia dissipada em forma de calor no interior do material durante cada ciclo de oscilação do campo externo.

Para que um material possua uma polarização espontânea, o arranjo de seus íons constituintes não deve ser centrossimétrico. A estrutura de muitos materiais ferroelétricos pode ser considerada como sendo derivada de uma fase protótipo centrossimétrica não-polar. O exemplo mais estudado é a estrutura perovskita, ilustrada na figura 28 (a estrutura perovskita será discutida em mais detalhes no capítulo 5). A estrutura não centrossimétrica é obtida ao deslocar-se os cátions A ou B (ou ambos) em relação aos ânions de oxigênio. A polarização espontânea surge do momento de dipolo criado por esse deslocamento.

Se as ligações em uma perovskita cúbica ideal fossem totalmente iônicas, e os raios dos íons constituintes tivessem os valores corretos, assegurando um empacotamento ideal, então a estrutura permaneceria centrossimétrica, e, portanto, não seria ferroelétrica. Isto se dá porque, apesar das interações coulombianas de longo alcance favorecerem o estado ferroelétrico, a repulsão de curto alcance entre as nuvens eletrônicas de íons adjacentes é minimizada pela estrutura cúbica não-polar. A existência ou ausência da ferroeletricidade é determinada pelo equilíbrio entre essas repulsões de curto alcance e considerações adicionais envolvendo as ligações químicas no material, que podem estabilizar as distorções necessárias para que a fase ferroelétrica ocorra.

Existem dois modelos fenomenológicos complementares que descrevem a transição para

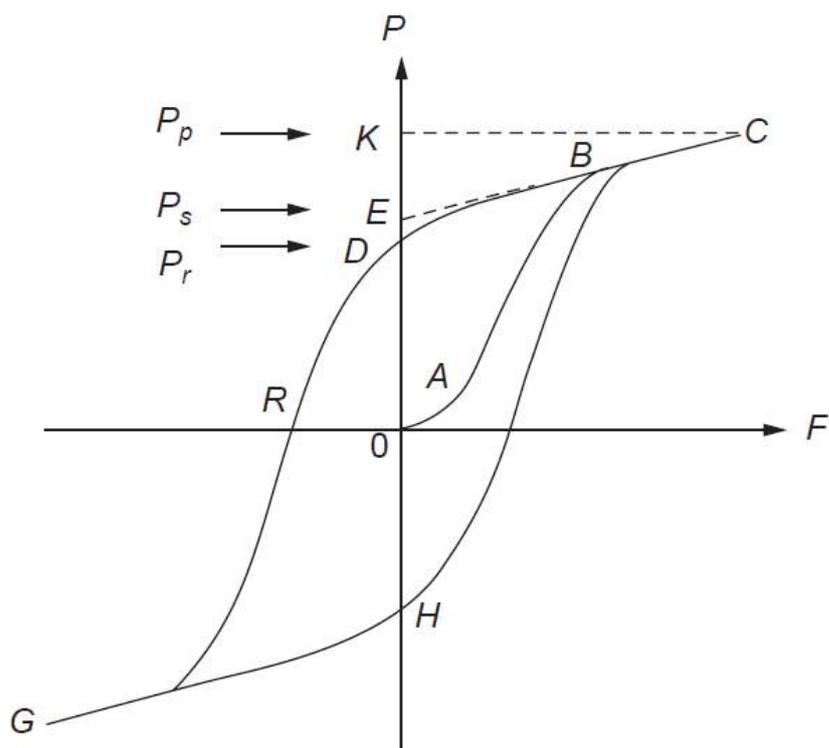


Figura 27 – Diagrama esquemático de uma histerese ferroelétrica típica. Figura retirada da referência [37].

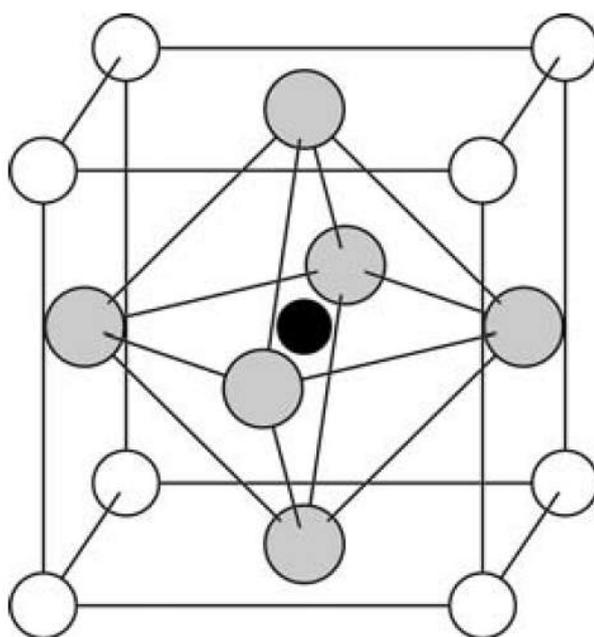


Figura 28 – Estrutura perovskita centrossimétrica. O cátion menor B (em preto) está no centro de um octaedro formado por ânions de oxigênio (em cinza). O cátion maior A (em branco) ocupa os vértices da célula unitária.

o estado ferroelétrico [52]. Eles se baseiam no fato de que o cátion B em uma estrutura perovskita deve sempre ser capaz de reduzir sua energia por meio de um deslocamento em uma das direções $\langle 111 \rangle$. Isto leva a uma energia potencial do tipo poço duplo em função da posição do cátion B. No modelo ordem-desordem, o cátion B está sempre deslocado ao longo de uma das diagonais do cubo. Em altas temperaturas todas as direções $\langle 111 \rangle$ possíveis são permitidas, enquanto em baixas temperaturas todos os deslocamentos podem adotar a mesma direção (resultando em simetria romboedral) ou ao longo de duas ou três orientações preferenciais (resultando em simetria tetragonal e ortorrômbica). Este modelo prevê uma grande variação da entropia configuracional na transição de fase, o que não é observado experimentalmente. No entanto, o modelo pode ser aplicado para temperaturas suficientemente acima da temperatura de transição. No segundo modelo, chamado de *soft-mode*, o deslocamento do cátion B só é estável em baixas temperaturas. Acima da temperatura de Curie existe uma força restauradora que tende a trazer o cátion B de volta ao centro da célula, caso este se desloque. Conforme a temperatura é reduzida, o fônon associado a esta força restauradora se torna menos intenso, até que na temperatura de Curie sua frequência vai a zero, e a distorção estrutural ocorre espontaneamente [52].

4 O efeito magnetoelétrico

Como já discutimos anteriormente, os materiais magnetoelétricos são aqueles que apresentam simultaneamente ferroeletricidade e uma ordem magnética (ferromagnetismo, antiferromagnetismo, etc). Embora a coexistência de ferroeletricidade e magnetismo seja fascinante por si só, o acoplamento entre as ordens elétrica e magnética resulta em fenômenos adicionais de particular interesse. Nos capítulos anteriores apresentamos as origens do magnetismo e da ferroeletricidade em materiais. Neste capítulo, discutiremos as condições necessárias e os fenômenos responsáveis pela ocorrência do efeito magnetoelétrico.

4.1 Acoplamento magnetoelétrico

O efeito magnetoelétrico é tradicionalmente descrito pela teoria de Landau. Escrevendo a energia livre do sistema em termos dos campos elétrico e magnéticos aplicados, cujas i -ésimas componentes serão denotadas como E_i e H_i , respectivamente. Note que, no interior de um material, E_i é o campo total, que não necessariamente será equivalente ao campo aplicado. Deste modo, a energia livre será dada por [2, 8]:

$$F(\vec{E}, \vec{H}) = F_0 - P_i^S E_i - M_i^S H_i - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k - \dots \quad (4.1)$$

A diferenciação com respeito a E_i e H_i leva à polarização

$$P_i(\vec{E}, \vec{H}) = -\frac{\partial F}{\partial E_i} = P_i^S + \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j H_k + \gamma_{ijk} H_i E_j + \dots \quad (4.2)$$

e à magnetização

$$M_i(\vec{E}, \vec{H}) = -\frac{\partial F}{\partial H_i} = M_i^S + \mu_0 \mu_{ij} H_j + \alpha_{ij} E_i + \beta_{ijk} E_i H_j + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} E_j E_k + \dots \quad (4.3)$$

nas quais P_i^S e M_i^S representam a polarização e a magnetização espontâneas e ε_{ij} e μ_{ij} são os tensores constante dielétrica e permeabilidade magnética, respectivamente. O tensor α_{ij} descreve o acoplamento magnetoelétrico linear, e corresponde a indução de uma polarização pelo campo magnético ou uma magnetização pelo campo elétrico. Já os tensores β_{ijk} e γ_{ijk} são os coeficientes de acoplamento magnetoelétrico quadráticos.

Multiferroicos que são ferroelétricos e ferromagnéticos são passíveis de apresentarem efeitos magnetoeletricos lineares intensos. Isto se dá porque materiais ferroelétricos e ferromagnéticos geralmente (mas nem sempre) possuem, respectivamente, altos valores de constante dielétrica e permeabilidade magnética, e α_{ij} é delimitado pela média da diagonalização dos vetores ε_{ii} e μ_{jj} segundo a relação

$$\alpha_{ij}^2 \leq \varepsilon_0 \mu_0 \varepsilon_{ii} \mu_{jj} \quad (4.4)$$

Note que um valor alto de ε_{ij} não é prerequisite para um material ser ferroelétrico (ou vice-versa), e de forma similar, ferromagnéticos não possuem necessariamente altos valores de μ_{ij} .

A maioria dos materiais possui valores pequenos de ε_{ij} ou μ_{ij} , ou ambos, portanto o acoplamento magnetoeletrico linear também será baixo. No entanto, essa restrição não se aplica aos coeficientes quadráticos. Assim, é possível que os termos de ordem superior dominem a resposta magnetoeletrica de certos materiais.

Até o momento, nossa discussão sobre o acoplamento magnetoeletrico ignorou os efeitos da existência de tensões mecânicas no material. Efeitos ligados a tensão mecânica podem ser significantes ou até mesmo dominantes. Por exemplo, a inclusão da magnetostrição acrescentaria termos cruzados a equação 4.1 dependentes da tensão mecânica e que variariam quadraticamente com H_i . Resultados análogos seriam obtidos ao considerarmos a piezoeletricidade e eletrostrição. Em materiais compósitos, as propriedades magnéticas e elétricas são acopladas por meio da tensão mecânica. A intensidade desse acoplamento indireto não é restrita pela equação 4.4, podendo ser ordens de magnitude maior do que o acoplamento intrínseco.

4.2 Condições para a ocorrência da magnetoeletricidade

Materiais magnetoeletricos são escassos. Isso se dá, em parte, devido as naturezas distintas do ferromagnetismo e da ferroeletricidade. A começar pelas origens dos dois fenômenos: o magnetismo é causado pela presença de íons de metais de transição ou de terras-raras que possuem um momento magnético resultante devido às suas subcamadas eletrônicas d e f parcialmente preenchidas. Já a ferroeletricidade está relacionada ao deslocamento relativo dos centros de carga negativo e positivo no interior da célula unitária. A necessidade de uma distorção estrutural para a ocorrência da ferroeletricidade é um fator limitante quanto a simetria dos materiais passíveis de apresentarem a magnetoeletricidade. De fato, dos 122 grupos pontuais existentes, apenas 13 ($1, 2, 2', m, m', 3, 3m', 4, 4m'm', m'm2', m'm'2', 6, 6m'm'$) permitem a ocorrência simultânea de uma polarização e magnetização espontâneas [52].

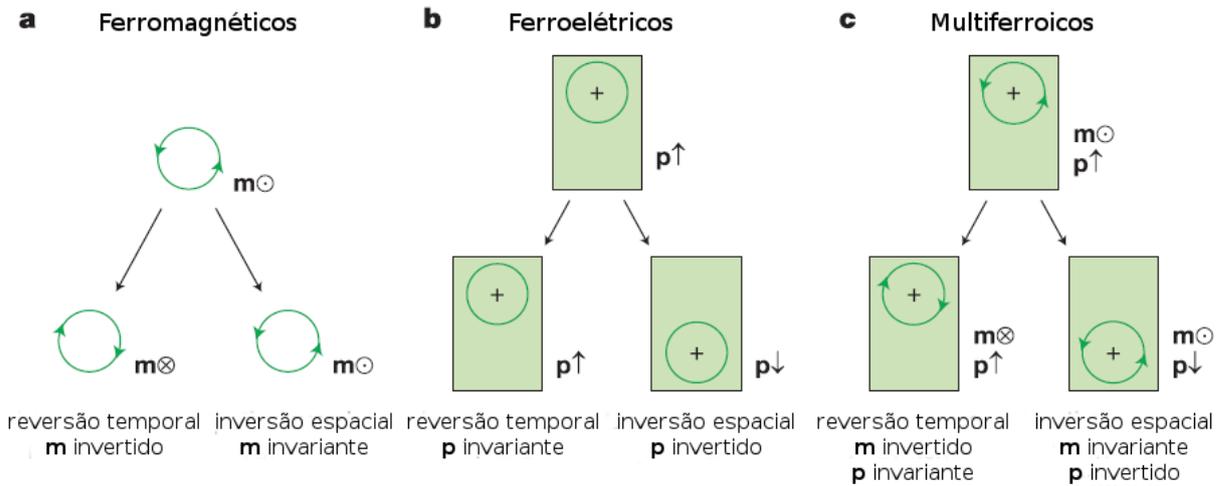


Figura 29 – Simetrias de reversão temporal e inversão espacial em materiais ferroicos. (a) Ferromagnéticos. O momento magnético \vec{m} pode ser relacionado à órbita de uma carga. O sentido das órbitas é indicado pelas setas. Uma inversão espacial não produz efeito, mas a reversão temporal muda o sentido da órbita e, conseqüentemente, de \vec{m} . (b) Ferroelétricos. O momento de dipolo local \vec{p} pode ser representado por uma carga puntual positiva localizada fora do centro de um célula cristalina eletricamente neutra. Uma inversão espacial altera o sentido de \vec{p} . (c) Multiferroicos são ao mesmo tempo ferromagnéticos e ferroelétricos e, portanto, não possuem simetria temporal ou espacial. Figura adaptada da referência [2].

Além disso, as próprias simetrias da polarização elétrica e da magnetização são bem diferentes, como está esquematizado na figura 29. A polarização elétrica \vec{P} e o campo elétrico \vec{E} mudam de sinal com a inversão das coordenadas espaciais $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$, mas são invariantes quanto à reversão temporal $t \rightarrow -t$. A magnetização \vec{M} e o campo magnético \vec{H} se transformam de forma exatamente oposta: são invariantes quanto à reversão espacial e mudam de sinal com a reversão temporal. Devido a essas diferenças nas propriedades de transformação, o acoplamento linear entre (\vec{P}, \vec{E}) e (\vec{M}, \vec{H}) , como descrito nas equações de Maxwell só é possível quando esses vetores variam tanto no espaço quanto no tempo: por exemplo, as derivadas espaciais de \vec{E} são proporcionais à derivada temporal de \vec{M} e vice-versa.

O acoplamento entre \vec{P} e \vec{M} , quando estáticos, pode ser apenas não-linear. Este acoplamento não-linear surge pela combinação dos graus de liberdade de carga, spin, orbital e de rede e está sempre presente em sólidos, embora seja usualmente fraco. A ocorrência de uma polarização associada a um ordenamento magnético dependerá, essencialmente, da forma do acoplamento. Por exemplo, um ganho em energia da forma $-P^2M^2$ não induz ferroeletricidade pois é contrabalanceado pelo gasto energético necessário para distorcer a rede, que é muito maior. Porém, se a magnetização varia ao longo do cristal, as simetrias permitem um acoplamento proporcional a $\vec{P} \cdot [\vec{M}(\nabla \cdot \vec{M}) - (\vec{M} \cdot \nabla)\vec{M}]$ [53]. Sendo linear em

P , acoplamentos desta forma relativamente fracos são capazes de induzir uma polarização elétrica assim que uma ordem magnética apropriada se estabeleça. Qualquer ordem magnética quebra espontaneamente a simetria de inversão temporal, portanto, também é necessário que este ordenamento resulte na quebra da simetria espacial. Na próxima seção discutiremos os mecanismos que permitem a quebra simultânea destas simetrias.

Outro empecilho para a ocorrência da magnetoeletricidade são as propriedades elétricas distintas geralmente observadas em materiais ferroelétricos e ferromagnéticos. Por definição, os ferroelétricos devem ser isolantes, caso contrário, a aplicação de um campo elétrico resultaria em um fluxo de corrente e não em uma polarização. Materiais ferromagnéticos, embora não requeiram nenhuma propriedade elétrica específica, frequentemente são metais. Por exemplo, a causa do ferromagnetismo em materiais elementares como Fe, Co, Ni e suas ligas, é a alta densidade de estados no nível de Fermi, o que, obviamente, resulta em metalicidade. No entanto, materiais ferrimagnéticos, antiferromagnéticos e ferromagnéticos fracos são usualmente isolantes. Ainda assim, existem poucos materiais simultaneamente antiferromagnéticos e ferroelétricos, o que implica que as propriedades elétricas do material, embora relevantes, não são determinantes para a ocorrência da magnetoeletricidade.

Na literatura, já há algum tempo, reconhece-se que um dos principais fatores responsáveis pela escassez de materiais magnetoeletricos (ao menos materiais com estrutura tipo perovskita), é a configuração eletrônica dos íons responsáveis pela ferroeletricidade e pelo magnetismo [52, 54]. No capítulo 3 vimos que, em perovskitas, a ferroeletricidade é causada pelo deslocamento do íon B. Em todas as perovskitas ferroelétricas, o íon B possui orbitais d vazios, como é o caso dos íons Ti^{4+} , Nb^{5+} , e Zr^{4+} . À medida que o íon B se desloca do centro do seu sítio octaedral, esses orbitais d vazios se hibridizam com os orbitais $2p$ dos oxigênios ligantes. Essa hibridização, por sua vez, estabiliza a distorção estrutural necessária para o estabelecimento da ferroeletricidade. Por outro lado, para ter momento magnético resultante, um íon deve possuir orbitais d ocupados. A ocupação dos orbitais d previne a estabilização da distorção estrutural responsável pela ferroeletricidade [55]. Neste sentido, o mesmo íon não pode ser responsável pela ocorrência simultânea da ferroeletricidade e do magnetismo em um material.

4.3 Mecanismos responsáveis pela magnetoeletricidade

Existem diversas formas de satisfazer (ou ao menos contornar) as condições discutidas na seção anterior, obtendo-se assim materiais magnetoeletricos. De fato, os fenômenos causadores da magnetoeletricidade são tão diversos que convencionou-se classificar os materiais magnetoeletricos em dois grupos. O primeiro, denominado de multiferroicos tipo I, contem aqueles materiais nos quais a ferroeletricidade e o magnetismo possuem origens diferentes, sendo praticamente independentes. Esses materiais geralmente apresentam uma alta polarização elétrica, e as transições ferroelétrica e ferromagnética ocorrem bem acima

da temperatura ambiente. No entanto, o acoplamento magnetoelétrico é relativamente baixo. Este grupo pode ainda ser subdividido com respeito à origem da ferroeletricidade no material. Alguns materiais de destaque serão brevemente apresentados a seguir.

4.3.1 Multiferroicos tipo I

O material BiFeO_3 foi um dos principais responsáveis pelo ressurgimento do interesse em materiais multiferroicos magnetoelétricos. A ferroeletricidade em perovskitas contendo os íons Bi^{3+} e Pb^{2+} está relacionada a um par de elétrons δs desses íons que não participam das ligações químicas, o chamado *lone pair*. A presença desses elétrons resulta em uma alta polarizabilidade desses íons, que, quando submetidos a um campo elétrico, têm sua distribuição de cargas deslocada, causando a ferroeletricidade. Já que a ferroeletricidade não é causada pelo deslocamento do íon B, a presença de um metal de transição neste sítio possibilita a ocorrência da magnetoeletricidade.

Outro mecanismo capaz de gerar a ferroeletricidade é o ordenamento de cargas, comumente observado em compostos de metais de transição, principalmente daqueles cujos íons podem assumir diferentes estados de valência. Basicamente, o ordenamento de cargas consiste na coexistência de sítios não equivalentes com cargas diferentes. Essa diferença de carga pode ser causada pela presença de íons de um mesmo elemento com valências distintas, ou pode estar associada a sítios ocupados por elementos diferentes. A não equivalência entre sítios leva à dimerização e ao aparecimento de uma polarização elétrica. Exemplos de materiais que apresentam este mecanismo são $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ [56], niquelatos de terras-raras RNiO_3 [57], TbMn_2O_5 [13], $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ [58]. Outra possibilidade similar é quando as ligações não são equivalentes devido à estrutura cristalina. Este é o caso do material multiferroico LuFe_2O_4 [59].

Em alguns materiais, como YMnO_3 [60], a ferroeletricidade é causada pela inclinação do bloco praticamente rígido MnO_5 . Essa inclinação ocorre para otimizar o empacotamento da rede, e como resultado, os íons de oxigênio se aproximam dos íons de ítrio formando dipolos elétricos. O material se torna multiferroico a baixas temperaturas, quando os momentos magnéticos dos íons Mn^{3+} se ordenam.

Podemos ainda incluir entre os multiferroicos do tipo I, as soluções sólidas de perovskitas ferroelétricas e ferromagnéticas e os compósitos que combinam materiais magnetostritivos e piezoelétricos. A aplicação de um campo magnético sobre o material magnetostritivo resulta em uma tensão mecânica, que é transmitida ao material piezoelétrico, no qual ela induz uma polarização elétrica [8].

4.3.2 Multiferroicos tipo II

O segundo grupo de magnetoelétricos, chamados de multiferroicos tipo II, contem aqueles materiais nos quais a ferroeletricidade é causada por ordenamentos magnéticos

particulares. Esses compostos sofrem do problema oposto aos multiferroicos do tipo I: embora o acoplamento magnetoeétrico seja alto, os valores de polarização são relativamente baixos. Até o momento, são conhecidos três mecanismos responsáveis pelo efeito magnetoeétrico nesta classe de materiais. Esses mecanismos são sumarizados na figura 30 e serão discutidos em mais detalhes a seguir.

4.3.2.1 Estricção de troca

Este mecanismo atua em redes magnéticas colineares do tipo $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$. Ordenamentos desse tipo podem ser obtidos pelo modelo de Ising, considerando interações entre primeiros e segundos vizinhos, conforme o hamiltoniano

$$H = J_1 \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + J_2 \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+2} \quad (4.5)$$

Se J_1 for ferromagnética e J_2 antiferromagnética e suficientemente intensa ($J_2 > |J_1|/2$) o estado fundamental será do tipo $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$. Neste cenário, os íons sofrem uma estricção magnética, sofrendo um deslocamento, que por sua vez reduz a energia de troca do sistema. Íons com momentos magnéticos paralelos se aproximarão, enquanto íons com momentos opostos se distanciarão, como ilustra a figura 30(b). Além disso, se a distribuição de cargas for diferente em cada sítio magnético, então este ordenamento também quebrará a simetria de inversão espacial, possibilitando a ocorrência de uma polarização que será proporcional a $(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1})$ na direção da ligação entre os sítios. Assim como nos magnetoeétricos com ordenamento de carga, a diferença de carga entre sítios magnéticos pode ser causada por íons de elementos diferentes ou íons de um mesmo elemento com valências distintas. Um exemplo interessante de material que apresenta magnetoeletricidade por estricção de troca é a perovskita HoMnO_3 . Em sua fase metaestável de simetria ortorrômbica, este material possui um estado fundamental antiferromagnético do tipo E, que é acompanhado por uma polarização elétrica. Neste caso, todos os sítios magnéticos são ocupados por íons Mn^{3+} . A diferença de cargas entre sítios está, na verdade, relacionada à inclinação dos octaedros MnO_6 (esta é a chamada distorção ortorrômbica e será discutida em maiores detalhes no capítulo 5). Estudos por métodos de primeiros princípios mostram que a estricção de troca neste material é responsável pelo deslocamento tanto dos íons Mn^{3+} quanto dos íons O^{2-} , provocando, assim, o surgimento da polarização elétrica [62]. O interesse nestes materiais tem sido crescente, pois previsões teóricas apontam que a polarização do composto HoMnO_3 ortorrômbico é 30 vezes maior do que a observada no TbMnO_3 [63].

4.3.2.2 Interação de Dzyaloshinskii-Moriya inversa

Como apresentado no capítulo 2, a competição entre interações magnéticas em um cristal pode levar ao aparecimento de ordenamentos exóticos, como as espirais magnéticas. Como qualquer ordem magnética, as espirais magnéticas quebram espontaneamente a

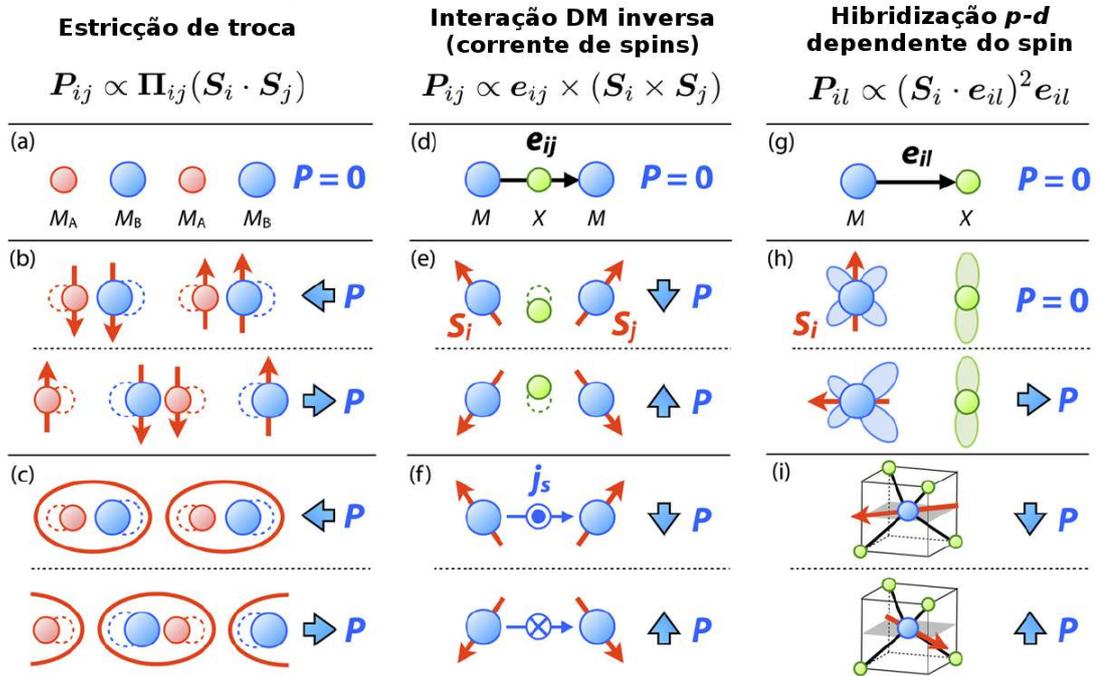


Figura 30 – Três mecanismos responsáveis pelo surgimento da ferroeletricidade em estados magneticamente ordenados: (a) - (c) mecanismo de estricção de troca devido à interação de troca simétrica entre momentos magnéticos; (d) - (f) interação de Dzyaloshinskii-Moriya (DM) inversa ou modelo de corrente de spins devido à interação de troca antissimétrica entre momentos magnéticos; (g) - (i) mecanismo de hibridização p - d dependente dos spins devido ao acoplamento spin-órbita. Na figura, M e X indicam íons magnéticos e ligantes, respectivamente. \mathbf{S}_i e \mathbf{S}_j representam a orientação dos momentos magnéticos em cada sítio, e \mathbf{e}_{ij} e \mathbf{e}_{il} são vetores unitários que conectam dois sítios (M - M em (d) e M - X em (g)). Para cada mecanismo a direção da polarização elétrica induzida \mathbf{P} é indicada. O mecanismo de estricção de troca prevê o surgimento de \mathbf{P} ao longo da direção de ligação de uma rede AB (isto é, uma ordem alternada de dois sítios magnéticos distintos M_A e M_B como mostra (a)), como (b) ordenamento magnético tipo $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ ou (c) dimerização. O modelo de interação DM inversa assume (d) conjuntos M - X - M , e \mathbf{P} é normal à direção de ligação devido ao (e) deslocamento da distribuição de cargas que maximiza a energia ganha pela interação DM, ou (f) a um campo elétrico efetivo causado pela corrente de spin, \mathbf{j}_s , que flui entre os sítios magnéticos. O modelo de hibridização p - d dependente dos spins considera (g) um único par de sítios M e X , e \mathbf{P} é induzida ao longo da direção de ligação devido a (h) uma modulação dependente dos spins da covalência entre os orbitais d do íon magnético e p do íon ligante. Em uma rede cristalina apropriada, (i) como um tetraedro MX_4 , este termo pode não ser cancelado originando uma polarização macroscópica. Figura adaptada da referência [61].

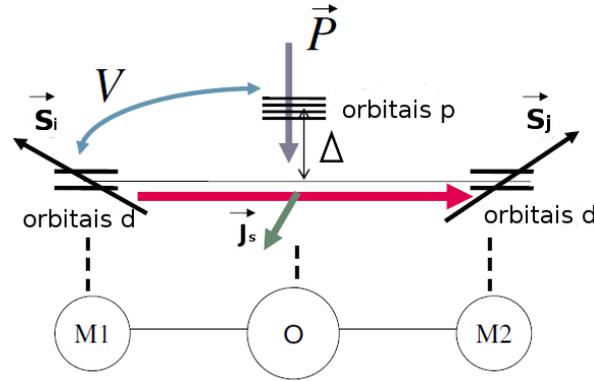


Figura 31 – Ilustração esquemática do modelo KNB. Figura adaptada da referência [64].

simetria de inversão temporal. Além disso, também quebram a simetria de inversão espacial, pois a mudança de sinal das coordenadas inverte o sentido de rotação dos momentos magnéticos. Ou seja, a simetria do ordenamento espiral permite a presença simultânea de uma polarização elétrica, que será dada por

$$\vec{P} \propto \gamma \vec{e}_{ij} \times (\vec{S}_i \times \vec{S}_j) \quad (4.6)$$

na qual γ é uma constante proporcional ao acoplamento spin-órbita e à interação de supertroca, \vec{e}_{ij} é o vetor de propagação da espiral e $(\vec{S}_i \times \vec{S}_j)$ é um vetor paralelo ao eixo de rotação dos momentos magnéticos. Como ilustram as figuras 30(e) e (f), esta polarização é perpendicular à direção da ligação M–X–M.

Existem dois modelos microscópicos que explicam a indução de uma polarização por um ordenamento magnético cicloidal. O primeiro deles foi proposto em 2005 por Katsura, Nagaosa e Balatsky [64] e é baseado no conceito de correntes de spin. A ideia central do modelo está expressa na figura 31. O arranjo não-colinear dos momentos magnéticos induz uma corrente de spins

$$\vec{J}_S \propto \vec{S}_i \times \vec{S}_j \quad (4.7)$$

que por sua vez provoca o aparecimento de uma polarização, de acordo com

$$\vec{P} \propto \vec{e}_{ij} \times \vec{J}_S \quad (4.8)$$

que tem a mesma forma da equação 4.6.

Posteriormente, Sergienko e Dagotto [65] propuseram um modelo baseado na interação de Dzyaloshinskii-Moriya inversa. Conforme já foi discutido, a interação DM é dada pela equação 2.44 e favorece o arranjo não-colinear dos momentos magnéticos. No entanto, quando o arranjo não colinear dos momentos magnéticos é alcançado por outros meios,

como por exemplo, através da frustração magnética observada nos materiais TbMnO_3 e DyMnO_3 , a interação DM terá o efeito inverso e tenderá a deslocar os íons ligantes de suas posições de equilíbrio, produzindo uma polarização elétrica.

Os dois modelos são formalmente idênticos e preveem uma polarização dada pela equação 4.6. Porém, no primeiro a ferroeletricidade tem origem puramente eletrônica, enquanto no segundo ela é causada pelo deslocamento iônico. Diversos estudos teóricos publicados, utilizando a teoria do funcional da densidade, favorecem o modelo de Sergienko e Dagotto [66–68]. Finalmente, em 2011, medidas de EXAFS (*extended X-Ray absorption fine structure*) de alta precisão foram capazes de detectar o deslocamento iônico [69], confirmando o modelo baseado na interação de DM.

4.3.2.3 Hibridização p-d dependente do spin

Diferentemente dos mecanismos de estrição de troca e da interação de DM inversa, que se originam da interação entre dois momentos magnéticos, o mecanismo de hibridização p-d dependente do spin necessita apenas de um sítio magnético (e de um íon ligante) para produzir um dipolo elétrico, conforme ilustra a figura 30(g). Neste cenário, a covalência entre o orbital d do metal e p do ligante é modulada por meio do acoplamento spin-órbita de acordo com a direção do momento magnético local. Assim, um momento de dipolo local é produzido na direção da ligação. Esse momento de dipolo será proporcional a

$$\vec{P} \propto (\vec{S} \cdot \vec{e})^2 \vec{e} \quad (4.9)$$

sendo \vec{e} o vetor que liga o íon magnético ao íon ligante, como ilustra a figura 30(h). Enquanto na maioria dos casos esta contribuição oscila e se cancela, uma combinação apropriada de textura de spins e rede cristalográfica pode evitar o cancelamento e causar uma polarização macroscópica. Exemplos são materiais magnéticos com redes triangulares, como o composto CuFeO_2 [70], e materiais com redes não centrossimétricas, que é o caso do composto $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ [71].

5 A física das manganitas de terras-raras

Elétrons possuem características de ondas e partículas. A predominância de um dos aspectos é determinada pela forma com que o elétron interage com o meio em que se encontra. Segundo o teorema de Bloch, um elétron posicionado em uma rede cristalina se comportará como uma onda plana modulada pelo potencial cristalino periódico. Entretanto, quando o número de elétrons livres se torna comparável ao número de átomos constituintes de um sólido, a interação entre elétrons se intensifica o que pode ocasionar a perda de mobilidade eletrônica. Materiais cujas propriedades físicas são altamente influenciadas pela interação entre elétrons são denominados de sistemas eletrônicos correlacionados. Esse é o caso dos óxidos de metais de transição e compostos contendo terras-raras e actinídeos. Tais materiais são de extremo interesse científico e tecnológico, pois a correlação entre elétrons resulta em propriedades físicas exóticas como a supercondutividade e magnetoresistividade.

Um elétron em um sólido possui três atributos que governam seu comportamento: carga ($-e$), spin ($S = \pm 1/2$), e simetria orbital. Os orbitais representam a densidade de probabilidade dos elétrons, e podem ser entendidos como o formato das nuvens eletrônicas. Nas manganitas de terras-raras, a combinação e competição entre esses graus de liberdade e sua interação com a rede cristalina resulta em uma variedade de fenômenos físicos fascinantes, como a magnetoresistividade colossal [72, 73], ordenamentos peculiares de cargas [74, 75], spins e orbitais [76, 77], transição metal-isolante [78, 79], condução semi-metálica [80, 81] além da ocorrência de ferroeletricidade e do efeito magnetoeletrico [6, 82, 83].

Neste capítulo, a fenomenologia por trás das propriedades físicas das manganitas de terras-raras será apresentada, com particular ênfase nas propriedades magnéticas, ferroelétricas e magnetoeletricas do composto TbMnO_3 . Grande parte das propriedades de interesse das manganitas são obtidas por meio de dopagens catiônicas. Porém, este capítulo discutirá exclusivamente os fenômenos pertinentes aos compostos estequiométricos RMnO_3 ($\text{R} = \text{terra-rara}$). Os leitores interessados nas propriedades físicas das manganitas dopadas são aconselhados a consultar as referências [72, 73, 75, 84]. Além disso, por ser o composto base dos materiais magnetoresistivos, a manganita de lantânio LaMnO_3 é o composto mais estudado da famílias das manganitas de terras-raras, e ao longo deste capítulo será usada como exemplo, sempre que necessário.

5.1 A estrutura perovskita

As propriedades dos materiais são em grande parte determinadas pela forma com que os átomos se organizam no estado sólido. Portanto, é conveniente iniciar esta discussão apresentando a estrutura cristalina das manganitas. As manganitas de terras-raras pertencem

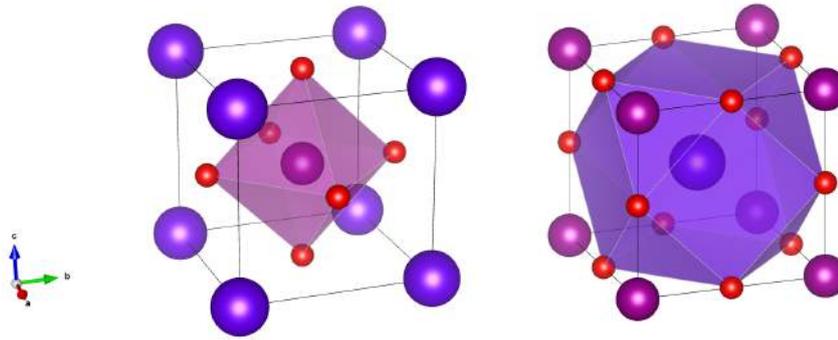


Figura 32 – Sítios octaedral (a direita) e dodecaedral (a esquerda) em uma estrutura perovskita cúbica. As esferas azuis representam o cátion A, esferas lilás o cátion B, e esferas vermelhas o ânion X.

cem à classe de materiais denominados perovskitas, que abrange uma vasta quantidade de compostos cuja estrutura cristalina é similar a do mineral perovskita CaTiO_3 . Perovskitas possuem fórmula química geral ABX_3 , na qual A e B são cátions e X um ânion. Na estrutura perovskita os cátions B ocupam sítios octaedrais BX_6 que se conectam pelos vértices, formando uma rede tridimensional ao longo do cristal. O cátion A possui coordenação 12 e ocupa os espaços entre os octaedros BX_6 . A figura 32 ilustra os sítios octaedral e dodecaedral. A estrutura perovskita ideal possui simetria cúbica pertencente ao grupo espacial $Pm\bar{3}m$. A tabela 4 apresenta as posições de Wyckoff e as coordenadas relativas dos átomos na célula cúbica. Entretanto, a simetria cúbica raramente é mantida e a maioria dos materiais apresenta estruturas distorcidas. Nas manganitas de terras-raras dois fatores são responsáveis pela distorção estrutural: o raio dos íons terra-rara e o efeito Jahn-Teller.

Tabela 4 – Posições de Wyckoff e coordenadas relativas dos sítios de uma perovskita cúbica ideal. Adaptada da referência[85].

Sítio	Posição de Wyckoff	Coordenadas
A	1a	(0,0,0)
B	1b	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
		$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$
X	3d	$(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
		$(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$

A distorção estrutural relacionada aos raios iônicos pode ser entendida por meio de argumentos geométricos. Em uma estrutura perovskita cúbica idealizada, na qual os átomos são esferas rígidas, cada cátion estará em contato com os ânions vizinhos, e o

parâmetro de rede a estará relacionado aos raios iônicos segundo a equação:

$$a = \frac{2}{\sqrt{2}}(r_A + r_X) = 2(r_B + r_X) \quad (5.1)$$

Porém, se r_A for suficientemente pequeno, cátions e ânions perderão contato e a simetria cúbica se tornará instável. Como resultado, as ligações B–X–B serão flexionadas levando à inclinação dos octaedros BX_6 de modo que o espaço liberado pela diminuição do cátion A seja ocupado e o contato entre cátions e ânions seja restabelecido. O realojamento dos íons diminui a simetria da estrutura, que deixa de ser cúbica e passa a ser ortorrômbica (grupo espacial $Pbnm$), como ilustra a figura 33. O célula ortorrômbica pode ser obtida a partir da célula cúbica por meio de duas rotações consecutivas dos octaedros BX_6 [86, 87]: (i) rotação fora de fase em torno da direção [110] da célula cúbica; (ii) rotação em fase em torno da direção [001] da célula cúbica. A célula ortorrômbica resultante equivale a quatro células cúbicas rotacionadas de 45° . As posições de Wyckoff ocupadas pelos átomos na célula ortorrômbica são apresentadas na tabela 5.

Uma estimativa da intensidade da distorção pode ser obtida utilizando-se o chamado fator de tolerância de Goldshmidt, definido por:

$$t = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (5.2)$$

Para a célula cúbica ideal, obtém-se $t = 1$.

Devido à distorção ortorrômbica, as propriedades físicas das manganitas são altamente dependentes do íon terra-rara empregado. Os elementos na série dos lantanídeos sofrem a redução do raio iônico com o aumento do número atômico, fenômeno conhecido como contração dos lantanídeos. Essa redução é causada pela fraca blindagem proporcionada pelos orbitais $4f$, que não isolam completamente os orbitais $5d$ e $6s$ da atração nuclear. Assim, o aumento da carga elétrica nuclear faz com que os elétrons de valência se aproximem do núcleo. Portanto, a distorção ortorrômbica aumenta a partir de $LaMnO_3$ até $DyMnO_3$ que é a última manganita de terra-rara com simetria ortorrômbica. O próximo composto na série, $HoMnO_3$, cristaliza-se com simetria hexagonal (grupo espacial $P6_3cm$). No entanto, a fase ortorrômbica é metaestável e pode ser obtida por métodos de síntese específicos [88, 89].

5.2 A configuração eletrônica dos íons Mn^{3+}

Nas manganitas de terras-raras os íons de manganês possuem valência $3+$. Portanto, com distribuição eletrônica $[Ar]3d^4$. Os cinco orbitais d de um átomo são degenerados. As

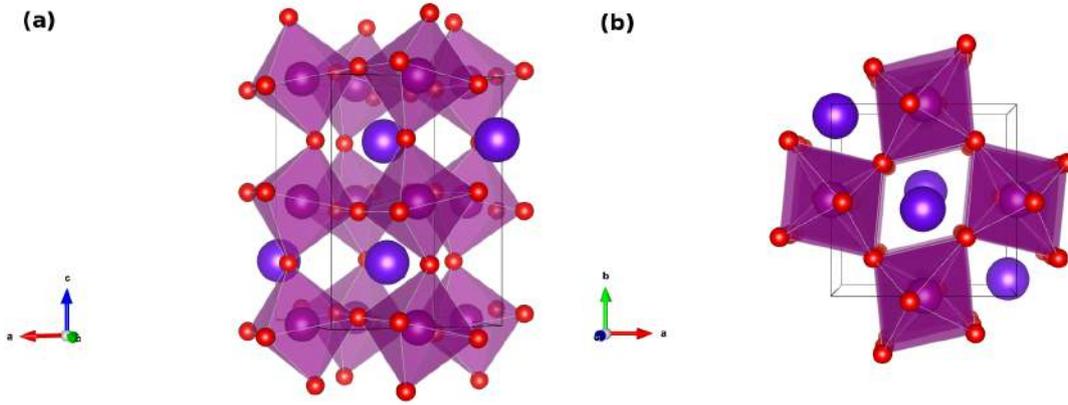


Figura 33 – (a) Estrutura perovskita com simetria ortorrômbica. (b) Plano ab da célula unitária, evidenciando a distorção ortorrômbica. As esferas azuis representam o cátion A, esferas lilás o cátion B, e esferas vermelhas o ânion X.

Tabela 5 – Posições de Wyckoff e coordenadas relativas dos sítios de uma perovskita ortorrômbica (grupo espacial $Pbnm$). x, y, m, n, u, v, w são parâmetros livres. Adaptada da referência[85].

Sítio	Posição de Wyckoff	Coordenadas
A	4c	$(x, y, \frac{1}{4}); (x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, \frac{3}{4}); (-x, -y, \frac{3}{4}); (-x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$
B	4b	$(0, \frac{1}{2}, 0); (\frac{1}{2}, 0, 0); (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}); (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$
X(1)	4c	$(m, n, \frac{1}{4}); (m + \frac{1}{2}, -n + \frac{1}{2}, \frac{3}{4}); (-m, -n, \frac{3}{4}); (-m + \frac{1}{2}, n + \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$
X(2)	8d	$(u, v, w); (u + \frac{1}{2}, -v + \frac{1}{2}, -w); (-u, -v, w + \frac{1}{2}); (-u + \frac{1}{2}, v + \frac{1}{2}, -w + \frac{1}{2})$ $(-u, -v, -w); (-u + \frac{1}{2}, v + \frac{1}{2}, w); (u, v, -w + \frac{1}{2}); (u + \frac{1}{2}, -v + \frac{1}{2}, w + \frac{1}{2})$

funções de onda de elétrons que ocupam orbitais d se diferenciam apenas por suas dependências angulares, conforme as equações abaixo, expressas em coordenadas cartesianas.

$$\psi_{n2m} = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} R_{n2}(r) \begin{cases} yz/r^2 \\ zx/r^2 \\ xy/r^2 \\ (x^2 - y^2)/(2r^2) \\ (3z^2 - r^2)/(2r^2\sqrt{3}) \end{cases} \quad (5.3)$$

R_{n2} representa a dependência radial das funções de onda. Os formatos dos orbitais d estão ilustrados na figura 34, na qual cada orbital é identificado de acordo com a dependência angular da respectiva função de onda. Os orbitais d são usualmente divididos em duas classes: orbitais t_{2g} , que apontam em direções entre os eixos x, y e z (orbitais d_{xy}, d_{zx} e

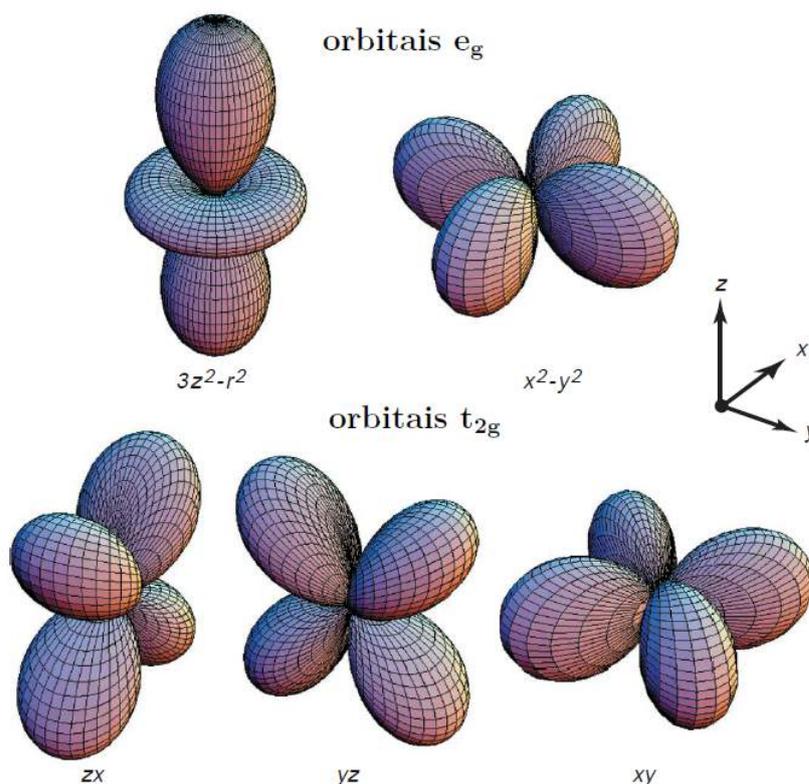


Figura 34 – Os cinco orbitais d . Em um campo cristalino cúbico a degenerescência é quebrada e os orbitais se dividem em e_g , (x^2-y^2) e $(3z^2-r^2)$, e t_{2g} , (xy) ; (zx) e (yz) . Figura adaptada da referência [77].

d_{yz}); e orbitais e_g , que apontam ao longo desses eixos (orbital $d_{3z^2-r^2}$, que possui lóbulos apontando na direção z , e orbital $d_{x^2-y^2}$ que possui lóbulos apontando ao longo dos eixos x e y).

Quando íons estão incorporados em um cristal, seus níveis de energia eletrônicos são afetados pelo campo elétrico gerado pelos átomos vizinhos, o chamado campo cristalino. O efeito do campo cristalino sobre os níveis dependerá da distribuição espacial das cargas que o geram. Conforme dito anteriormente, nas manganitas, o íon Mn^{3+} ocupa um sítio octaédrico, com seis íons O^{2-} posicionados nos vértices do octaedro. Para entender como esse ambiente afeta os orbitais, considere a figura 35, que mostra uma projeção no plano de dois orbitais d diferentes em um sítio octaédrico. O campo cristalino é gerado pelos orbitais p dos átomos vizinhos. Nota-se claramente que o orbital d_{xy} sofre uma menor sobreposição com os orbitais p vizinhos do que o orbital $d_{x^2-y^2}$. Devido a essa sobreposição, os dois níveis e_g passarão a ter uma energia maior em relação aos níveis do íon livre, enquanto os níveis t_{2g} sofrerão uma redução de energia. Assim, parte da degenerescência dos orbitais d será quebrada.

Outra questão importante é como os elétrons serão distribuídos nos orbitais. O íon Mn^{3+} possui quatro elétrons de valência, que podem ocupar os orbitais d de duas formas

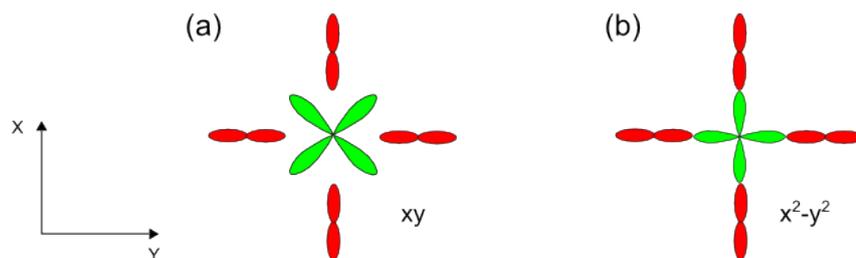


Figura 35 – Representação esquemática de dois orbitais $3d$ do íon Mn^{3+} em um sítio octaedral. Em (a), nota-se que o orbital xy sofre pouca sobreposição dos orbitais $2p$ dos íons O^{2-} , enquanto em (b) a energia do orbital x^2-y^2 é elevada devido à sobreposição.

distintas: o estado *high-spin*, e o estado *low-spin*. No primeiro caso, todos os orbitais serão ocupados por um elétron antes que os orbitais t_{2g} sejam completamente preenchidos. Já no segundo caso, os orbitais t_{2g} deverão ser completamente preenchidos antes que elétrons possam ocupar os orbitais e_g . O que determina em qual dos dois estados o sistema se encontrará é a competição entre a energia do campo cristalino Δ (esta é a diferença de energia entre os estados e_g e t_{2g}), e a energia de repulsão entre dois elétrons ocupando o mesmo orbital J_H . Os valores de Δ e J_H reportados na literatura para o composto LaMnO_3 são $\approx 1,5$ eV [90] e 2-3 eV [75], respectivamente. Portanto, os elétrons de valência do íon Mn^{3+} se encontrarão na configuração *high-spin*, com spin total $S = 2$.

5.3 Efeito Jahn-Teller

O efeito Jahn-Teller foi enunciado pela primeira vez em 1937 na forma de teorema:

Teorema de Jahn-Teller. *Qualquer molécula não linear cuja configuração eletrônica apresente degenerescência orbital é instável quanto a uma distorção estrutural que remova a degenerescência.*

Utilizando argumentos fundamentados na teoria de grupos, H. A. Jahn e E. Teller [91] provaram este teorema. Desde então, a evolução da compreensão desse fenômeno mostrou que o efeito Jahn-Teller é a única causa de instabilidade estrutural em qualquer sistema poliatômico [92], independentemente da ocorrência de degenerescência, e que suas consequências vão além do deslocamento atômico, se manifestando em diversas propriedades de moléculas e sólidos.

O teorema de Jahn-Teller marca o início do desenvolvimento de uma teoria dos acoplamentos vibrônicos, que descreve as interações entre as vibrações atômicas e o movimento dos elétrons. A própria demonstração do teorema constitui um método para a descrição de sistemas poliatômicos. Esse método será empregado a seguir para demonstrar as consequências do efeito Jahn-Teller em perovskitas.

As interações entre núcleos e elétrons devem ser tratadas quanticamente, ou seja, por meio da equação de Schrödinger:

$$H\Psi(r, Q) = E\Psi(r, Q) \quad (5.4)$$

na qual $\Psi(r, Q)$ é a função de onda total, r e Q denotam o conjunto de coordenadas dos elétrons r_i ($i = 1, 2, 3, \dots, n$) e núcleos Q_α ($\alpha = 1, 2, 3, \dots, N$), respectivamente, H é o operador hamiltoniano, e E a energia total do sistema. Soluções exatas para a equação 5.4 são extremamente difíceis de obter, exceto para sistemas muito simples formados por poucos átomos. Soluções para sistemas complexos são costumeiramente obtidas com o auxílio da aproximação adiabática.

A aproximação adiabática é baseada na desigualdade fundamental entre as massas de elétrons e núcleos. Como a massa nuclear é cerca de 2000 vezes maior que a massa do elétron, estes se movem com velocidade muito maior. Assim, pode-se assumir que os núcleos estão fixos em relação aos elétrons. Essa aproximação permite que a parte eletrônica da equação de Schrödinger seja resolvida, considerando os núcleos fixos em suas posições de equilíbrio. Os efeitos do movimento nuclear são tratados como uma perturbação, ou seja, os elétrons se ajustam adiabaticamente ao deslocamento dos núcleos. Por outro lado, no referencial nuclear, o rápido movimento dos elétrons gera um potencial elétrico médio no qual os núcleos se movem. Desta forma, o problema pode ser resolvido em duas etapas: primeiro se resolve a parte eletrônica da equação de Schrödinger mantendo as coordenadas nucleares Q fixas, e então usa-se a energia eletrônica média obtida como energia potencial no cálculo do movimento dos núcleos.

O desenvolvimento formal da aproximação adiabática inicia-se com a função de onda total $\Psi(r, Q)$, que pode ser expandida da seguinte forma:

$$\Psi(r, Q) = \sum_n \chi_n(Q) \phi_n(r, Q) \quad (5.5)$$

na qual $\phi_n(r, Q)$ descreve os estados eletrônicos para uma determinada configuração nuclear fixa, $\chi_n(Q)$ é a probabilidade que os núcleos sejam encontrados nas posições Q e, por outro lado, pode ser considerado como os coeficientes de expansão da função de onda eletrônica. As funções de onda ϕ_n formam um conjunto ortonormal completo.

A seguir, divide-se o hamiltoniano na equação 5.4 em três componentes:

$$H = H_r + H_Q + V(r, Q) \quad (5.6)$$

na qual H_r é a componente eletrônica, que inclui a energia cinética dos elétrons e as interações coulombianas intereletrônicas, H_Q é a energia cinética dos núcleos, e $V(r, Q)$ é

a energia de interação entre elétrons e núcleos e a repulsão entre núcleos. Em coordenadas cartesianas:

$$V(r, Q) = \sum_{i, \alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \sum_{\alpha, \beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (5.7)$$

Substituindo 5.5 e 5.6 em 5.4, obtém-se

$$H_Q \Psi(r, Q) + \sum_n \chi_n(Q) [H_r + V(r, Q)] \phi_n(r, Q) = E \Psi(r, Q) \quad (5.8)$$

A parte eletrônica pode ser separada, levando à seguinte equação de autovalores:

$$[H_r + V(r, Q)] \phi_n(r, Q) = \epsilon_n(Q) \phi_n(r, Q) \quad (5.9)$$

que descreve os estados eletrônicos. $\epsilon_n(Q)$ é a energia dos elétrons, e, como dito anteriormente, será utilizada como energia potencial no cálculo dos movimentos nucleares. A partir desse resultado, e utilizando a ortogonalidade das funções $\phi(r, Q)$, chega-se na equação de autovalores para os núcleos:

$$[H_Q + \epsilon_n(Q)] \chi(Q) = E_n \chi(Q) \quad (5.10)$$

As soluções da equação 5.10 descrevem os fônons do sistema, que juntamente com a equação 5.9, constituem os principais resultados da aproximação adiabática.

Porém, se ao resolver a equação 5.9, um número f de estados eletrônicos degenerados for encontrado, a aproximação adiabática deixará de ser válida e o método proposto para a resolução da equação de Schrödinger não poderá ser aplicado, pois na ocorrência de degenerescência os movimentos de elétrons e núcleos não podem ser considerados independentemente.

O método de resolução da equação de Schrödinger para sistemas degenerados consiste em expandir a energia de interação $V(r, Q)$ em 5.6 em série de Taylor. Antes disto ser feito, é conveniente introduzir duas alterações no formalismo desenvolvido até aqui. Primeiramente, ao invés da equação 5.5, a aproximação de Born-Oppenheimer será utilizada para expandir a função de onda total $\Psi(r, Q)$:

$$\Psi(r, Q) = \sum_k \chi_k(Q) \phi_k(r) \quad (5.11)$$

de modo que as funções de onda eletrônicas $\phi_k(r)$ se tornam função apenas das coordenadas

eletrônicas r . Além disso, os cálculos são simplificados se os deslocamentos nucleares forem descritos por coordenadas normais Q_α , que estão relacionadas aos modos normais de vibração do sistema. Como exemplo, a tabela 6 apresenta as coordenadas normais para um sistema octaedral em termos de coordenadas cartesianas. Alguns desses deslocamentos são ilustrados na figura 36. A configuração nuclear inicial, ou seja, a configuração de maior simetria será descrita pela coordenada normal $Q_\alpha = 0$.

Assim, o operador $V(r, Q)$ pode ser expandido em série, considerando pequenos deslocamentos nucleares em relação ao ponto $Q_\alpha = 0$:

$$V(r, Q) = V(r, 0) + \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial V}{\partial Q_{\alpha}} \right)_0 Q_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_{\alpha} \partial Q_{\beta}} \right)_0 Q_{\alpha} Q_{\beta} + \dots \quad (5.12)$$

Utilizando apenas o primeiro termo da expansão como a energia potencial dos elétrons no campo dos núcleos, considerados fixos na posição $Q_\alpha = 0$, pode-se resolver a parte eletrônica da equação de Schrödinger

$$[H_r + V(r, 0)]\phi_k(r) = \epsilon'_k \phi_k(r) \quad (5.13)$$

obtendo o conjunto de energias ϵ'_k e funções de onda $\phi_k(r)$ correspondentes à configuração nuclear com $Q_\alpha = 0$.

Substituindo 5.11 em 5.13, obtém-se o seguinte sistema de equações acopladas para as energias e funções $\chi_k(Q)$:

$$[H_Q + \epsilon_k(Q) - E]\chi_k(Q) + \sum_{m \neq k} W_{km}(Q)\chi_m(Q) = 0 \quad (5.14)$$

na qual $W_{km}(Q)$ denotam os elementos de matriz eletrônica de interações vibrônicas, ou seja, a componente da interação elétron-núcleo $V(r, Q)$ que depende das coordenadas Q :

$$\begin{aligned} W(r, Q) &= V(r, Q) - V(r, 0) \\ &= \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial V}{\partial Q_{\alpha}} \right)_0 Q_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_{\alpha} \partial Q_{\beta}} \right)_0 Q_{\alpha} Q_{\beta} + \dots \end{aligned} \quad (5.15)$$

e

$$\epsilon_k(Q) = \epsilon'_k + W_{kk}(Q) \quad (5.16)$$

é a energia potencial dos núcleos no campo médio dos elétrons no estado $\phi_k(r)$. Na ausência de degenerescência eletrônica, $\epsilon(Q)$ define uma superfície de energia potencial adiabática. No contexto desta tese, a determinação de $\epsilon_k(Q)$ será suficiente para a discussão do efeito Jahn-Teller em manganitas.

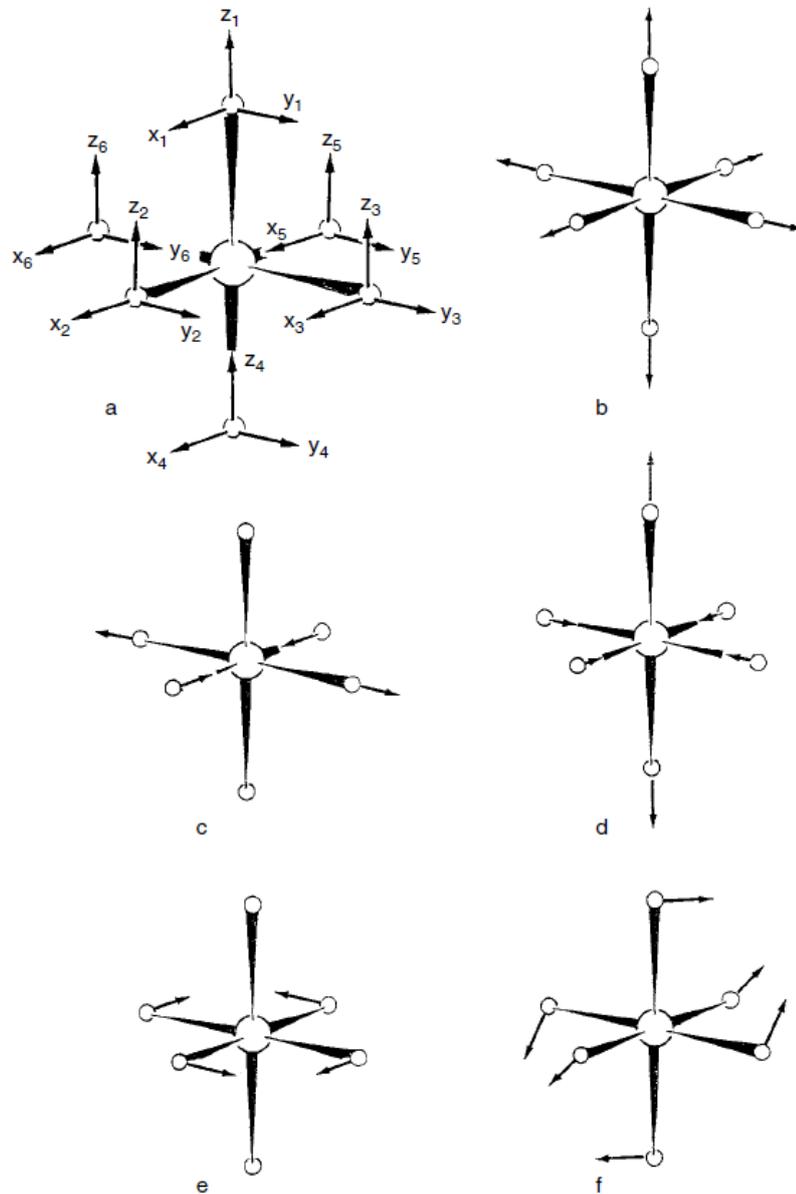


Figura 36 – Modos normais de vibração de um complexo octaedral ML_6 . (a) Números e orientação das coordenadas Cartesianas; (b) modo totalmente simétrico A_{1g} ; (c) modo $E_g Q_\epsilon$; (d) modo $E_g Q_\theta$; (e) modo $T_{2g} Q_\zeta$. (f) Modos degenerados podem ser obtidos por qualquer combinação linear, por exemplo $(Q_\zeta + Q_\eta + Q_\xi)/\sqrt{3}$. Figura retirada da referência [92].

Tabela 6 – Coordenadas normais (Q) de um sistema octaedral expressas em coordenadas cartesianas (X_0 , Y_0 e Z_0 denotam o deslocamento do átomo central). Adaptada da referência [92].

Q	Simetria	Coordenadas cartesianas
Q_a	A_{1g}	$(X_2 - X_5 + Y_3 - Y_6 + Z_1 - Z_4)/\sqrt{6}$
Q_θ	E_g	$(2Z_1 - 2Z_4 - X_2 + X_5 - Y_3 + Y_6)/2\sqrt{3}$
Q_ϵ		$(1/2)(X_2 - X_5 - Y_3 + Y_6)$
Q_ξ		$(1/2)(Z_3 - Z_6 + Y_1 - Y_4)$
Q_η	T_{2g}	$(1/2)(X_1 - X_4 + Z_2 - Z_5)$
Q_ζ		$(1/2)(Y_2 - Y_5 + X_3 - X_6)$
Q'_x		$(1/2)(X_1 + X_3 + X_4 + X_6)$
Q'_y	T'_{1u}	$(1/2)(Y_1 + Y_2 + Y_4 + Y_5)$
Q'_z		$(1/2)(Z_1 + Z_3 - Z_5 + Z_6)$
Q''_x		$(X_2 + X_5)/\sqrt{2}$
Q''_y	T''_{1u}	$(Y_3 + Y_6)/\sqrt{2}$
Q''_z		$(Z_1 + Z_4)/\sqrt{2}$
Q_x		X_0
Q_y	T_{1u}	Y_0
Q_z		Z_0
Q'_ξ		$(1/2)(X_3 + X_6 - X_1 - X_4)$
Q'_η	T_{2u}	$(1/2)(Y_1 + Y_4 - Y_2 - Y_5)$
Q'_ζ		$(1/2)(Z_2 + Z_5 - Z_3 - Z_6)$

Utilizando teoria de grupos, é possível demonstrar [92] que o termo $W_{kk}(Q)$ se reduz à forma harmônica

$$\frac{1}{2} \sum_{\alpha} K Q_{\alpha}^2 \quad (5.17)$$

Já ϵ'_k é determinado estimando-se o efeito da interação vibrônica $W(r, Q)$ sobre os níveis de energia eletrônicos, por meio do uso da teoria de perturbações. A equação que deve ser

resolvida é:

$$\begin{vmatrix} W_{11} - \epsilon & W_{12} & \cdots & W_{1f} \\ W_{21} & W_{22} - \epsilon & \cdots & W_{2f} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ W_{f1} & W_{f2} & \cdots & W_{ff} - \epsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (5.18)$$

Os elementos de matriz W_{km} são dados por

$$W_{km} = \sum_{\alpha} \left\langle \phi_k \left| \left(\frac{\partial V}{\partial Q_{\alpha}} \right)_0 \right| \phi_m \right\rangle Q_{\alpha} = \sum_{\alpha} F_{Q_{\alpha}}^{km} Q_{\alpha} \quad (5.19)$$

na qual

$$F_{Q_{\alpha}}^{km} = \left\langle \phi_k \left| \left(\frac{\partial V}{\partial Q_{\alpha}} \right)_0 \right| \phi_m \right\rangle \quad (5.20)$$

caracteriza uma constante vibrônica linear. Essas constantes estão relacionadas à intensidade dos acoplamentos vibrônicos, ou seja, à influência dos deslocamentos nucleares sobre a distribuição eletrônica, e, reciprocamente, aos efeitos de mudanças na estrutura eletrônica sobre a dinâmica nuclear.

Consideremos, como exemplo, um sistema simples que possui dois estados eletrônicos degenerados e uma única coordenada normal Q . A equação 5.16 será dada por:

$$\epsilon_k(Q) = \frac{1}{2} K Q^2 + F \begin{vmatrix} -Q & 0 \\ 0 & Q \end{vmatrix} \quad (5.21)$$

A superfície de energia potencial adiabática determinada por 5.21 é ilustrada na figura 37. Nota-se que para uma configuração nuclear não distorcida (ou seja, $Q = 0$), as duas curvas se interceptam, caracterizando um estado degenerado. À medida que o sistema se afasta da configuração simétrica, as curvas se separam, indicando a quebra da degenerescência eletrônica. Como consequência, a energia total do sistema é reduzida, e a superfície adiabática de energia potencial apresenta mínimos em $Q = \pm Q_0$, de modo que a distorção estrutural se torna energeticamente favorável.

Conforme discutido na seção anterior, mesmo com os efeitos do campo cristalino, o estado fundamental do íon Mn^{3+} permanece degenerado em um sítio octaedral. Portanto, as manganitas estão sujeitas ao efeito Jahn-Teller. Van Vleck [93] demonstrou que apenas as coordenadas normais Q_{ϵ} e Q_{θ} (veja tabela 6) contribuem para o efeito Jahn-Teller em

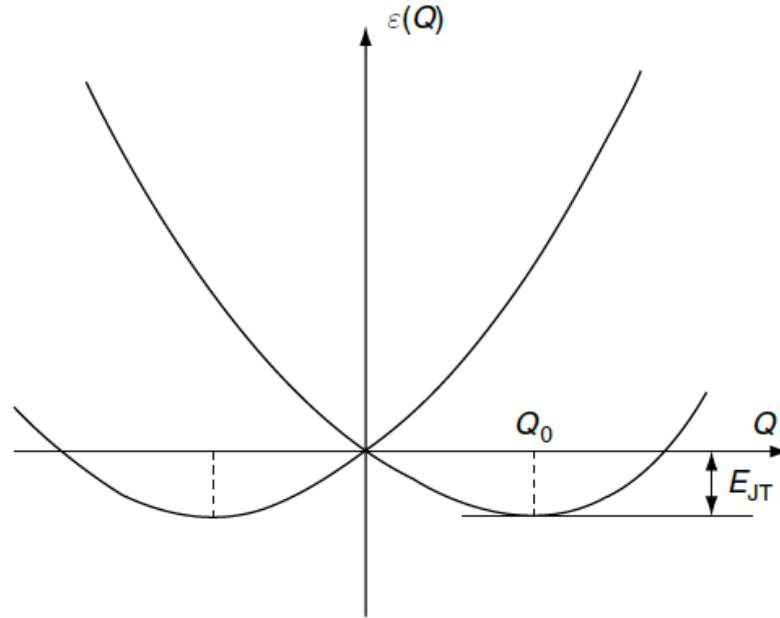


Figura 37 – Variação do potencial adiabático de um sistema de dois estados eletrônicos degenerados em relação a uma coordenada normal Q . Não há mínimo no ponto de degenerescência $Q=0$. E_{JT} é a energia de estabilização do efeito Jahn-Teller. Figura retirada da referência [92].

moléculas octaédricas. A solução da equação 5.16 dependerá, portanto, apenas dessas duas coordenadas e dos dois estados degenerados e_g

$$\begin{aligned} |\epsilon\rangle &\sim x^2 - y^2 \\ |\theta\rangle &\sim 3z^2 - r^2 \end{aligned} \quad (5.22)$$

O operador W será dado por:

$$W = \begin{vmatrix} FQ_\theta + G(Q_\theta^2 - Q_\epsilon^2) & -FQ_\theta + 2GQ_\theta Q_\epsilon \\ -FQ_\theta + 2GQ_\theta Q_\epsilon & -FQ_\theta - G(Q_\theta^2 - Q_\epsilon^2) \end{vmatrix} \quad (5.23)$$

sendo

$$F = \left\langle \theta \left| \left(\frac{\partial V}{\partial Q_\theta} \right) \right| \theta \right\rangle, \quad G = \left\langle \theta \left| \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_\theta \partial Q_\epsilon} \right) \right| \epsilon \right\rangle \quad (5.24)$$

Em coordenadas polares

$$Q_\theta = \rho \cos \varphi, \quad Q_\epsilon = \rho \sin \varphi \quad (5.25)$$

a solução da equação 5.18 com W dado pela matriz 5.23 será

$$\epsilon'(\rho, \varphi) = \pm \rho [F^2 + G^2 \rho^2 + 2FG\rho \cos(3\varphi)]^{\frac{1}{2}} \quad (5.26)$$

Substituindo este resultado em 5.16 obtém-se a seguinte expressão, que define a superfície de energia potencial adiabática no espaço das coordenadas Q_ϵ e Q_θ :

$$\epsilon(\rho, \varphi) = \frac{1}{2}K\rho^2 \pm \rho[F^2 + G^2\rho^2 + 2FG\rho \cos(3\varphi)]^{\frac{1}{2}} \quad (5.27)$$

Desconsiderando os termos de segunda ordem do operador W (ou seja, tomando $G = 0$), a superfície será dada por

$$\epsilon(\rho, \varphi) = \frac{1}{2}K\rho^2 \pm |F|\rho \quad (5.28)$$

Nesta aproximação linear, a superfície de energia potencial é independente do ângulo φ e assume a forma de uma superfície de revolução frequentemente denominada de “chapéu mexicano” (figura 38). Nota-se que a energia potencial não possui um ponto de mínimo. De fato, o mínimo da superfície é dado por um círculo de raio

$$\rho_0 = |F|/K \quad (5.29)$$

Neste caso, não existe uma única distorção estável, e o octaedro será, alternadamente, alongado em um eixo e comprimido nos outros dois, conforme ilustra a figura 38.

Ao se considerar os termos quadráticos na equação 5.27, a superfície da figura 38 se desdobrará, e três mínimos aparecerão intercalados com três pontos de sela. Os pontos extremos (ρ_0, φ_0) são dados por

$$\rho_0 = \frac{\pm F}{K \mp (-1)^n 2G}, \quad \varphi_0 = \frac{n\pi}{3}, \quad n = 0, 1, \dots, 5 \quad (5.30)$$

Os sinais superiores e inferiores se referem aos casos $F > 0$ e $F < 0$, respectivamente. Se $FG > 0$, os pontos com $n = 0, 2, 4$ são mínimos enquanto os pontos com $n = 1, 3, 5$ são pontos de sela, caso $FG < 0$ esses pontos serão invertidos. Cada um dos mínimos corresponde ao alongamento do octaedro em um dos eixos cartesianos, conforme ilustra a figura 39. Esses três mínimos são degenerados e o tunelamento entre eles é possível, o que resulta no efeito Jahn-Teller dinâmico, ou seja, a molécula apresentará alternadamente as três distorções possíveis.

A figura 40 ilustra a separação dos níveis t_{2g} e e_g como consequência do campo cristalino e do efeito Jahn-Teller. A quebra da degenerescência pelo efeito Jahn-Teller pode ser entendida assumindo, sem perda de generalidade, que o alongamento do octaedro MnO_6 ocorre na direção z . Assim, os orbitais d_{zx} , d_{yz} e $d_{3z^2-r^2}$, que possuem lóbulos apontando na direção z , terão suas energias reduzidas devido ao afastamento dos orbitais p ao longo

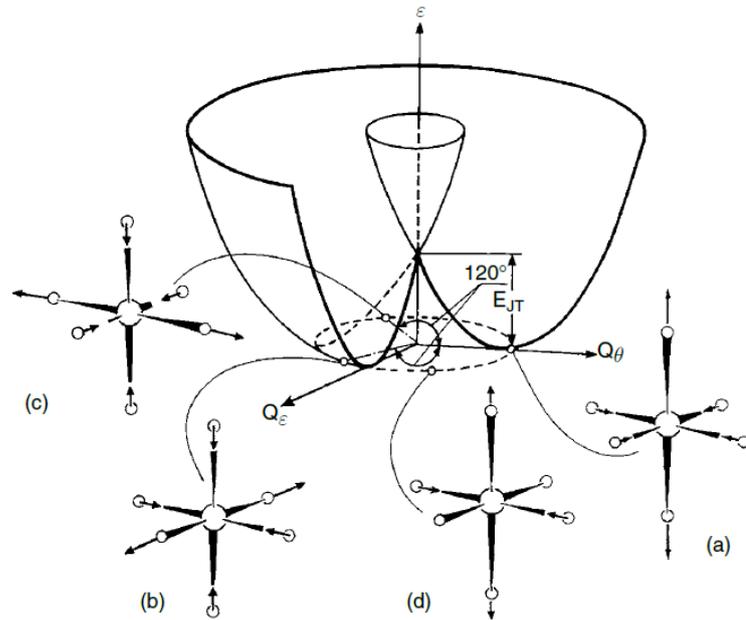


Figura 38 – Potencial adiabático de um sistema de dois estados eletrônicos degenerados interagindo linearmente com dois modos de vibração caracterizados pelas coordenadas normais Q_ϵ e Q_θ . As distorções de um sistema octaedral em diferentes pontos do mínimo da superfície também são ilustradas. (a)-(c) O octaedro sofrerá distorções tetragonais nos pontos $n = 0, 2\pi/3, e4\pi/3$. (d) Entre esses pontos, a configuração tem simetria D_{2h} e varia continuamente entre as distorções tetragonais. Figura retirada da referência [92].

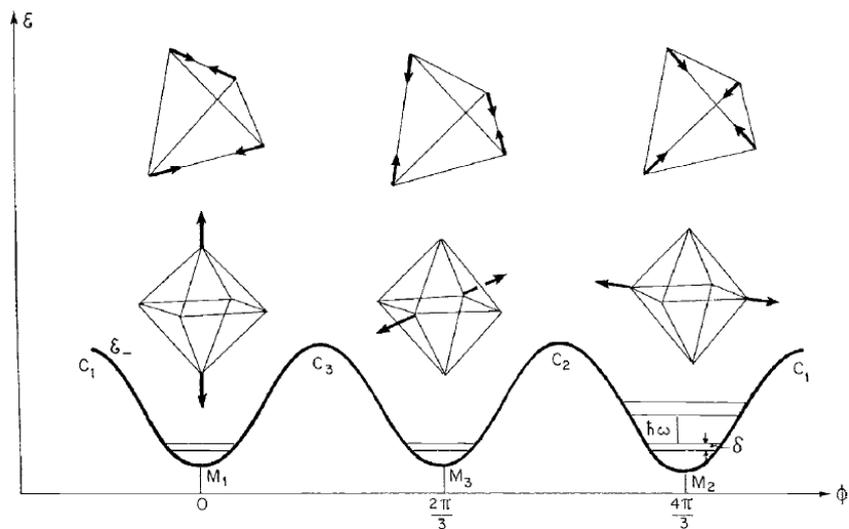


Figura 39 – Representação dos pontos de mínimo e de sela do potencial adiabático de um sistema com dois estados eletrônicos degenerados interagindo com dois modos vibracionais. neste caso, os termos quadráticos são considerados. As distorções de sistemas tetraedrais e octaedrais nos pontos de mínimo também são ilustradas. Figura retirada da referência [92].

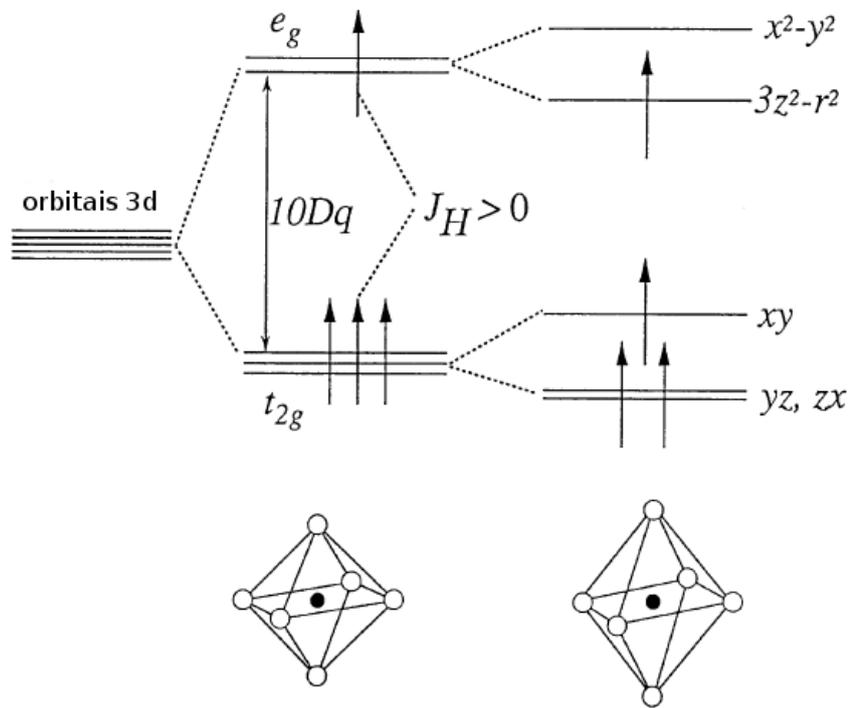


Figura 40 – Quebra da degenerescência dos orbitais $3d$ devido aos efeitos do campo cristalino e do efeito Jahn-Teller. As setas representam a distribuição eletrônica do íon Mn^{3+} nos respectivos ambientes octaédricos. Figura retirada da referência [84].

deste eixo. Esta redução de energia é balanceada pelo aumento da energia dos orbitais d_{xy} e $d_{x^2-y^2}$.

Até o momento nossa discussão se ateve apenas ao efeito Jahn-Teller em moléculas isoladas. Quando consideramos um cristal, constituído por um conjunto de moléculas, a distorção causada pelo efeito Jahn-Teller em cada molécula não é independente das demais, elas serão acopladas por meio dos fônons. Essa interação entre as distorções quebra a degenerescência dos mínimos da superfície de energia potencial adiabática, de modo que a distorção em uma determinada direção será favorecida. Esse é o chamado efeito Jahn-Teller cooperativo, que provoca o ordenamento das distorções e pode resultar em uma redução de simetria da estrutura cristalina.

É fácil visualizar que as distorções dos octaedros em um cristal com estrutura perovskita não são independentes, já que os íons de oxigênio são compartilhados por sítios adjacentes. Nas manganitas, o efeito Jahn-Teller cooperativo resulta em um ordenamento antiferrodistorcivo (em analogia ao ordenamento antiferromagnético) das distorções dos octaedros MnO_6 no plano xy , ilustrado na figura 41. Esse ordenamento provoca uma tensão na rede cristalina que causa a compressão do cristal na direção z e o alongamento do plano xy [94, 95].

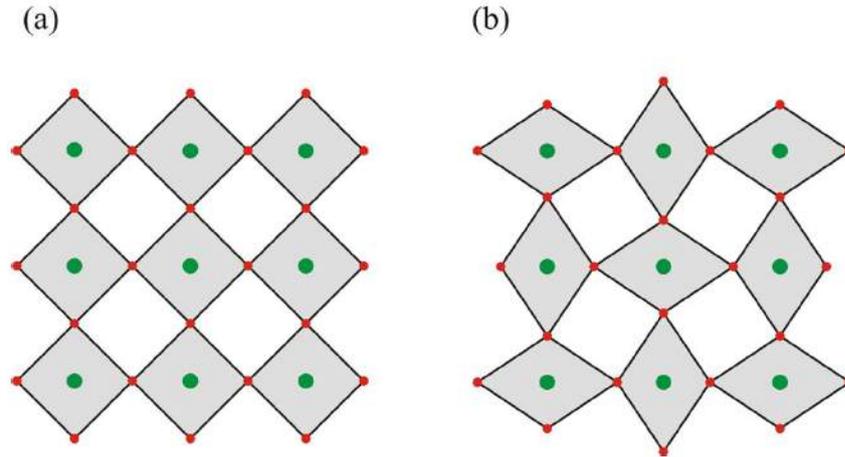


Figura 41 – Ilustração esquemática das consequências do efeito Jahn-Teller cooperativo sobre os octaedros em estruturas perovskita (plano xy). (a) estrutura não distorcida; (b) estrutura distorcida pelo efeito Jahn-Teller. Note a alternância da direção de alongamento dos octaedros. Os círculos verdes representam os íons de Mn, enquanto os vermelhos, os íons de O. Por simplicidade, a distorção ortorrômbica não foi incluída. Figura retirada da referência [96].

5.4 Ordenamento orbital

Tendo em vista que as distorções provocadas pelo efeito Jahn-Teller estão relacionadas aos estados eletrônicos, o ordenamento das distorções corresponde ao ordenamento dos orbitais. Conforme a discussão anterior, o efeito Jahn-Teller quebra a degenerescência dos orbitais d , de modo que o íon Mn^{3+} terá, no estado fundamental, um dos orbitais e_g ocupados. Nas manganitas, o estado fundamental eletrônico será dado pela combinação linear dos orbitais $d_{3z^2-r^2}$ e $d_{x^2-y^2}$ que resultará em estados ocupados com simetria $d_{3x^2-r^2}$ e $d_{3y^2-r^2}$. Estes orbitais são idênticos ao orbital $d_{3z^2-r^2}$, porém, seus lóbulos apontam ao longo das direções x e y, respectivamente. Analogamente, os orbitais desocupados terão simetria $d_{y^2-z^2}$ e $d_{x^2-z^2}$ [95]. Estes orbitais são idênticos ao orbital $d_{x^2-y^2}$, porém, os lóbulos apontam nas direções y e z, e x e z, respectivamente. Devido ao ordenamento antiferrodistorcivo, os íons Mn^{3+} terão orbitais com simetria $d_{3x^2-r^2}$ e $d_{3y^2-r^2}$ ocupados alternadamente ao longo do plano xy [76, 97–99], como ilustra a figura 42. Isso significa que, em um dado sítio, o íon Mn^{3+} terá como último nível ocupado um orbital $d_{3x^2-r^2}$ e um orbital vazio $d_{y^2-z^2}$. Por outro lado, os sítios vizinhos serão ocupados por íons com orbitais $d_{3y^2-r^2}$ ocupados e orbitais $d_{x^2-z^2}$ vazios.

5.5 Estrutura eletrônica

Segundo a teoria de bandas, compostos de metais de transição deveriam ser condutores, já que os íons de metais de transição possuem camadas de valência incompletas. No entanto, dados experimentais mostram que as manganitas de terras-raras têm caráter

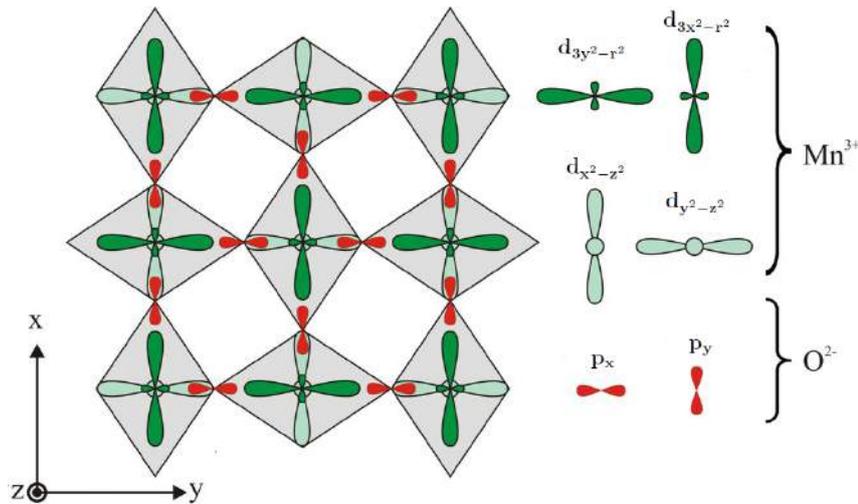


Figura 42 – Ilustração esquemática do ordenamento orbital em manganitas de terras-raras como resultado do efeito Jahn-Teller cooperativo. Os lóbulos em verde representam os orbitais ocupados $d_{3x^2-r^2}$ (na vertical) e $d_{3y^2-r^2}$ (na horizontal). Os lóbulos em azul representam os orbitais vazios $d_{y^2-z^2}$ e $d_{x^2-z^2}$. Os lóbulos em vermelho representam os orbitais 2p dos íons de oxigênio. Por simplicidade, a distorção ortorrômbica não foi incluída. Figura adaptada da referência [96].

semicondutivo [100], enquanto outros materiais, como por exemplo NiO, são isolantes [101]. Peierls e Mott [102] foram os primeiros a propor que esta discrepância é devida às interações entre elétrons: se estas forem suficientemente intensas, os elétrons permanecerão ligados aos átomos, não contribuindo para a condução, pois a transferência de elétrons entre sítios é dificultada pela repulsão coulombiana. Tais materiais, que são isolantes devido às interações intereletrônicas, são chamados isolantes de Mott.

Um modelo capaz de explicar a ocorrência de isolantes de Mott, considerando a competição entre a energia cinética e os efeitos de correlação entre elétrons, foi proposto e desenvolvido por Hubbard em uma série de artigos [103–105]. O modelo considera uma rede periódica de átomos (ou sítios) fixa, ou seja, as vibrações atômicas são desconsideradas, na qual os elétrons se movem “saltando” de sítio em sítio. O ocorrência desses saltos será governada pela constante t , denominada integral de transferência, que é determinada pela sobreposição das funções de onda de um par de átomos. Como as funções de onda decaem exponencialmente com a distância, pode-se assumir que os saltos ocorrerão apenas entre sítios vizinhos. Além disso, considera-se que cada átomo possui apenas um nível eletrônico, de modo que cada sítio poderá ser ocupado por no máximo dois elétrons com spins diferentes, respeitando o princípio de exclusão de Pauli. Por fim, inclui-se a interação de Coulomb entre elétrons, que será máxima entre dois elétrons ocupando o mesmo sítio. Por simplicidade, Hubbard modelou essa interação por meio de um termo que é zero quando o sítio está vazio ou é ocupado por apenas um elétron, e tem valor U quando ocupado por dois elétrons. Interações entre elétrons em sítios diferentes são

desconsideradas. Esse modelo resulta no seguinte hamiltoniano:

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} - \mu \sum_i (n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}) \quad (5.31)$$

no qual $c_{i\sigma}^\dagger$ e $c_{i\sigma}$ são, respectivamente, os operadores de criação e aniquilação de um elétron com spin σ no sítio i , e $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$. O primeiro termo da equação 5.31 é a energia cinética e descreve a aniquilação de um elétron no sítio i e sua criação no sítio j (ou vice-versa). O símbolo $\langle i, j \rangle$ enfatiza o fato de saltos serem possíveis apenas entre sítios adjacentes. O segundo termo é a energia de interação. A somatória percorrerá todos os sítios e adicionará uma energia U caso o sítio esteja duplamente ocupado. O valor de U é a diferença entre a energia necessária para remover o elétron de um sítio (energia de ionização) e a energia ganha ao colocá-lo em um sítio vizinho. O último termo é o potencial químico, que controla o número de elétrons no sistema.

Os elétrons em uma rede cristalina, como a considerada por Hubbard, deveriam ocupar todos uma única banda de energia. O material seria um isolante se possuísse um número de elétrons $N = 2L$, sendo L o número de sítios, e um condutor para qualquer quantidade de elétrons menor que $2L$ (por razões óbvias estamos desconsiderando o caso $N = 0$). Porém, a introdução da energia de interação U altera essa banda única, e para valores de U suficientemente grandes ela se divide em duas sub-bandas, cada uma com L estados, separadas por um *gap* de energia. Em condições de semi-preenchimento ($N = L$), a sub-banda inferior estará completamente preenchida e o material será um isolante. Qualquer outro valor de N resultará em comportamento metálico. Ou seja, a existência dos isolantes de Mott é explicada pela divisão da banda de energia formada pelos orbitais d causada pela interação eletrônica.

É preciso ter em mente que as sub-bandas de Hubbard de um material estão inseridas em uma série de bandas mais largas que se originam dos estados $2p$ do oxigênio e $4s$ do metal de transição. O caráter do isolante será determinado pela menor energia necessária para a criação de um portador de carga: esta é a energia de ativação da lei de Arrhenius para a condutividade elétrica. O *gap* entre as sub-bandas de Hubbard não é necessariamente a menor separação entre bandas, é possível que o processo relevante para a condução seja a transferência de carga entre uma sub-banda e uma banda mais larga.

A figura 43 ilustra três casos possíveis resultantes da inserção das sub-bandas de Hubbard entre bandas de outras natureza. Deve-se atentar ao fato de que a consideração de apenas duas sub-bandas é uma simplificação: a degenerescência dos orbitais d e os efeitos do campo cristalino dão origem a várias sub-bandas. Para a presente discussão, assumimos que o sistema possui elétrons suficientes para preencher as bandas $2p$ e a sub-banda inferior, enquanto a sub-banda superior e a banda $4s$ estão vazias. A figura 43(a) representa o isolante de Mott convencional: os níveis $3d$ estão localizados entre bandas mais largas e a excitação de menor energia está entre as sub-bandas de Hubbard.

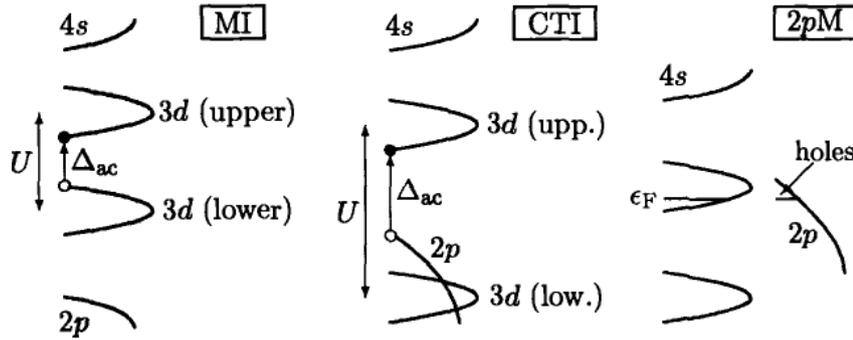


Figura 43 – O deslocamento relativo das sub-bandas de Hubbard e da banda $2p$ dá origem a sistemas diferentes. Em um isolante de Mott (MI), o menor *gap* é entre as sub-bandas. Em um isolante de transferência de carga (CTI), o processo de menor energia é a excitação de um elétron $2p$ para a sub-banda superior. Em ambos os casos, a energia de ativação, Δ_{ac} é ilustrada. À direita, a sobreposição entre a banda $2p$ e a sub-banda superior dá origem a um metal (2pM) cujos portadores de carga são buracos na banda $2p$. Linhas horizontais indicam o nível de Fermi, e_F . Figura retirada da referência [106].

O caráter isolante permanecerá mesmo que as bandas ocupadas se sobreponham, e o topo da banda de valência esteja acima da sub-banda inferior (43(b)). Porém, a natureza do *gap* mudará: agora o processo de excitação relevante transfere um elétron da banda $2p$ para a sub-banda superior. Materiais que apresentam este comportamento são chamados de isolantes de transferência de carga (CTI, do inglês *charge transfer insulators*). A excitação resultará em uma quasepartícula $3d$ e um buraco $2p$. A condutividade elétrica será causada pelos buracos, devido à maior mobilidade da banda $2p$. Apesar dos processos diferentes, os isolantes de Mott e os CTI tem a mesma origem: a divisão da banda $3d$ causada pela correlação eletrônica.

A figura 43(c) representa o caso extremo, no qual a banda $2p$ se sobrepõe à sub-banda superior. Nessa situação, elétrons serão transferidos do topo da banda de valência para os níveis $3d$, o nível de Fermi se localizará no interior da banda $2p$ (e, conseqüentemente, da sub-banda superior), resultando em um metal com condução por buracos. É interessante notar que o comportamento metálico pode surgir mesmo com a existência de correlação eletrônica e das sub-bandas de Hubbard.

Considerando essas informações, pode-se dizer que o comportamento dos elétrons em compostos de metais de transição será governado pelas seguintes interações:

- A interação de Mott-Hubbard U_{dd} , que é o custo para transferir elétrons entre orbitais d de sítios vizinhos;
- A interação de transferência de carga U_{pd} , que é o custo para transferir elétrons de orbitais p do oxigênio para orbitais d de cátions vizinhos;
- A integral de transferência t , que determinará a largura da banda de valência W ;

- A interação de troca de Hund U_{ex} , que é o custo para inverter o spin de um elétron ocupando um orbital d ;
- As energias do campo cristalino Δ e do efeito Jahn-Teller δ_{JT} , relacionadas à quebra da degenerescência dos orbitais d .

Os compostos de metais de transição serão isolantes de Mott ou CTIs quando as energias de interação forem tais quais $U_{dd} > W$ ou $U_{pd} > W$ respectivamente. A maioria dos óxidos contendo íons dos metais de transição iniciais (V, Ti, Cr) são isolantes de Mott, enquanto muitos compostos dos metais de transição finais (Ni, Cu) são CTI. Em compostos de elementos intermediários, observa-se que $U_{dd} \approx U_{pd}$, o que torna a natureza do *gap* menos clara. Um sumário dos valores dessas interações para o composto LaMnO_3 é dado na tabela 7. Os valores de U_{dd} e U_{pd} das manganitas são muito próximos, o que indica que tanto o processo de transferência de cargas entre sítios vizinhos quanto a transferência entre orbitais p e d são ativos e relevantes na determinação das propriedades destes materiais [107].

Tabela 7 – Estimativas das energias características para o composto LaMnO_3 . Adaptada da referência [108].

U_{dd}	4,0 eV	$J_H = U_{ex}/2$	1,0 eV
U_{pd}	4,5 eV	Δ	1,8 eV
$W = 12t$	1,0 eV	δ_{JT}	0,6 eV
		$ J_{ij} $	0,001 eV

A estrutura de bandas das manganitas é altamente dependente da sobreposição dos orbitais $3d$ do Mn com os orbitais $2p$ dos íons de oxigênio ligantes. Os orbitais t_{2g} se sobrepõem pouco aos orbitais vizinhos, e devido aos efeitos do campo cristalino, os elétrons que ocupam estes níveis tendem a se localizar, ou seja, a permanecer em seus sítios de origem. Por outro lado, os orbitais e_g se sobrepõem diretamente aos orbitais $2p$, resultando em uma banda de largura $W = 2Zt$, na qual t é a integral de transferência e Z é o número de íons vizinhos ao manganês. Para as manganitas W tem valor da ordem de 1 eV. É importante mencionar que o valor de W é sensível à distância Mn–O e ao ângulo de ligação Mn–O–Mn [109]. A distância entre os íons Mn e O não é afetada pela variação do raio iônico do elemento terra-rara, ao contrário do ângulo de ligação. A largura de banda W , portanto, dependerá do íon terra-rara presente no material, seu valor variando proporcionalmente ao \cos^2 do ângulo de ligação [109].

A estrutura de bandas do composto LaMnO_3 foi estudada teoricamente por vários autores utilizando a teoria do funcional da densidade em conjunto com a aproximação de

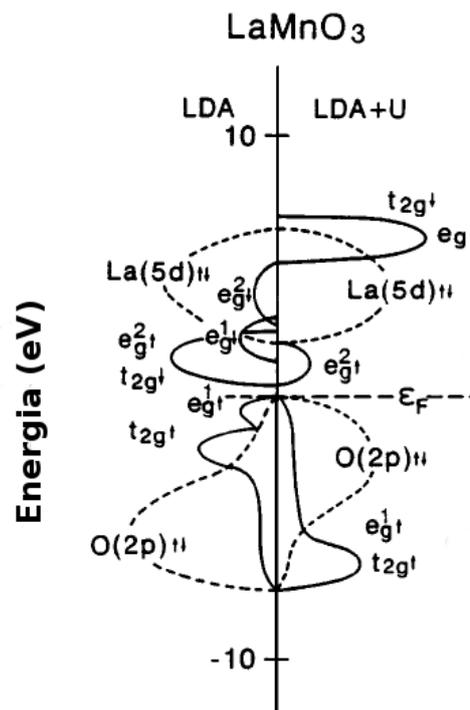


Figura 44 – Ilustração das densidades eletrônicas do composto LaMnO_3 obtidas pelos cálculos usando os métodos LDA e LDA+U. Figura adaptada da referência [110].

densidade local de spin (LDA, *local spin-density approximation*). Os resultados mostram que os orbitais e_g formam duas bandas, cada uma com largura de 1 eV, separadas por um *gap* indireto de largura da ordem de 0,1 eV. O nível de Fermi se localiza nesse *gap*. Essa separação é causada pelo efeito Jahn-Teller. É interessante mencionar que os resultados apontam que na ausência do efeito Jahn-Teller as manganitas seriam metais ferromagnéticos. A banda de valência é formada pelas bandas $3d$ do Mn e $2p$ do O. Originalmente, o centro da banda $3d$ se situaria acima do centro da banda $2p$, no entanto, devido à interação de Hubbard U , a posição dessas bandas é invertida, como observa-se na figura 44. Desta forma, a densidade de estados próxima ao nível de Fermi tem predominantemente um caráter $2p$. Nota-se, também, que devido à forte interação de Hund entre elétrons ocupando um mesmo orbital, as bandas $3d$ são magneticamente polarizadas.

5.6 Propriedades magnéticas

Nas manganitas de terras-raras, assim como em grande parte de compostos de metais de transição e outros materiais isolantes magnéticos, os íons magnéticos estão separados por ânions não-magnéticos. Deste modo, íons magnéticos em sítios vizinhos estão muito distantes para que ocorra uma sobreposição de seus orbitais d , impossibilitando uma

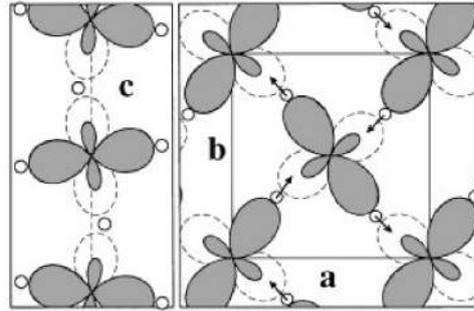


Figura 45 – Ordenamento orbital ao longo do eixo c e do plano ab . Orbitais hachurados denotam os orbitais ocupados $3x^2-r^2$ e $3y^2-r^2$, as linhas pontilhadas indicam os orbitais vazios y^2-z^2 e x^2-z^2 . Figura retirada da referência [97].

interação direta entre seus momentos magnéticos. Ao invés disso, a interação relevante será a interação de supertroca, conforme discutido no capítulo 2

De forma complementar a discussão apresentada no capítulo 2, uma análise qualitativa das interações de supertroca em manganitas de terras-raras pode ser feita utilizando-se as regras de Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA). Em linhas gerais, as regras podem ser resumidas a:

- Se dois orbitais preenchidos ou dois orbitais vazios adjacentes se sobrepõem, a interação será antiferromagnética e relativamente forte.
- Se um orbital preenchido e um orbital vazio se sobrepõem, a interação será ferromagnética e fraca (cerca de uma ordem de grandeza inferior à antiferromagnética).

Conforme discutido em seções anteriores, o efeito Jahn-Teller cooperativo leva ao ordenamento dos orbitais d no plano xy . Como ilustra a figura 45, os orbitais ocupados $d_{3x^2-r^2}$ e $d_{3y^2-r^2}$ irão se sobrepor aos orbitais vazios $d_{y^2-z^2}$ e $d_{x^2-z^2}$ de sítios adjacentes, resultando, de acordo com as regras GKA, em interações ferromagnéticas. Ao longo do eixo z , não há alternância entre orbitais, e, portanto, a sobreposição será entre dois orbitais vazios com simetrias $d_{3y^2-r^2}$ e $d_{3x^2-r^2}$, resultando em uma interação antiferromagnética. Ou seja, os íons Mn^{3+} interagem ferromagneticamente no plano xy , enquanto a interação entre planos ao longo do eixo z é antiferromagnética. Esta combinação resulta em um estado antiferromagnético do tipo A (figura 15(a)), como é verificado para o $LaMnO_3$ abaixo de 155 K.

Além disso, a interação DM, descrita pela equação 2.44 também deve ser considerada. No composto $LaMnO_3$, essa interação provoca a inclinação dos momentos magnéticos na direção c , e um fraco componente ferromagnético é mensurável nesta direção abaixo de 77 K [111].

O ordenamento antiferromagnético do tipo A é observado em uma série de manganitas com íons terra-rara grandes ($R = La, Pr, Nd, Sm, Eu$). No entanto, a temperatura de ordenamento diminui com a diminuição do raio iônico, indicando um enfraquecimento

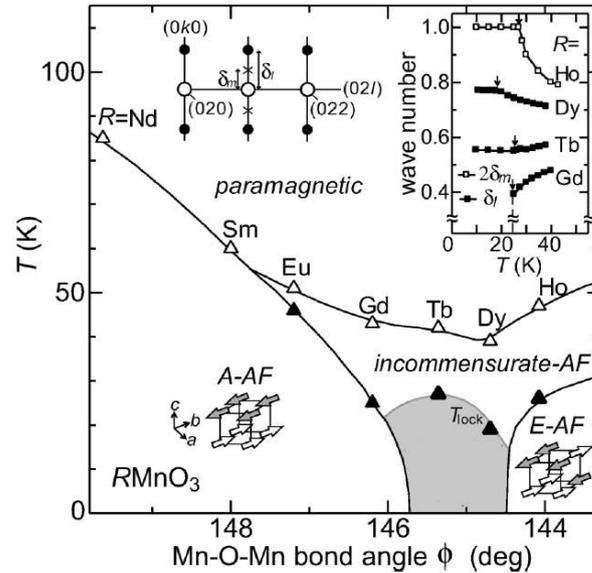


Figura 46 – Diagrama de fases magnético para a família RMnO_3 em função do ângulo de ligação Mn–O–Mn. Triângulos vazios e preenchidos denotam as temperaturas de Néel e de *lock-in*, respectivamente. Figura adaptada da referência [82].

das interações magnéticas [112]. Para íons suficientemente pequenos ($R = \text{Ho}, \text{Tm}$) o estado fundamental passa a ser antiferromagnético do tipo E (figura 15(d)). A figura 46 apresenta o diagrama de fases magnético da série RMnO_3 em função do ângulo de ligação Mn–O–Mn. Nota-se que para manganitas de Eu, Gd e Ho, o estado paramagnético é separado do estado fundamental antiferromagnético por um estado incomensurado. Um caso mais interessante é o das manganitas de Tb e Dy, cujos estados fundamentais são incomensurados. A seguir a natureza do ordenamento magnético incomensurado será discutida tomando como exemplo o composto TbMnO_3 e posteriormente o modelo físico para o diagrama de fases será apresentado.

O estado incomensurado observado em manganitas é do tipo senoidal colinear (figura 16(a)), no qual os momentos magnéticos estão todos alinhados na mesma direção, porém suas amplitudes variam sinusoidalmente ao longo desta direção. Este estado é dito incomensurado porque a periodicidade da modulação senoidal dos momentos magnéticos não equivale à periodicidade da rede cristalina. Para o TbMnO_3 , este estado é observado à temperaturas abaixo de 41 K. Os momentos magnéticos dos íons Mn^{3+} se orientam paralelamente ao eixo b e a modulação senoidal é caracterizada pelo vetor de propagação $k=(0, 0,295, 0)$. O módulo do vetor de propagação decresce com a redução da temperatura, até atingir o valor constante $k=0,28$ em cerca de 27 K, denominada temperatura de *lock-in*. [113] Esta temperatura está relacionada com uma transição do ordenamento magnético dos íons Mn^{3+} , que passam a ter uma estrutura cicloidal transversa. Nesta configuração, os momentos magnéticos formam uma espiral elipsoidal no plano bc , conforme ilustra a figura 47. [114, 115]

O aparecimento de espirais magnéticas está relacionado à competição entre os diversos

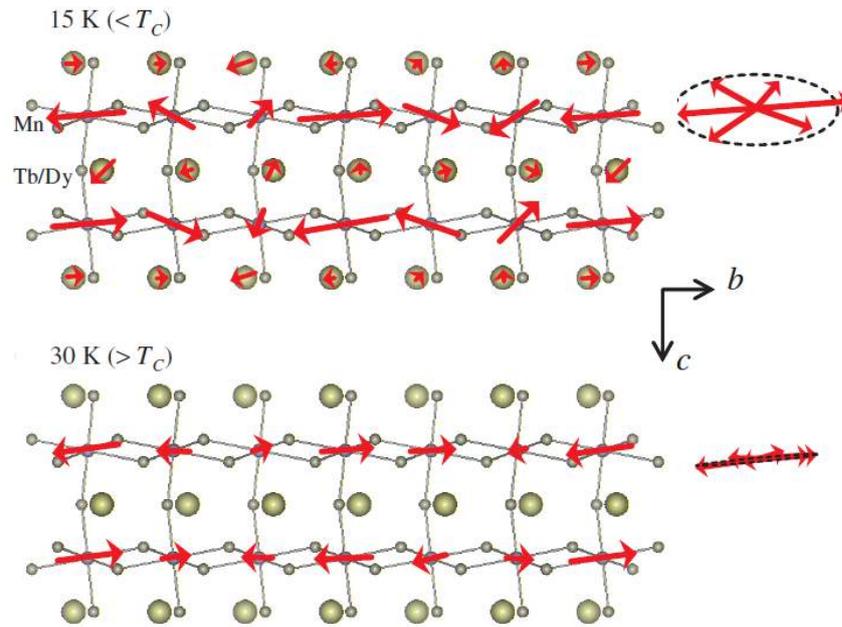


Figura 47 – Ilustração esquemática das projeções dos momentos magnético no plano bc em 15 e 30 K. Figura adaptada da referência [115].

mecanismos de interação presentes no material. Para explicar o diagrama de fases ilustrado na figura 46 o modelo proposto por Kimura e colaboradores [112], posteriormente aprimorado por Mochizuki, Furokawa e Nagaosa [116, 117], será utilizado. Este modelo tem sido aplicado com sucesso na reprodução de resultados experimentais. Porém, é importante salientar que este é um problema em aberto e outros modelos existem e são continuamente desenvolvidos. Para uma revisão compreensiva dos modelos existentes, o leitor é aconselhado a consultar a referência [118].

Segundo o modelo, o comportamento dos momentos magnéticos é dado pelo seguinte hamiltoniano [116, 117]

$$H = H_{ex} + H_{sia}^D + H_{sia}^E + H_{DM} + H_K \quad (5.32)$$

H_K representa a elasticidade da rede, H_{DM} é a interação de DM, H_{sia}^D e H_{sia}^E são termos de anisotropia magnética e H_{ex} é a interação de supertroca.

Além da interação de supertroca entre primeiros vizinhos, mencionada anteriormente, o termo de supertroca na equação 5.32 também inclui a interação entre segundos vizinhos, denotada como J_2 na figura 48. Esta interação se dá pelo caminho Mn–O–O–Mn e ocorre entre dois orbitais ocupados, sendo portanto de natureza antiferromagnética conforme as regras GKA. O aumento da distorção ortorrômbica diminui a distância entre os íons O(2) e O(4), que por sua vez leva à intensificação das interações entre segundos vizinhos por este caminho. Assim, a interação entre os sítios Mn(1) e Mn(3) se torna mais forte do que entre os sítios Mn(2) e Mn(4). Esta intensificação da interação entre segundos vizinho

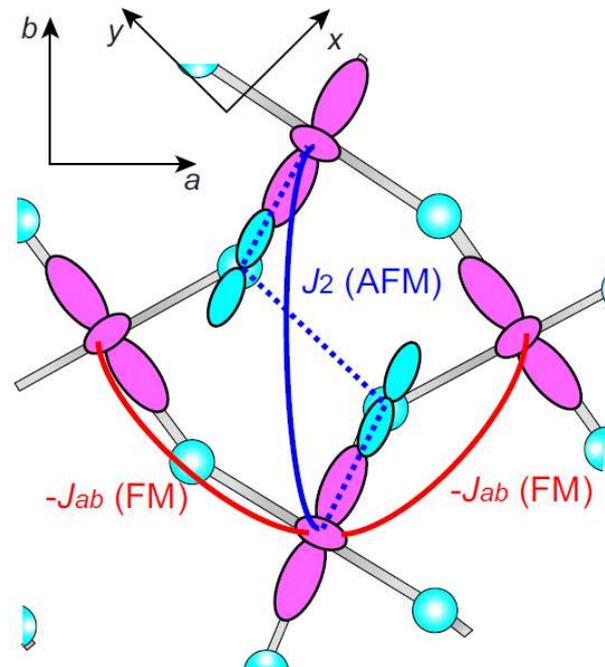


Figura 48 – Interações de supertroca nos compostos RMnO_3 . J_{ab} : interação ferromagnética entre primeiros vizinhos; J_2 : interação antiferromagnética entre segundos vizinhos. Figura retirada da referência [119].

com a diminuição do raio do íon terra-rara é responsável pela diminuição da temperatura de transição e pelo surgimento das espirais magnéticas.

Por fim, em manganitas contendo íons terras-rara magnéticos ($R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$), o ordenamento dos momentos destes íons também ocorre. Para o composto TbMnO_3 , o ordenamento dos momentos dos íons de Tb ocorrerá à 7 K, resultando em uma estrutura senoidal colinear no plano ab ao longo de uma direção que forma um ângulo de 57° com o eixo b . [113]

5.7 Efeito magnetoelétrico

Em 2003 o efeito magnetoelétrico foi descoberto no composto TbMnO_3 [6]. Mais precisamente, os pesquisadores observaram o aparecimento de uma polarização ferroelétrica ao longo do eixo c abaixo da temperatura de *lock-in* (27 K), como ilustra a figura 49. Além disso, a direção e a intensidade dessa polarização se mostraram sensíveis a um campo magnético externo, como se pode observar na figura 50. A figura 50(i) demonstra que é possível suprimir o estado ferroelétrico por meio da aplicação de campos magnéticos superiores a 7 T ao longo do eixo c do cristal. Outro fenômeno interessante pode ser observado nas figuras 50(b) e (h). Para campos magnéticos aplicados ao longo da direção b com intensidade superior a 4 T, a polarização elétrica muda de direção, passando de c para a . Esse fenômeno está relacionado à mudança do plano da estrutura magnética cicloidal,

que passa do plano bc para o plano ab , induzida pelo campo magnético. Utilizando esses resultados, os autores construíram o diagrama de fases magnetoelétrico apresentado na figura ??[83].

Esses resultados indicam que a ferroeletricidade no TbMnO_3 está relacionada ao ordenamento cicloidal dos momentos magnéticos. Essa hipótese foi confirmada por resultados posteriores, como a observação da mudança do plano da cicloide por um campo elétrico externo [120] e pelo descobrimento da ferroeletricidade em outros materiais com ordenamento cicloidal, como DyMnO_3 [83] e $\text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ [121]. Conforme discutimos no capítulo 4, o aparecimento de uma polarização elétrica em materiais com ordenamentos magnéticos espirais é causado pela interação de Dzyaloshinskii-Moriya inversa.

5.8 Magnetocapacitância

Devido à origem magnética da ferroeletricidade nas manganitas, é esperado que a constante dielétrica desses materiais possua uma dependência com o campo magnético, o chamado efeito magnetocapacitivo ou magnetodielétrico. O trabalho seminal de Kimura e colaboradores [6] reporta a observação de anomalias na constante dielétrica sensíveis a campos magnéticos externos. Primeiramente, é importante notar que a constante dielétrica desses materiais é altamente anisotrópica, ou seja, depende da direção do campo elétrico aplicado em relação aos eixos cristalinos. A magnetocapacitância desses materiais manifesta-se exclusivamente nas componentes da constante dielétrica ε_a ($E \parallel a$) e ε_c ($E \parallel c$), enquanto ε_b ($E \parallel b$) permanece constante frente a variação de temperatura e a aplicação de um campo magnético externo. Como ilustra a figura 49, um pico estreito pode ser observado em ε_c na temperatura de *lock-in*, abaixo da qual o material se torna ferroelétrico. Este pico não é afetado por um campo magnético externo aplicado na direção b . Porém, para campos com intensidade acima de 5 T, um segundo pico dependente do campo magnético aparece a temperaturas abaixo de 20 K. Este pico está relacionado à mudança de direção da polarização, que passa da direção c para a direção a , induzida pelo campo magnético. Conseqüentemente, ε_a é altamente dependente do campo magnético, conforme ilustra a figura 49(b). Comportamentos similares também foram observados nos compostos DyMnO_3 , GdMnO_3 e EuMnO_3 [82].

Em todos esses compostos, além dos efeitos mencionados acima, uma relaxação dielétrica é observada em ε_c a temperaturas abaixo de ~ 100 K [82, 122, 123]. Esta relaxação é dependente da frequência [122, 123] e apresenta características compatíveis com o modelo de Cole-Cole, o que indica a existência de uma distribuição de tempos de relaxação. Além disso, a dinâmica dessa relaxação é sensível ao ordenamento magnético e, no estado ferroelétrico, é afetada por campos magnéticos externos [122], como ilustra a figura 52. Inicialmente, propôs-se que essa relaxação estaria relacionada à dinâmica de portadores de cargas localizados, acoplada à dinâmica da rede, que por sua vez é afetada por campos

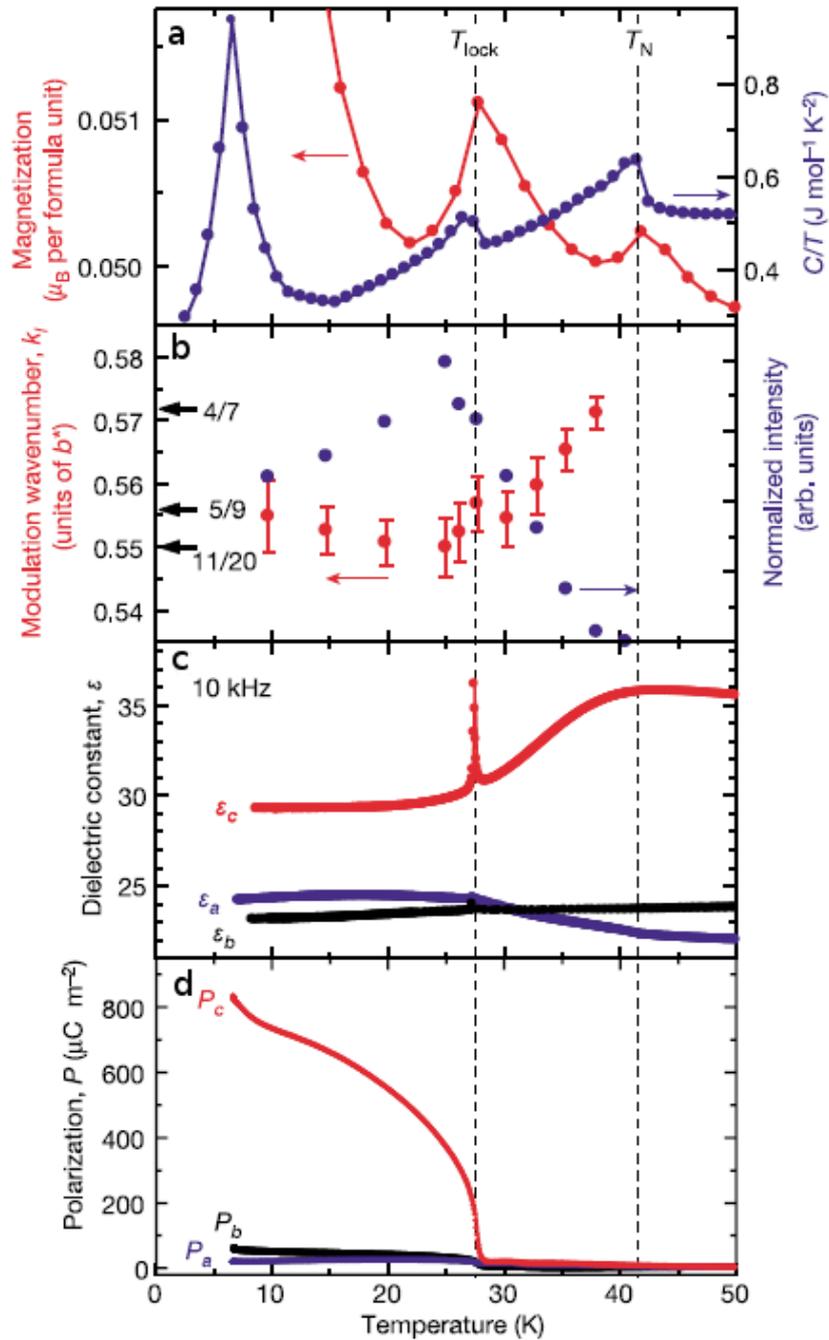


Figura 49 – Dependência com a temperatura de (a) magnetização e calor específico; (b) número de onda da modulação da rede; (c) constante dielétrica; (d) polarização elétrica do composto TbMnO_3 . Figura retirada da referência [6].

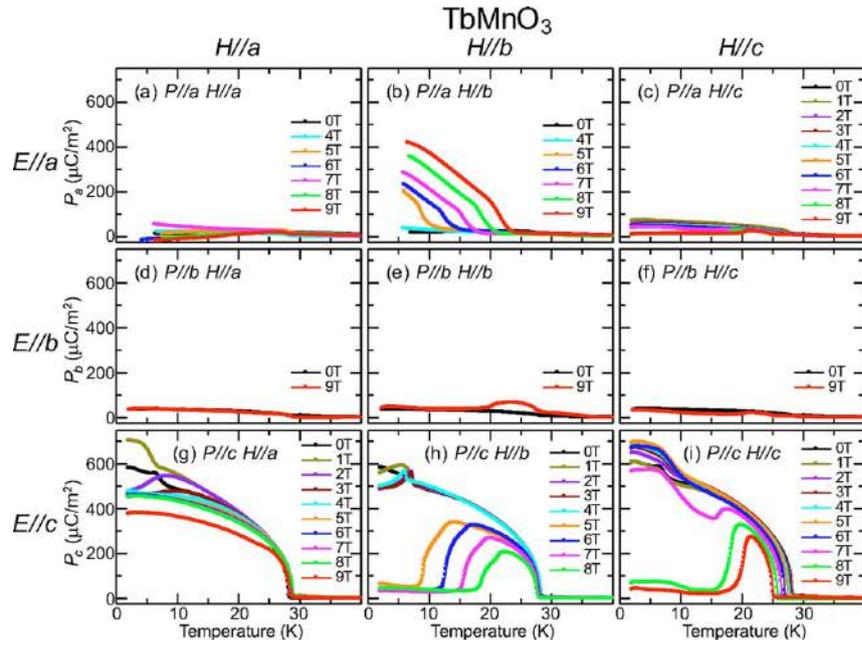


Figura 50 – Comportamento da polarização elétrica em função da direção e intensidade de um campo magnético externo. Figura retirada da referência [83].

magnéticos [82]. Posteriormente, no primeiro estudo sistemático publicado sobre essa relaxação [122], os pesquisadores atribuíram sua origem ao deslocamento dos íons de manganês ao longo do eixo c . Segundo os autores, os íons de manganês ocupariam um potencial duplo, cuja distância entre os mínimos representaria um deslocamento inferior a $0,01 \text{ \AA}$. Outros autores atribuíram a relaxação ao efeito Maxwell-Wagner relacionado à presença de impurezas e vacâncias de oxigênio em monocristais [123] e ao deslocamento de polarons [124].

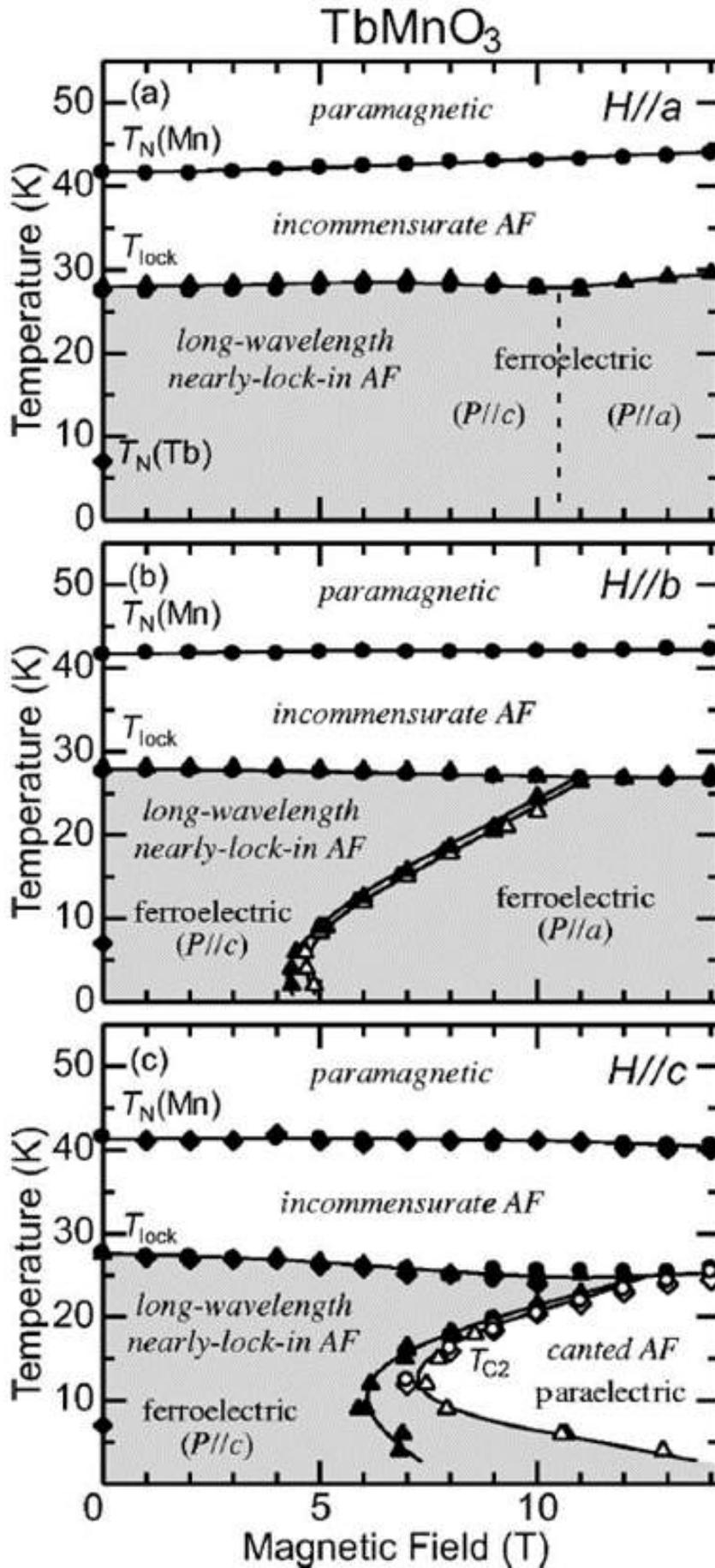


Figura 51 – Diagrama de fases magnetoelétrico para monocristais de TbMnO₃. Figura retirada da referência [83].

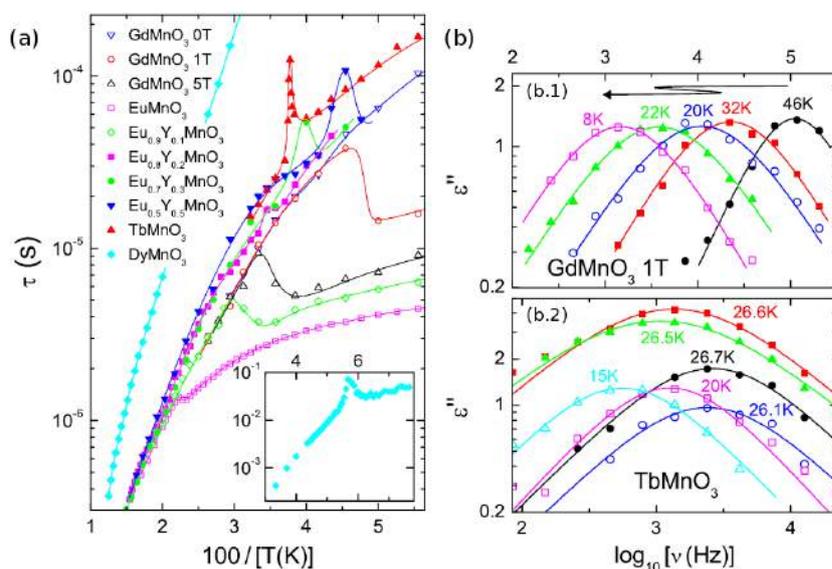


Figura 52 – (a) Plot de Arrhenius do tempo de relaxação de varias manganitas de terras-raras. As linhas são guias para os olhos. O inset mostra os resultados para o DyMnO₃. Perda dielétrica em função da frequência para (b.1) GdMnO₃ sob um campo magnético de 1 T aplicado ao longo do eixo c, e (b.2) TbMnO₃. As linhas são ajustes feitos com a função de Cole-Cole. Figura retirada da referência [122].

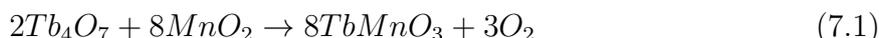
6 Objetivos

Como pode ser constatado na discussão realizada no capítulo 5, as manganitas de terras-raras são sistemas altamente correlacionados, nos quais uma forte inter-relação entre as propriedades estruturais, magnéticas e elétricas existe. Especificamente, no composto TbMnO_3 , objeto de estudo desta tese, esse acoplamento entre propriedades de natureza distintas resulta no efeito magnetoelétrico, que é de grande interesse científico e tecnológico. Embora a compreensão dos fenômenos físicos presentes nesses materiais tenha avançado enormemente na última década, algumas questões ainda permanecem abertas. Em particular, os mecanismos de transporte de carga em manganitas de terras-raras, e sua resposta dielétrica não são inteiramente compreendidos. Poucos autores se dedicaram à análise dessas propriedades, e, em sua maioria, os trabalhos encontrados na literatura são meramente descritivos, apontando como causa fatores extrínsecos, como a ocorrência de defeitos. Sendo assim, este trabalho visa elucidar os mecanismos microscópicos responsáveis pela resposta dielétrica de cerâmicas de TbMnO_3 em um amplo intervalo de temperaturas, e, além disso, identificar suas correlações com as demais propriedades físicas desse material.

7 Resultados e discussões

7.1 Processamento dos corpos cerâmicos

As amostras cerâmicas de $TbMnO_3$ utilizadas nesta tese foram obtidas a partir dos óxidos precursores Tb_4O_7 (Alfa Aesar 99,9%) e MnO_2 (Alfa Aesar 99,9%) em pó, misturados estequiometricamente segundo a equação



O processo de preparação das cerâmicas consistiu-se das seguintes etapas:

1. Moagem dos pós precursores ($Tb_4O_7 + MnO_2$) em moinho planetário de altas energias (Retsch PM100) por 12 horas a 400 RPM em vaso de zircônia, e utilizando esferas de zircônia de 3 mm de diâmetro. A razão entre a massa de amostra e a massa de esferas foi de 1:2.
2. Calcinação do pó cerâmico moído em forno resistivo a 1473 ± 1 K por 1 hora. Nesta etapa, as amostras foram calcinadas em atmosferas controladas distintas. Uma delas foi preparada em fluxo de argônio e a outra em fluxo de oxigênio.
3. Remoagem do pó calcinado por 24 horas.
4. Conformação dos corpos cerâmicos e prensagem isostática a frio (≈ 148 MPa).
5. Sinterização dos corpos cerâmicos a 1673 ± 1 K durante 5 horas utilizando as atmosferas respectivas.

Esse processo foi estabelecido por R. A. M. Gotardo [125] e G. S. Dias [126] em trabalhos realizados no presente grupo de pesquisa. G. S. Dias também realizou caracterizações estruturais das amostras, atestando a validade do método para a obtenção de cerâmicas densas (densidade relativa de $\approx 96\%$), monofásicas e com alto grau de cristalinidade [126].

7.2 Caracterização dielétrica

Para a caracterização dielétrica, as amostras cerâmicas em forma de disco ($8,25 \pm 0,05$ mm de diâmetro e $0,95 \pm 0,01$ mm de espessura para a amostra processada em oxigênio; e $8,18 \pm 0,05$ mm de diâmetro e $0,91 \pm 0,01$ mm de espessura para a amostra processada em argônio) foram polidas até que suas faces estivessem completamente paralelas. Após o polimento, as amostras foram aquecidas até 1473 ± 1 K, sujeitas as suas respectivas atmosferas de síntese, e em seguida resfriadas até a temperatura ambiente. Este processo

tem por objetivo a remoção de poros nas superfícies. Por fim, eletrodos de ouro foram depositados sobre as faces.

As análises dielétricas foram conduzidas utilizando-se um LCR-meter Agilent E4980A acoplado a um criostato Janis CCS-400H/204 com rampas de aquecimento/resfriamento controladas a uma taxa de 1K/min e em um intervalo de varredura de frequências de 20 Hz a 2 MHz.

Nas figuras 53 a 58 apresentam-se os resultados das análises dielétricas em função da frequência e temperatura para ambas as amostras. Em ambos os casos a constante dielétrica apresenta um comportamento típico de relaxação: $\epsilon'(T)$ é praticamente constante abaixo de 100 K e cresce abruptamente com o aumento da temperatura, exibindo uma notável dispersão dielétrica. Para a amostra processada em atmosfera de oxigênio, essa anomalia é acompanhada por dois picos na tangente de perda (figura 55), cujas posições se deslocam em direção a temperaturas mais altas com o aumento da frequência. Esse comportamento indica a ocorrência de dois processos de relaxação termicamente ativados. Um pico adicional é discernível na tangente de perda da amostra processada em argônio, figura 58. Nota-se, ainda, a presença de um pico largo na perda dielétrica de ambas as amostras abaixo de 100 K, cuja posição é dependente da frequência e da temperatura. Para manter a organização e coerência do texto, cada uma dessas características será descrita em detalhes separadamente.

Consideraremos, primeiramente, o comportamento dielétrico a temperaturas acima de 100 K. Na literatura, encontram-se estudos realizados nesse intervalo de temperaturas

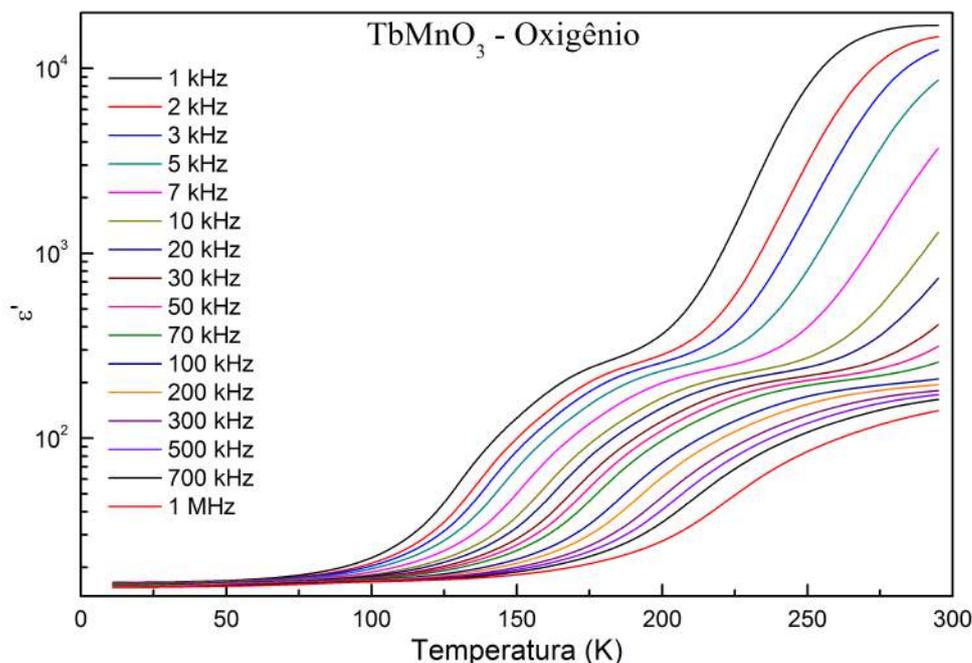


Figura 53 – Comportamento da parte real da constante dielétrica em função da temperatura e da frequência para a amostra cerâmica de TbMnO₃ processada em atmosfera de oxigênio. Resultado publicado na referência [127].

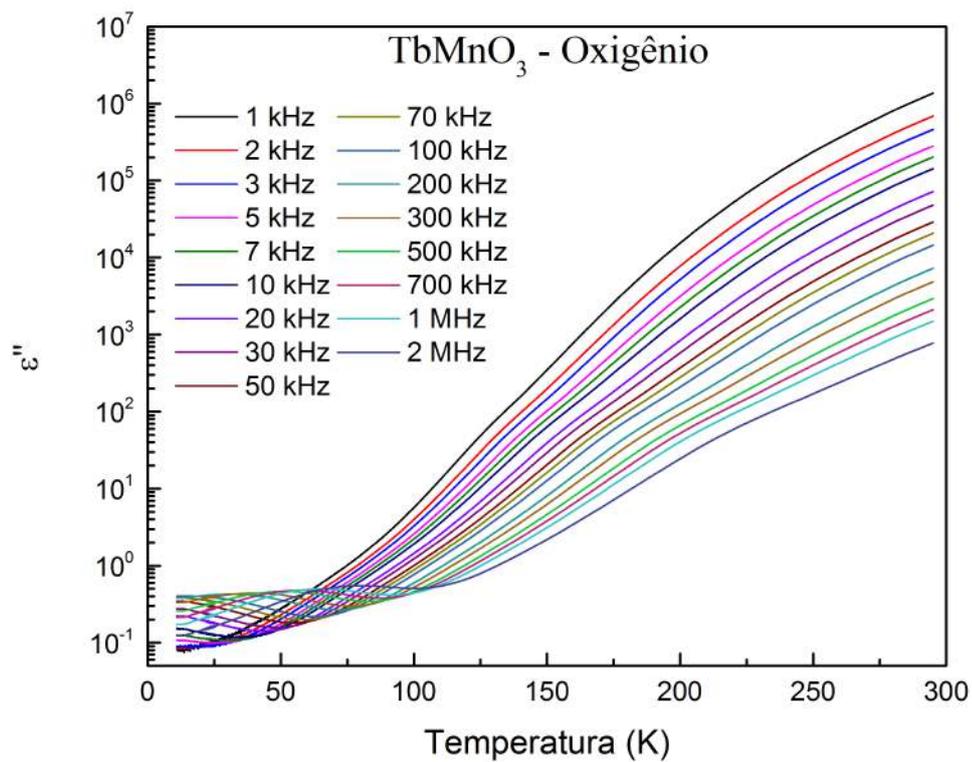


Figura 54 – Comportamento da parte imaginária da constante dielétrica em função da temperatura e da frequência para a amostra cerâmica de TbMnO₃ processada em atmosfera de oxigênio. Resultado publicado na referência [127].

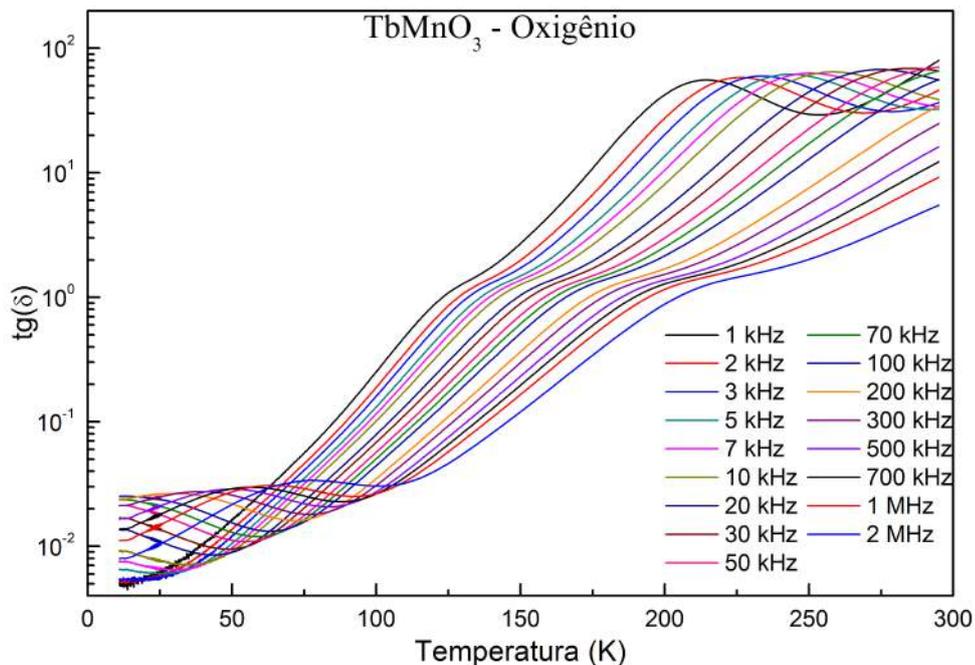


Figura 55 – Comportamento da tangente de perda em função da temperatura e da frequência para a amostra cerâmica de TbMnO₃ processada em atmosfera de oxigênio. Resultado publicado na referência [127].

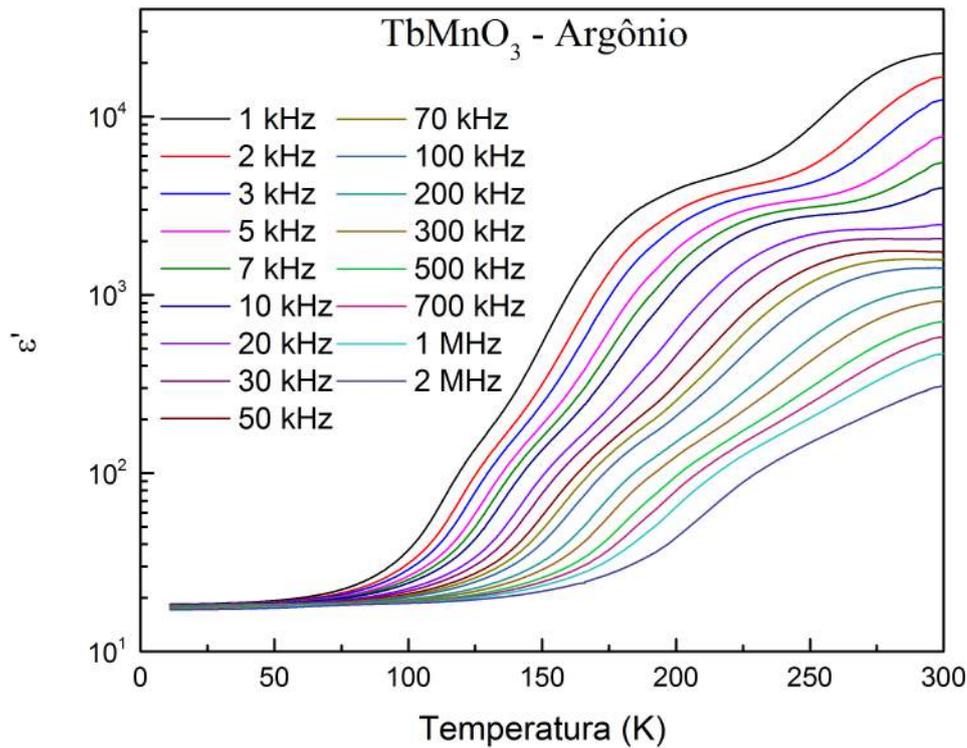


Figura 56 – Comportamento da parte real da constante dielétrica em função da temperatura e da frequência para a amostra cerâmica de TbMnO₃ processada em atmosfera de argônio. Resultado publicado na referência [127].

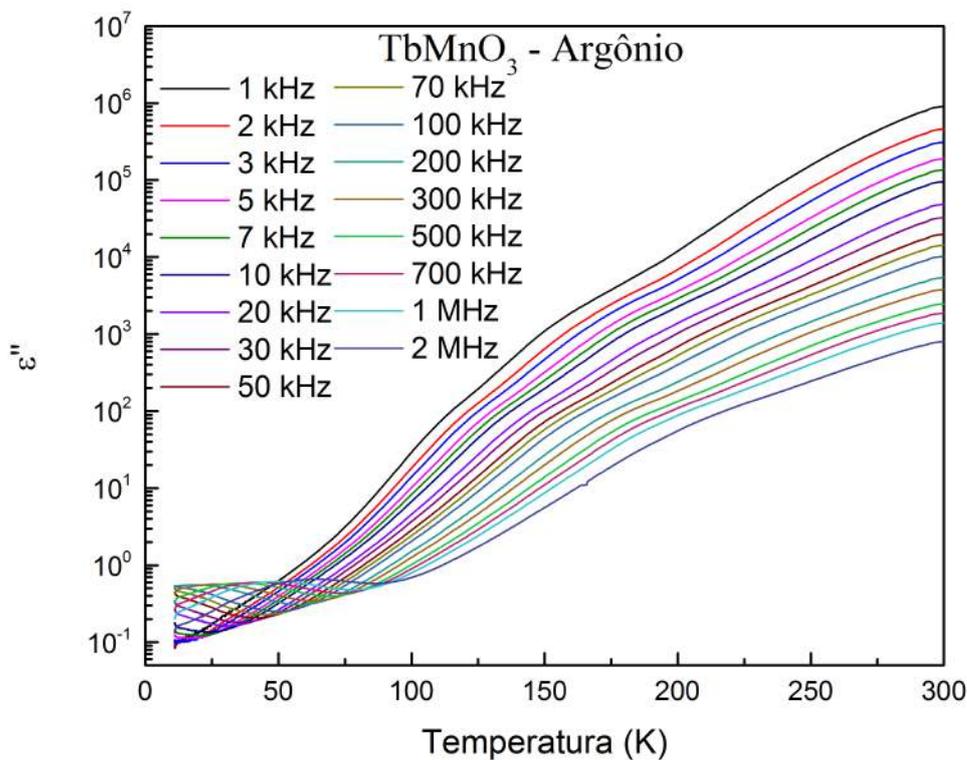


Figura 57 – Comportamento da parte imaginária da constante dielétrica em função da temperatura e da frequência para a amostra cerâmica de TbMnO₃ processada em atmosfera de argônio. Resultado publicado na referência [127].

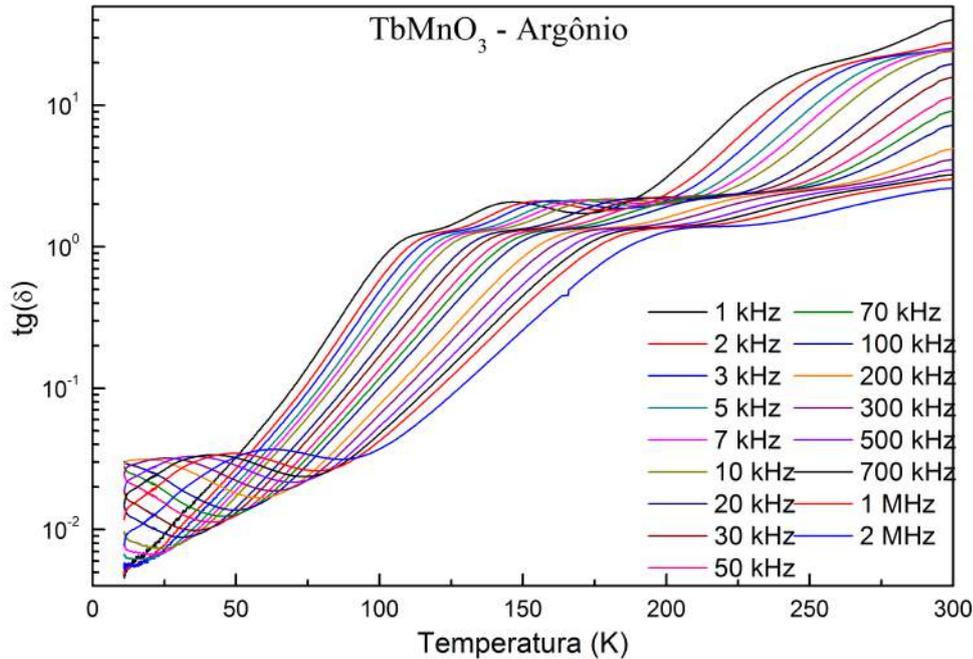


Figura 58 – Comportamento da tangente de perda em função da temperatura e da frequência para a amostra cerâmica de TbMnO_3 processada em atmosfera de argônio. Resultado publicado na referência [127].

tanto em monocristais quanto em policristais de TbMnO_3 . Em monocristais, Park *et al.* [123] reportaram uma relaxação termicamente ativada entre 100 e 250 K, com a perda dielétrica apresentando um pico centrado em torno de 130 K para a frequência de 1 kHz. Os autores atribuíram essa relaxação à transferência de portadores de carga entre as bandas de valência e condução. Já para policristais, além da relaxação já citada, Wang *et al.* [128] observaram uma segunda relaxação acima de 200 K. Segundo os autores, esses dois processos são causados pela polarização de portadores de carga em grãos e contornos de grãos.

Considerando o caráter inomogêneo de policristais, deve-se determinar quais são as contribuições dos contornos de grão e dos interiores dos grãos para a resposta dielétrica. Uma forma conveniente de identificar essas contribuições é por meio da análise do diagrama de Argand da impedância, como ilustram as figuras 59 e 60. Nota-se que o espectro é composto por um arco menor em baixas frequências e um arco distorcido em frequências intermediárias e altas. Os resultados experimentais concordam satisfatoriamente com o circuito equivalente exibido na figura 59, fundamentado no modelo proposto por Lunkenheimer *et al.* [129]. O circuito é composto por uma série de dois blocos, formados por elementos associados em paralelo. O primeiro bloco consiste em uma associação em paralelo entre um capacitor (C_{GB}) e um resistor (R_{GB}). Esta é a forma mais comum de simular os efeitos relacionados ao acúmulo de cargas em interfaces, como aquelas entre eletrodos metálicos e materiais isolantes e também interfaces entre grãos em um policristal [129]. O segundo bloco é formado pelas contribuições da constante dielétrica em altas

frequências, ε_∞ ($C_B = \varepsilon_\infty C_0$), condutividade dc (R_{DC}), e condutividade ac dependente da frequência (R_{UDR}), para a qual a lei universal de Jonscher (equação 3.65) é utilizada. A impedância do elemento R_{UDR} é dada por

$$Z_{UDR} = R \left[\omega\tau_1 \left(\frac{1}{\tan(n_1\pi/2)} - i \right) + \omega\tau_2 \left(\frac{1}{\tan(n_2\pi/2)} - i \right) \right] \quad (7.2)$$

a qual é conhecida como segunda equação generalizada de Jonscher (GJ2) [130]. A partir do circuito equivalente, os valores das capacitâncias C_{GB} e C_B foram determinados, e são da ordem de 10^{-6} e 10^{-12} F, respectivamente. Esses valores são usualmente atribuídos a contornos de grão e interiores de grão [131]. Com os valores obtidos pelos ajustes, a dinâmica do processo relacionado ao contornos de grão foi analisada por meio da lei de Arrhenius

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a/k_B T) \quad (7.3)$$

resultando em energias de ativação de 227 ± 2 meV para a amostra sintetizada em oxigênio e 237 ± 10 meV para a amostra processada em argônio. Com relação à resposta dos interiores de grão, para reproduzir o comportamento observado para a amostra processada em argônio, foi necessário a adição de um ramo RC em série ao segundo bloco do circuito equivalente (figura 60), que representa um processo de relaxação localizado [41].

Este fato também pode ser observado pela análise simultânea das curvas de ε'' , Z'' , M'' e $\tan \delta$ em função da frequência, apresentados nas figuras 61 e 62. Como Cao e Gerhardt demonstraram [132], um mesmo processo terá tempos de relaxação distintos em cada um dos formalismos. Assim, tal processo poderá ser observado em intervalos diferentes de frequência e temperatura, dependendo do formalismo utilizado. A análise simultânea das partes imaginárias das funções dielétricas também fornece informações sobre a natureza do processo [133].

Na figura 61(a) nota-se que Z'' possui dois picos largos, correspondentes aos dois processos observados na figura 59. Os picos em Z'' são proporcionais à resistência dos processos, enquanto picos em M'' são inversamente proporcionais à capacitância [134]. Portanto, processos ocorrendo em interfaces geralmente não contribuem para o comportamento de M'' , que é dominado por processos de baixa capacitância. Assim, a observação de dois picos em Z'' enquanto apenas um é visível em M'' novamente evidencia a ocorrência de dois processos distintos nos contornos de grão e no interior dos grãos.

Essas mesmas características podem ser observadas na figura 62(a), embora o pico referente aos contornos de grão esteja parcialmente sobreposto ao pico relacionado aos interiores de grão, o que indica que, nesta amostra, os dois processos possuem tempos de relaxação próximos. Além disso, nota-se um ombro largo em altas frequências, que corresponde ao pico adicional presente na tangente de perda, figura 58.

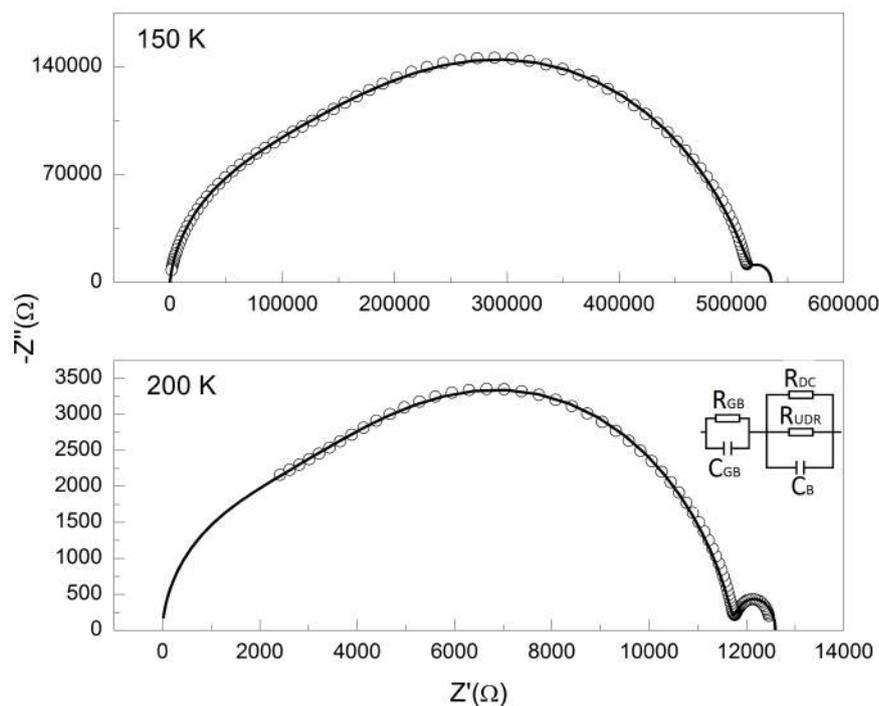


Figura 59 – Diagrama de Argand da impedância para amostra cerâmica de TbMnO_3 processada em oxigênio em 150 K e 200 K. Círculos são os dados experimentais. A linha é o ajuste obtido por meio do circuito equivalente mostrado no canto inferior direito. O ajuste foi realizado utilizando-se o método dos mínimos quadrados não-linear implementado no software ZView. Resultado publicado na referência [127].

Comparando as figuras 61(b) e 62(b) percebe-se que, para a amostra processada em oxigênio, os picos em Z'' e M'' estão parcialmente sobrepostos. Isto indica que o processo ocorrendo no interior dos grãos tem tanto caráter local quanto de longo alcance, como a condutividade eletrônica, por exemplo [133]. Já para a amostra processada em argônio, esses mesmos picos praticamente não se sobrepõem, o que caracteriza um processo puramente local. Outro fato importante é a ausência de picos em ϵ'' . Picos em ϵ'' são indicativos de fenômenos dipolares [50]. De fato, fenômenos de relaxação dielétrica causam picos em ambas as partes imaginárias da constante dielétrica e do módulo elétrico, enquanto relaxações relacionadas a condutividade são caracterizadas pela presença de picos em M'' não acompanhados por picos em ϵ'' [133]. Esses resultados concordam com as conclusões de Park *et al.* [123] e Wang *et al.* [128].

Tendo em vista que o comportamento dos portadores de carga é o principal fator responsável pelas propriedades dielétricas, a condutividade ac das amostras a 300 K é apresentada na figura 63. É possível perceber que, em ambos os casos, a condutividade cresce com a frequência. Para frequências suficientemente altas a condutividade obedece uma lei de potência, e com a redução da frequência, a condutividade transita gradualmente

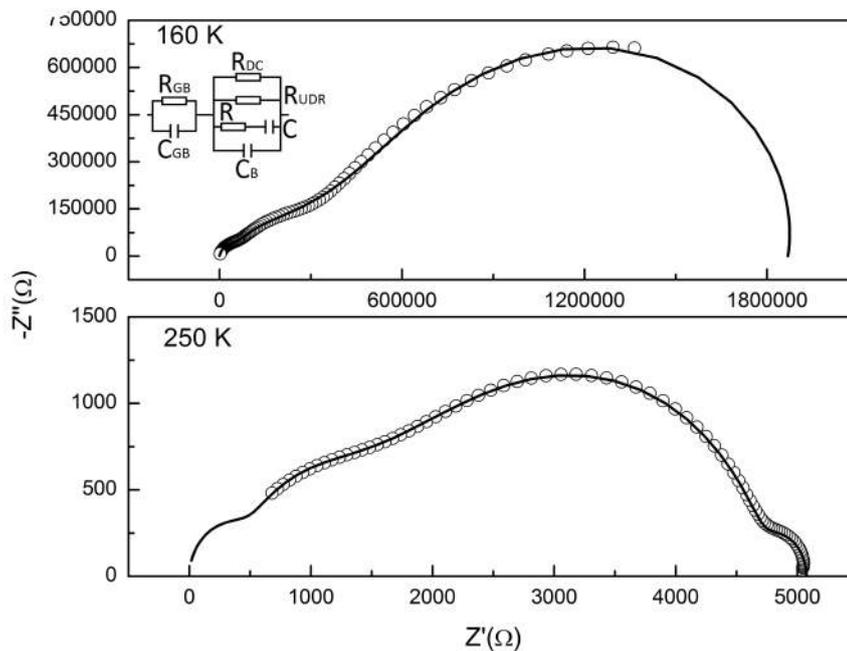


Figura 60 – Diagrama de Argand da impedância para amostra cerâmica de TbMnO_3 processada em argônio em 160 K e 250 K. Círculos são os dados experimentais. A linha é o ajuste obtido por meio do circuito equivalente mostrado no canto superior esquerdo. O ajuste foi realizado utilizando-se o método dos mínimos quadrados não-linear implementado no software ZView. Resultado publicado na referência [127].

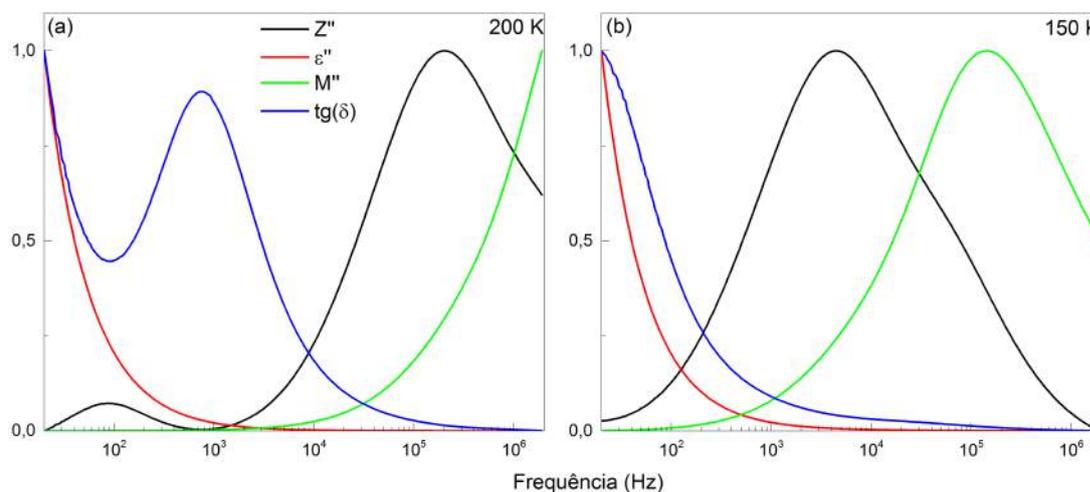


Figura 61 – Z'' , ε'' , M'' e $\tan \delta$ normalizados em função da frequência para amostra cerâmica de TbMnO_3 processada em oxigênio em (a) 200 K; (b) 150 K. Resultado publicado na referência [127].

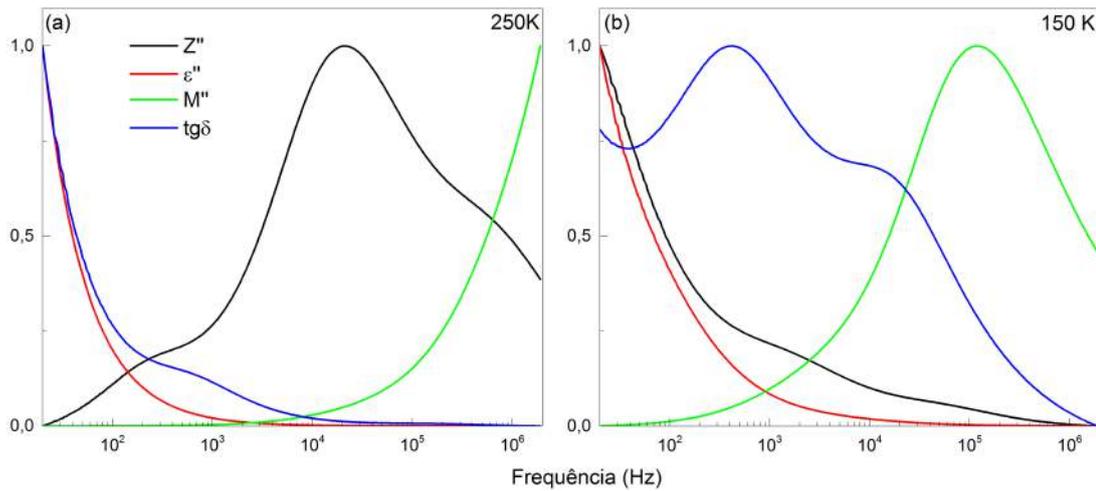


Figura 62 – Z'' , ε'' , M'' e $\tan \delta$ normalizados em função da frequência para amostra cerâmica de TbMnO_3 processada em argônio em (a) 250 K; (b) 150 K. Resultado publicado na referência [127].

atingindo um valor constante para frequências suficientemente baixas. Essas características são tipicamente associadas à condução por saltos de portadores de carga [135]. Assim, a condutividade total segue a lei universal de Jonscher:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma_0 \omega^n \quad (7.4)$$

Nota-se, ainda, principalmente na figura 63(a), que a condutividade apresenta dois patamares, com um crescimento abrupto entre eles. A região de transição entre os patamares corresponde àquela na qual se observa o pico em Z'' associado aos contornos de grão. Portanto, é possível concluir que a condutividade em baixas frequências é dominada pelos contornos de grão, enquanto o comportamento dos interiores de grão são dominantes em frequências mais elevadas. A contribuição dos interiores de grão foi analisada por meio da equação 7.4. Os resultados obtidos são exibidos na figura 63, e os parâmetros obtidos são listados na tabela 8 para algumas temperaturas. Percebe-se que todos os parâmetros são dependentes da temperatura, embora não exibam tendência clara.

Comparando as condutividades das duas amostras percebe-se que a amostra processada em oxigênio é mais condutiva. Também é interessante notar que a condutividade dos contornos de grão são mais evidentes nesta amostra. Além disso, o painel inserido na figura 63(b) exhibe o gráfico de $\log \sigma$ vs $\log f$ para a amostra processada em argônio a 150 K, no qual se vê que o comportamento não é perfeitamente linear, e algumas “ondulações” são perceptíveis. Isto é um indicativo de que os portadores de cargas saltam entre sítios não-equivalentes [136]. O comportamento da condutividade ac devido ao movimento de cargas através de sítios não-equivalentes está esquematicamente ilustrado na figura 64(c). O movimento dos portadores de carga pode envolver saltos distintos, sendo cada salto

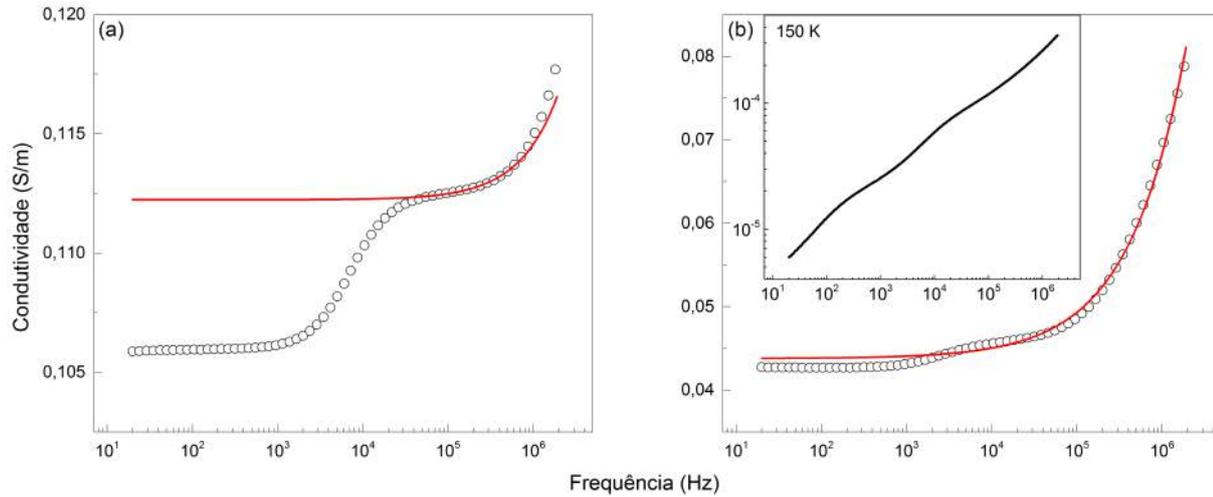


Figura 63 – Condutividade ac a 300 K para amostras cerâmicas de TbMnO_3 processadas em (a) oxigênio; e (b) argônio. Círculos são dados experimentais, a linha vermelha representa o ajuste obtido por meio da equação 7.4. O painel inserido mostra a condutividade ac a 150 K da amostra processada em argônio em escala logarítmica. Resultado publicado na referência [127].

Tabela 8 – Parâmetros obtidos dos ajustes das curvas de condutividade ac.

	T(K)	σ_{dc}	σ_0	n
O ₂	100	$157 \pm 3 \times 10^{-9}$	$596 \pm 9 \times 10^{-11}$	$0,60 \pm 0,001$
	150	$289 \pm 3 \times 10^{-7}$	$651 \pm 20 \times 10^{-9}$	$0,43 \pm 0,002$
	200	$145 \pm 0,7 \times 10^{-5}$	$327 \pm 33 \times 10^{-9}$	$0,63 \pm 0,007$
	250	$195 \pm 0,05 \times 10^{-4}$	$426 \pm 24 \times 10^{-11}$	$0,98 \pm 0,004$
	300	$110 \pm 0,02 \times 10^{-3}$	$403 \pm 155 \times 10^{-11}$	$0,96 \pm 0,028$
Ar	100	$157 \pm 3 \times 10^{-9}$	$576 \pm 9 \times 10^{-11}$	$0,60 \pm 0,001$
	150	$332 \pm 63 \times 10^{-8}$	$199 \pm 8 \times 10^{-8}$	$0,35 \pm 0,003$
	200	$125 \pm 6 \times 10^{-6}$	$187 \pm 7 \times 10^{-7}$	$0,37 \pm 0,003$
	250	$311 \pm 5 \times 10^{-5}$	$506 \pm 32 \times 10^{-7}$	$0,40 \pm 0,004$
	300	$400 \pm 0,01 \times 10^{-3}$	$319 \pm 40 \times 10^{-8}$	$0,65 \pm 0,009$

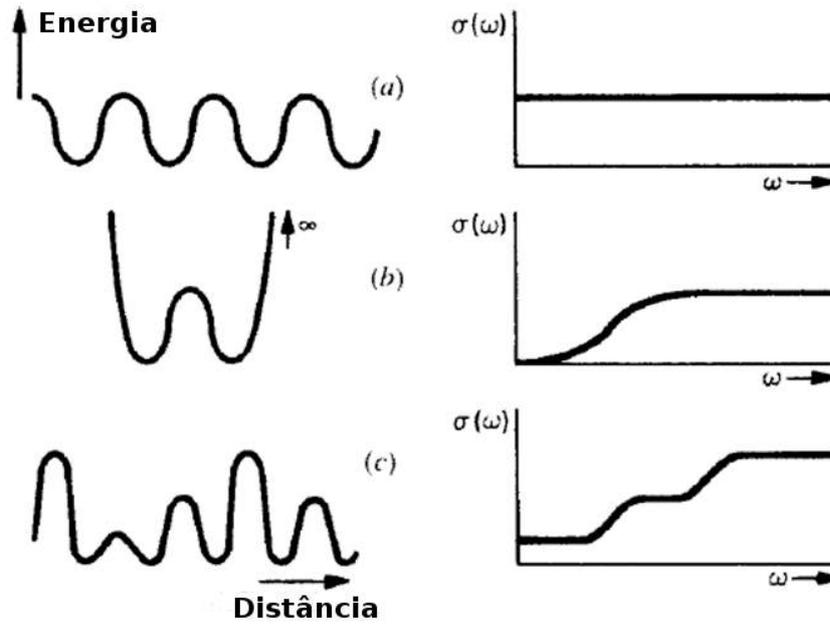


Figura 64 – Dependência com a frequência da condutividade por saltos através de diferentes potenciais. (a) Energia de ativação constante e periódica; (b) poço duplo; (c) potencial com múltiplas energias de ativação. Figura adaptada da referência [41].

governado por uma energia de ativação própria. Nesses casos, uma polarização surge devido à diferença de probabilidade entre os saltos [137]. Esse comportamento justifica a inclusão do ramo RC em série presente no circuito equivalente inserido na figura 60.

Na condução por saltos, os saltos entre primeiros vizinhos obedecem a lei de Arrhenius [138], de modo que

$$\sigma_{dc} = \sigma'_1 \exp(-E_a/k_B T) \quad (7.5)$$

Utilizando os parâmetros obtidos por meio do ajuste com a equação 7.4, os valores de σ_{dc} das duas amostras foram analisados aplicando-se a relação 7.5. Os resultados são apresentados na figura 65. Os valores calculados de energia de ativação são 154 ± 9 meV para a amostra processada em oxigênio e 133 ± 20 meV para a amostra processada em argônio.

Além dos saltos entre primeiros vizinhos, outro processo possível é o chamado salto de alcance variável. Mott [139] foi o primeiro a propor que a transferência de cargas entre sítios vizinhos pode não ser o processo de maior probabilidade, de modo que a transferência de cargas entre sítios distantes se torna o fenômeno dominante da condutividade. O mecanismo de condução por saltos de alcance variável pode ser descrito pela equação

$$\sigma_{dc} = \sigma_1 \exp[-(T_0/T)^{1/4}] \quad (7.6)$$

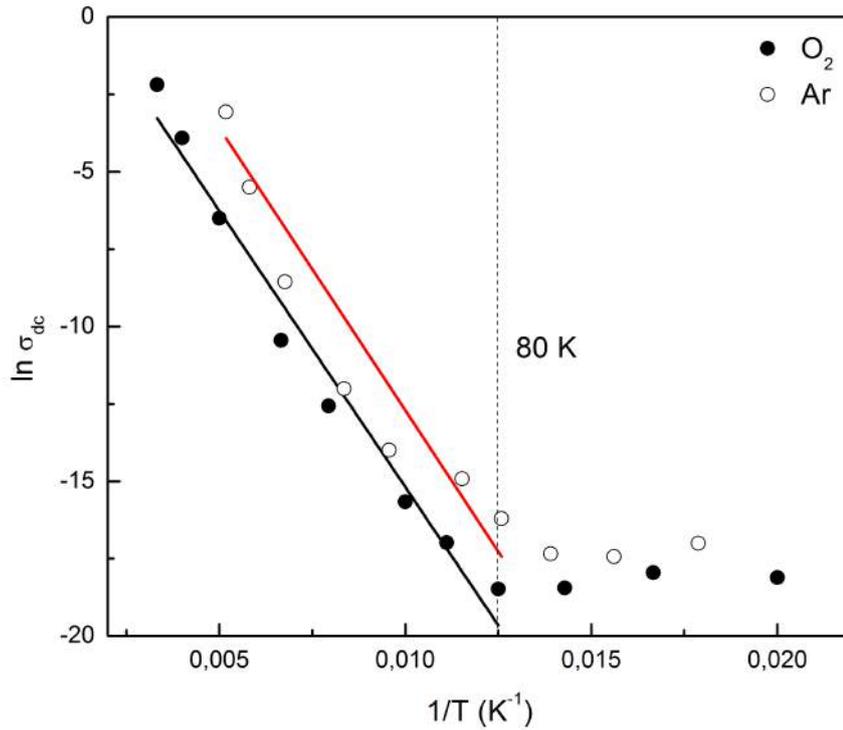


Figura 65 – Análise por meio da lei de Arrhenius de σ_{dc} para amostras de TbMnO_3 processadas em oxigênio (círculos cheios; linha preta) e argônio (círculos vazios; linha vermelha). Os círculos representam os dados experimentais e as linhas os ajustes teóricos. A linha tracejada vertical mostra a posição $T = 80$ K, a partir da qual o comportamento da condutividade muda. Resultado publicado na referência [127].

na qual σ_1 e T_0 são constantes, sendo T_0 dada por

$$T_0 = \frac{24}{\pi k_B N(E_F) \xi^3} \quad (7.7)$$

sendo $N(E_F)$ a densidade de estados no nível de Fermi, e ξ a constante de decaimento da função de onda dos portadores de carga. Este modelo fornece ainda duas outras relações

$$W = \frac{3}{4\pi R^3 N(E_F)} \quad (7.8)$$

$$R = \left(\frac{3\xi}{2\pi N(E_F) k_B T} \right)^{1/4} \quad (7.9)$$

sendo W a menor energia de ativação entre os saltos possíveis, que corresponderá a um sítio de distância R . A distância média que os portadores de carga saltam equivale a $3R/4$.

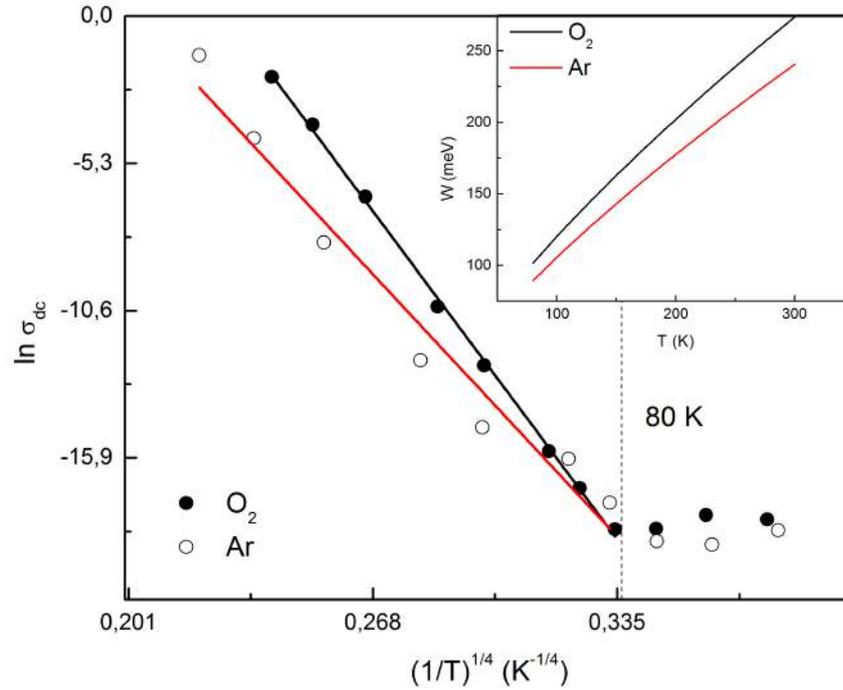


Figura 66 – Análise por meio da lei de Mott (equação 7.6) de σ_{dc} para amostras de TbMnO_3 processadas em oxigênio (círculos cheios; linha preta) e argônio (círculos vazios; linha vermelha). Os círculos representam os dados experimentais e as linhas os ajustes teóricos. A linha tracejada vertical mostra a posição $T = 80$ K, a partir da qual o comportamento da condutividade muda. O painel inserido mostra a variação da energia dos saltos com a temperatura, de acordo com a equação 7.10. Resultado publicado na referência [127].

De acordo com as equações 7.7, 7.8, e 7.9

$$W = 0,25k_B T_0^{1/4} T^{3/4} \quad (7.10)$$

$$R = 0,5\xi \left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4} \quad (7.11)$$

De fato, essa abordagem foi utilizada na interpretação da condutividade de diversos óxidos [138, 140, 141], incluindo DyMnO_3 [142].

Os resultados das análises da condutividade dc por meio da equação 7.6 são apresentados na figura 66. Os valores calculados de T_0 são $9,68 \times 10^8 \text{ K}$ para a amostra processada em oxigênio e $5,77 \times 10^8 \text{ K}$ para a amostra processada em argônio. A dependência de W com a temperatura é exibida no painel inserido na figura 66. Nota-se tanto na figura 65 quanto na figura 66, que a condutividade sofre uma mudança de comportamento em $T \approx 80 \text{ K}$, tornando-se praticamente independente da temperatura. Porém, antes de analisarmos as propriedades dielétricas abaixo de 100 K , é conveniente que façamos uma discussão holística dos resultados apresentados até o momento.

Nossos resultados até o momento concordam com as conclusões encontradas na literatura: as propriedades dielétricas do composto TbMnO_3 , acima de 100 K, são dominadas pela dinâmica dos portadores de carga. Considerando o mecanismo de transporte de carga em manganitas magnetoresistivas [75], podemos propor que tais portadores de carga são os elétrons que ocupam os orbitais e_g . Nossos resultados que os elétrons são capazes de saltar entre sítios de manganês por meio de um processo termicamente ativado. Além disso, ficou óbvio que a atmosfera utilizada no processamento das amostras tem influência direta sobre as propriedades dielétricas. O efeito mais comum atribuído às atmosferas de processamento são a promoção ou remoção de defeitos. Em óxidos, os defeitos mais comuns são as vacâncias de oxigênio. A esses defeitos geralmente se atribui um aumento na condutividade elétrica. Óxidos, em sua maioria, são isolantes ou semicondutores, assim, as vacâncias de oxigênio podem fornecer um caminho pelo qual elétrons, ou mesmo íons, possam se mover com facilidade. Particularmente em cerâmicas, acredita-se que os contornos de grão sofram reoxidação durante o resfriamento após a calcinação. No entanto, a difusão dos íons de oxigênio não é suficiente para atingir os interiores dos grãos, de modo que, por fim, obtêm-se grãos semicondutores envolvidos por contornos isolantes. Em seu estudo, Wang *et al.* [128] demonstraram que a utilização de uma atmosfera redutora aumenta consideravelmente a perda dielétrica relacionada aos contornos de grão. Assim, no nosso estudo, esperava-se que a amostra processada em argônio apresentasse maior condutividade elétrica, já que, por ser uma atmosfera inerte, não seria capaz de reoxidar a amostra, pelo contrário, talvez até promovesse a formação de vacâncias. Porém, os resultados obtidos apontam justamente o oposto. Tanto a perda dielétrica quanto a condutividade elétrica são superiores na amostra processada em oxigênio, e os resultados apresentados nas figuras 61 e 62 demonstram que os portadores de carga têm maior mobilidade nessa amostra do que na amostra processada em argônio. Quais seriam as causas disso? G. S. Dias [126] realizou uma extensa e detalhada caracterização estrutural das amostras utilizadas nesta tese. A primeira conclusão importante para o entendimento das propriedades dielétricas que ele obteve é que existem vacâncias de manganês na amostra processada em oxigênio. O refinamento Rietveld de dados de difratometria de nêutrons dessa amostra apontou que cerca de 2% dos sítios de manganês estão vagos [143]. A mesma análise realizada em difratogramas da amostra processada em argônio resultou em uma ocupação de 100% de todos os sítios cristalinos. De fato, na literatura encontra-se reportado que a utilização de atmosfera oxidante no processamento da manganita LaMnO_3 resulta em vacâncias de La e Mn [144, 145]. Esses trabalhos ainda mostram que, além das vacâncias, as amostras possuíam uma concentração considerável de íons Mn^{4+} . A existência de íons Mn^{3+} e Mn^{4+} resulta em mecanismos de transporte de cargas bem conhecidos [72, 73, 75, 84], e poderia contribuir para a condutividade do composto TbMnO_3 . No entanto, estudos de espectroscopia de absorção de raios X conduzidos em nossas amostras na borda do Mn detectaram apenas a presença de íons Mn^{3+} [126, 127], conforme apresentado no painel

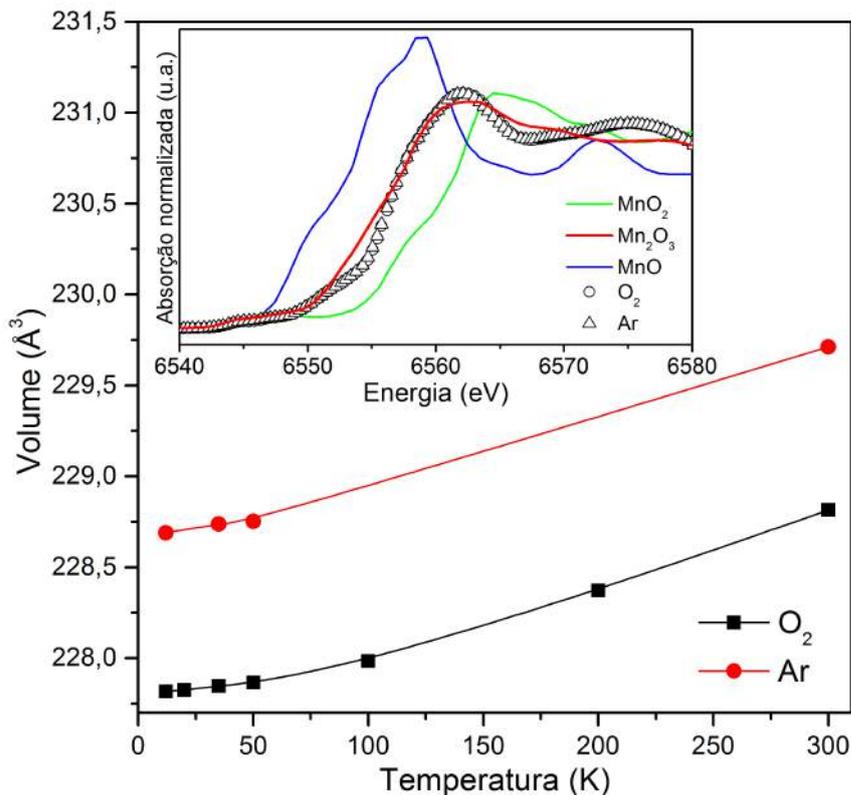


Figura 67 – Dependência com a temperatura do volume da célula unitária (calculado a partir de difratogramas de raios X de alta resolução) para amostras de TbMnO_3 processadas em oxigênio (linha e quadrados pretos) e argônio (linhas e círculos vermelhos). Símbolos representam dados experimentais. O painel inserido apresenta o espectro de absorção de raios X de ambas as amostras (símbolos abertos), a serem comparados com os padrões MnO (linha azul), MnO_2 (linha verde), e Mn_2O_3 (linha vermelha). Figura adaptada das referências [126, 127].

inserido na figura 67. Note que os espectros de absorção de raios X das duas amostras são idênticos, e se assemelham muito ao do composto Mn_2O_3 , no qual os íons de manganês possuem valência 3+.

Outro ponto importante é quanto a origem dos sítios não-equivalentes, evidentes nos resultados das figuras 60 e 63. No modelo de Hubbard, por simplicidade, geralmente admite-se apenas saltos de elétrons entre orbitais idênticos, no entanto, em sistemas reais, saltos entre orbitais distintos também são possíveis. Devido ao ordenamento dos orbitais que ocorre nas manganitas de terras-raras, a integral de transferência (veja a discussão sobre o modelo de Hubbard no capítulo 5) de elétrons entre orbitais e_g ocupados e vazios em sítios vizinhos tem magnitudes diferentes no plano ab e na direção c [98]. Além disso, devido à interação de Hund, a probabilidade dos saltos é dependente da orientação relativa entre o spin do elétron e o spin do íon para o qual ele salta. Por esse motivo, as manganitas com substituição catiônica são isolantes no estado paramagnético, enquanto possuem comportamento metálico no estado ferromagnético [146]. Existe, ainda, uma anisotropia em relação às ligações químicas entre os íons de manganês e oxigênio. Segundo

Goodenough [147], em manganitas estequiométricas (isto é, que contêm apenas íons Mn^{3+}) somente $\frac{2}{3}$ das ligações podem ser covalentes, sendo o restante, obrigatoriamente, iônicas. Os íons de oxigênio formarão ligações covalentes com ambos os íons de manganês vizinhos ao longo do eixo c . Já no plano ab , os íons de oxigênio formarão ligações covalentes com apenas um dos íons de manganês vizinhos, ligando-se ionicamente aos outros. Essas ligações têm comprimentos diferentes, de modo que os íons de oxigênio tendem a ficar mais próximos dos cátions com os quais formam ligações covalentes. Esta análise foi realizada considerando-se apenas o composto LaMnO_3 . Vale notar que a influência da evolução da distorção ortorrômbica sobre a natureza e distribuição das ligações químicas não foi avaliada. Considerando todos os fatores apresentados, percebe-se que as probabilidades de saltos podem ser bastante diferentes ao se considerar pares de sítios distintos. O fato dos sítios não-equivalentes não serem evidentes na amostra processada em oxigênio pode estar ligado às vacâncias de manganês. Nessa amostra, a mobilidade de longo alcance dos portadores de carga, causada pela existência de vacâncias, é o processo dominante. Existem ainda diferenças estruturais entre as duas amostras que podem influenciar o mecanismo de transporte de cargas. Como pode se notar na figura 67, os volumes das células unitárias são diferentes. Isso se dá, principalmente, por um encolhimento do parâmetro b na amostra processada em oxigênio [126]. Além disso, as duas amostras possuem ângulos de ligação $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ distintos: $142,25^\circ$ para a amostra processada em oxigênio; e $142,82^\circ$ para a amostra processada em argônio [126].

Curiosamente, tanto a lei de Arrhenius quanto a lei de Mott resultaram em energias de ativação ligeiramente menores para a amostra processada em argônio. Isto significa que as barreiras de energia entre sítios são menores nessa amostra, resultando em uma maior probabilidade de saltos. Ainda assim, a condutividade é maior na amostra processada em oxigênio. Há de se ter em mente que apenas saltos consecutivos, que possibilitem aos portadores de carga percorrerem o material, contribuem para a condutividade. Como visto na figura 62, os saltos na amostra processada em argônio são de curto alcance. Na amostra processada em oxigênio, as vacâncias de manganês podem formar um caminho de percolação, possibilitando o estabelecimento de um fluxo de cargas que percorra a amostra de um eletrodo ao outro. Além disso, a densidade de portadores de carga pode ser maior nessa amostra devido às vacâncias.

Passaremos agora à análise do comportamento dielétrico de ambas amostras abaixo de 100 K. Neste intervalo, a principal característica é a ocorrência de um pico largo na perda dielétrica, cuja posição é dependente da frequência e da temperatura, figuras 54 - 58. Essa relaxação é observada em vários compostos da família das manganitas de terras-raras [82, 122, 123]. Além disso, em monocristais ela é observável apenas quando o campo elétrico externo é aplicado paralelamente ao eixo c [82]. Diversas causas foram propostas para explicar essa relaxação, como a dinâmica de portadores de carga localizados [82], deslocamento dos íons de manganês [122], efeito Maxwell-Wagner [123], e deslocamento de

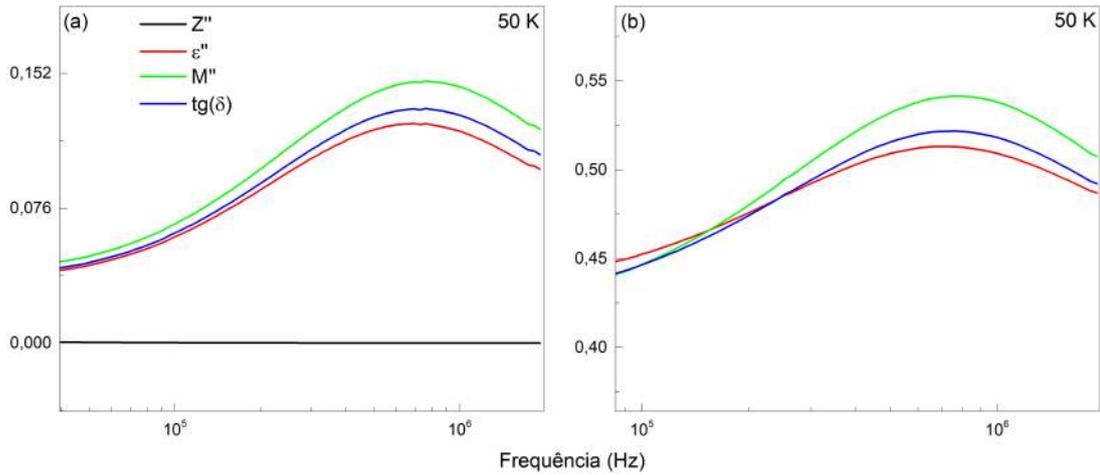


Figura 68 – Z'' , ε'' , M'' e $\tan \delta$ normalizados em função da frequência para amostras cerâmicas de TbMnO_3 processada em (a) oxigênio; (b) argônio a 50 K. Resultado publicado na referência [127].

polarons [124]. Entretanto, suas origens ainda não foram completamente estabelecidas.

A figura 68 apresenta simultaneamente as curvas de ε'' , Z'' , M'' e $\tan(\delta)$ em função da frequência para as duas amostras a 50 K. Nota-se que em ambos os casos existem picos sobrepostos em ε'' e M'' , enquanto Z'' não possui picos. Isto caracteriza um fenômeno dipolar [133].

A figura 69 apresenta o diagrama de Cole-Cole para as duas amostras a 40 K. Em ambos os casos a curva é formada por um semicírculo com centro abaixo do eixo das abcissas e uma reta em baixas frequências, relacionada à condutividade dc. Os semicírculos foram satisfatoriamente ajustados pelo modelo de Cole-Cole [44]

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (7.12)$$

representado pelo circuito equivalente exibido na figura 69(a). A partir dos parâmetros obtidos por meio dos ajustes, o tempo de relaxação médio foi calculado em diversas temperaturas entre 12 e 50 K, e sua dependência com a temperatura foi analisada por meio da lei de Arrhenius (equação 7.5). Esses resultados são apresentados nas figuras 70 e 71. Nota-se claramente na figura 70 que a dinâmica da relaxação muda em cerca de 41 K e 27 K. Essas são, respectivamente, as temperaturas em que o ordenamento senoidal colinear aparece, e de transição para o ordenamento cicloidal transversal. A última também está relacionada ao aparecimento da ferroeletricidade no TbMnO_3 . Os valores calculados de energia de ativação são $2,13 \pm 0,24$ meV entre 40 e 26 K, e $0,67 \pm 0,04$ meV entre 27 e 12 K. Observando a figura 71, percebe-se que a relaxação na amostra processada em argônio apresenta um comportamento similar, porém, a mudança de tendência ocorre em temperaturas mais baixas, próximo de 20 K. Isto pode indicar que o ordenamento cicloidal e a ferroeletricidade ocorrem em temperaturas mais baixas nesta amostra. Essa

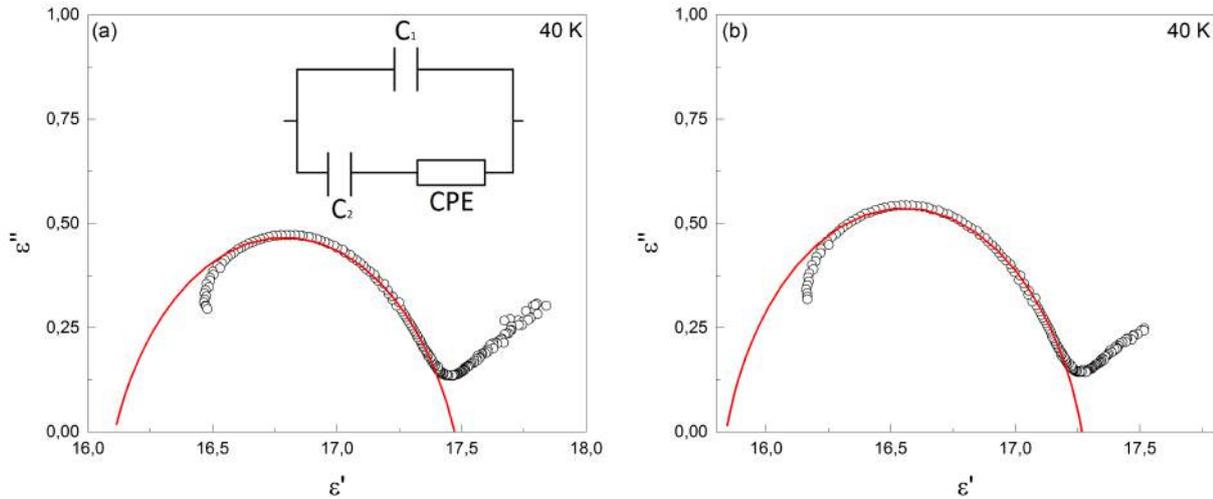


Figura 69 – Diagramas de Cole-Cole a 40 K para amostras cerâmicas de TbMnO_3 processadas em (a) oxigênio; (b) argônio. Os círculos abertos representam os dados experimentais, as linhas vermelhas são os resultados dos ajustes realizados utilizando o modelo de Cole-Cole, representado pelo circuito equivalente mostrado em (a). O ajuste foi realizado utilizando-se o método dos mínimos quadrados não-linear implementado no software ZView. Resultado publicado na referência [127].

hipótese é consistente com os resultados das análises cristalográficas, que indicam que o ângulo de ligação Mn–O–Mn na amostra processada em argônio é ligeiramente maior ($145,82^\circ$) do que o valor reportado em monocristais ($145,3^\circ$) [126, 127, 143]. O aumento do ângulo de ligação provoca o enfraquecimento da interação de super-troca entre segundos vizinhos [112], denotada como J_2 na figura 72. Estudos teóricos apontam que a competição entre as interações de troca entre primeiros (J_1) e segundos vizinhos são o principal fator responsável pela ocorrência do ordenamento magnético cicloidal [116, 117, 119]. Assim, a alteração das intensidades relativas dessas interações, provocada pelo aumento do ângulo de ligação, pode resultar na redução da temperatura de transição magnética. No entanto, estudos adicionais são necessários para clarificar as correlações existentes entre a relaxação dielétrica, as transições magnéticas e as propriedades estruturais do TbMnO_3 . Os valores de energia de ativação calculados para a amostra processada em argônio são $1,48 \pm 0,04$ meV entre 40 e 20 K, e $0,30 \pm 0,04$ meV entre 20 e 12 K.

A redução da temperatura do ordenamento ferroelétrico foi confirmada por meio de medidas de corrente piroelétrica realizadas em uma segunda amostra processada em argônio. Para a realização dessa medida, a amostra foi mantida a 100 K e submetida a uma diferença de potencial de 750 V. A seguir, a amostra foi resfriada até 10 K mantendo-se a diferença de potencial aplicada. Após atingido o equilíbrio térmico, a diferença de potencial foi removida e a amostra foi posta em curto circuito, para a remoção de cargas superficiais. Então, a amostra foi aquecida a uma taxa de 10 K/min e a corrente elétrica dc foi medida utilizando-se um eletrômetro Keithley 6514. Na figura 73 é possível notar que a

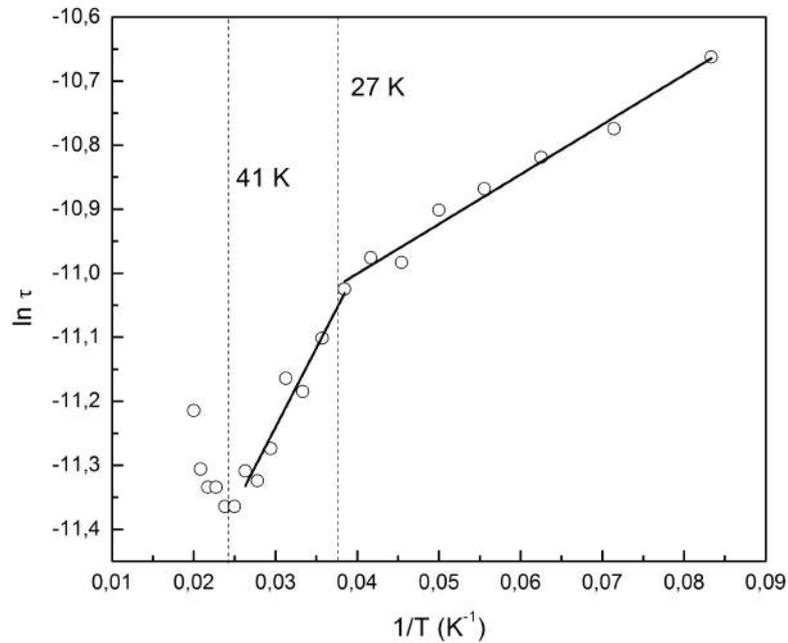


Figura 70 – Dependência com a temperatura do tempo de relaxação para amostra cerâmica de TbMnO_3 processada em oxigênio. Círculos abertos representam os dados experimentais, as linhas são os resultados de ajustes realizados com a lei de Arrhenius (equação 7.5). Resultado publicado na referência [127].

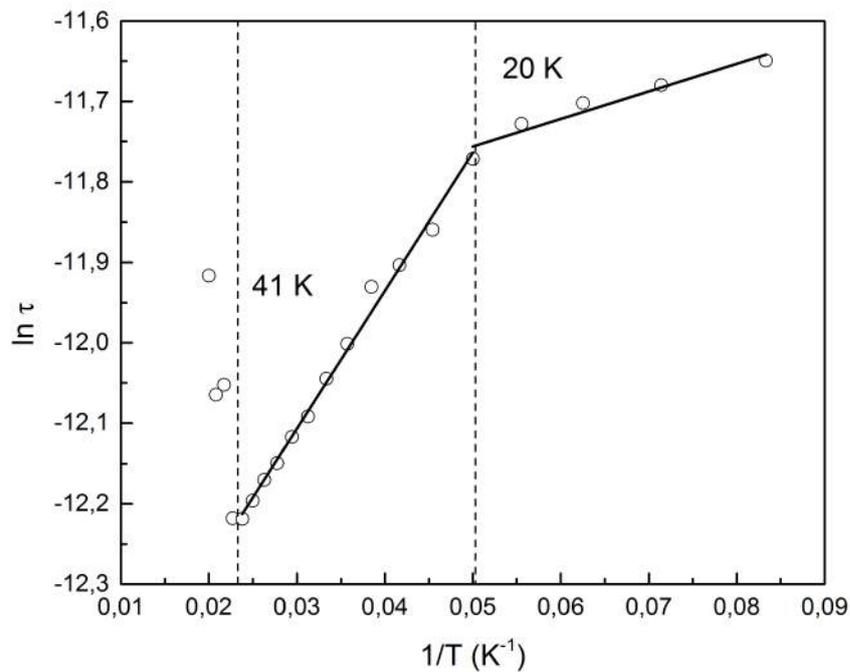


Figura 71 – Dependência com a temperatura do tempo de relaxação para amostra cerâmica de TbMnO_3 processada em argônio. Círculos abertos representam os dados experimentais, as linhas são os resultados de ajustes realizados com a lei de Arrhenius (equação 7.5).

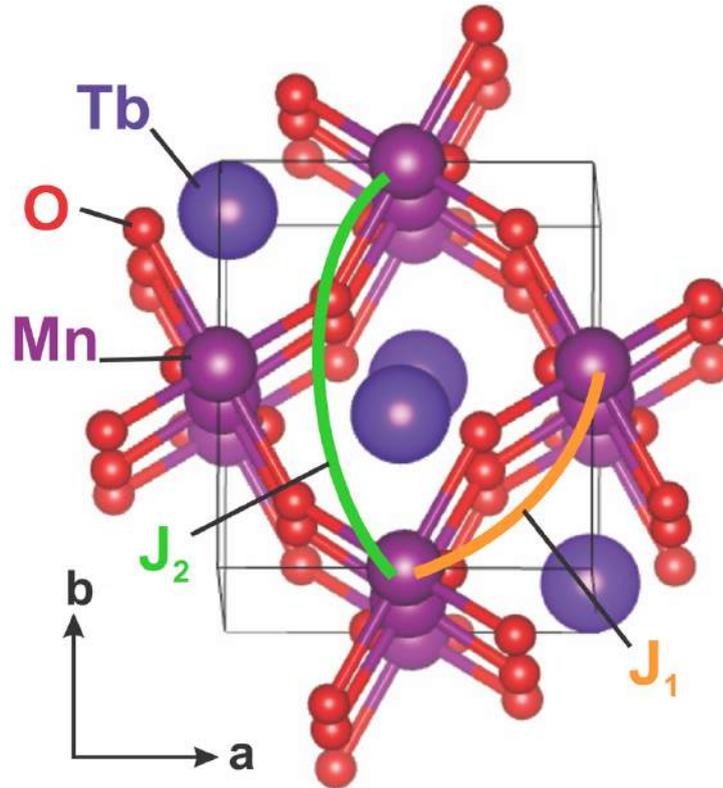


Figura 72 – Ilustração esquemática da estrutura cristalina do composto TbMnO_3 incluindo as interações de super-troca: ferromagnética entre primeiros vizinhos (J_1); antiferromagnética entre segundos vizinhos (J_2). Figura retirada da referência [143].

corrente piroelétrica apresenta dois picos no intervalo de temperaturas entre 10 e 150 K. O primeiro apresenta máximo em 17,5 K e é devido à despolarização resultante da transição do estado cicloidal transversal para o estado senoidal. Este resultado aponta que a variação do ângulo de ligação pode alterar a temperatura de aparecimento da ferroeletricidade. O segundo pico, mais largo e assimétrico, que aparece em temperaturas mais elevadas foi reportado recentemente por Zou *et al.* [148] em medidas realizadas em monocristais de TbMnO_3 . Nesse trabalho, os autores observaram um pico de corrente centrado em 107 K, o qual foi atribuído a liberação de portadores de carga aprisionados. Em nosso resultado, o máximo do pico de corrente ocorre em 96,7 K.

Devemos agora confrontar nossos resultados com as origens propostas na literatura para a relaxação dielétrica em baixas temperaturas. Imediatamente podemos descartar a hipótese de Park *et al.* [123]. Nesse trabalho, propôs-se que a relaxação seria causada pelo efeito Maxwell-Wagner relacionado à impurezas e vacâncias de oxigênio. Como já mencionado, difratogramas de nêutrons e espectros de absorção de raios X da amostra processada em argônio não apontaram a ocorrência de vacâncias ou outros defeitos [126, 127, 143]. Também é difícil entender como defeitos, a princípio distribuídos aleatoriamente pela estrutura cristalina, podem causar uma relaxação anisotrópica. Segundo Schrettle *et*

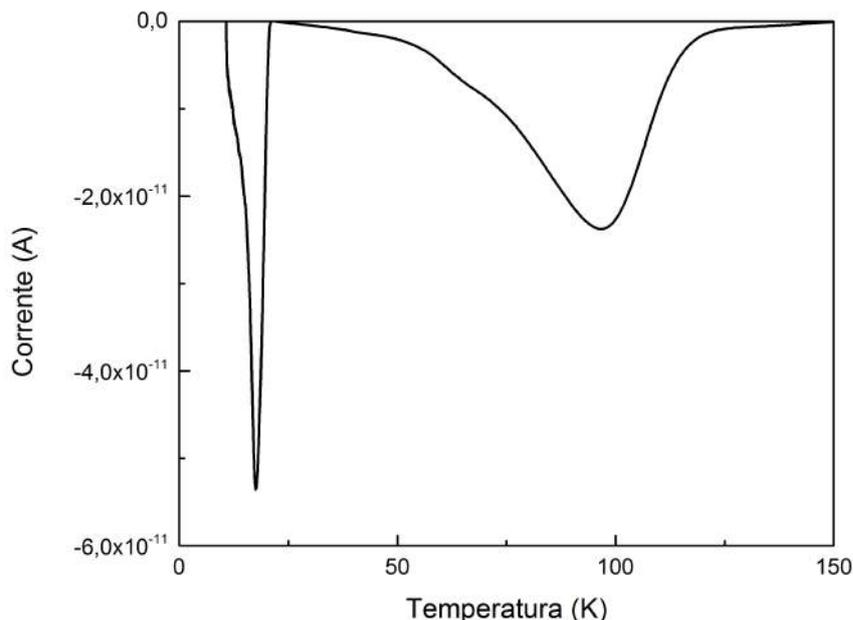


Figura 73 – Corrente piroelétrica para amostra cerâmica de TbMnO_3 processada em argônio.

al. [122], essa relaxação seria causada pelo deslocamento dos íons de manganês ao longo do eixo c . No entanto, os autores não deixam claro porque tal deslocamento não resulta em um estado ferroelétrico (ou ao menos paraelétrico). Como se sabe, a ferroeletricidade no TbMnO_3 só aparece abaixo de 27 K, muito abaixo do intervalo de temperaturas no qual a relaxação é observada. Além disso, esse modelo dificilmente explicaria o fato novo apresentado nesta tese: a mudança de comportamento da condutividade no mesmo intervalo de temperaturas em que a relaxação surge, conforme apresentam as figuras 65 e 66. Restam, então, apenas as propostas de Goto *et al.* [82] e Yang *et al.* [124] (que, na verdade, podem ser tratadas como uma única hipótese): a dinâmica de portadores de cargas localizados acoplada à dinâmica da rede cristalina, e o deslocamento de polarons. Vale salientar que nas referências [82, 124] ou autores apenas levantaram a hipótese da formação e migração de polarons. Uma análise crítica e aprofundada dessa hipótese não foi realizada. É isso que se almeja fazer a seguir.

Polarons são quase-partículas resultantes da interação de elétrons (ou buracos) e fônons. Basicamente, um polaron se forma quando um portador de carga passa tempo suficiente em um sítio cristalino, promovendo uma distorção local da rede. Se a frequência característica dos fônons for suficientemente baixa, a deformação local dos íons, causada pelo próprio elétron, cria um poço de potencial, que aprisiona o elétron mesmo em uma rede cristalina perfeita. O deslocamento desse portador terá propriedades diferentes daquelas de um elétron em uma banda de condução. Polarons possuem menor mobilidade e uma maior massa efetiva comparados aos elétrons. Além disso, a distorção da rede acompanhará o deslocamento do portador de carga. Devido aos valores finitos das frequências de fônons,

a polarização dos íons seguirá os polarons se seu movimento for suficientemente lento [149]. O sistema elétron-fônon pode ser descrito pelo seguinte hamiltoniano em segunda quantização [150]:

$$H = \sum_{m,g} J(\vec{g}) a_{m+g}^\dagger a_m + \sum_q \hbar\omega_q (b_q^\dagger b_q + 1/2) - \sum_m a_m^\dagger a_m \sum_q \hbar\omega_q [U_m^*(\vec{q}) b_q + U_m(\vec{q}) b_q^\dagger] \quad (7.13)$$

Aqui, \vec{m} é o índice vetorial de um sítio da rede, e os operadores a_m^\dagger , a_m , e b_q^\dagger , b_q criam (ou aniquilam), respectivamente, elétrons e fônons no sítio \vec{m} . A quantidade $U_m(\vec{q})$ caracteriza o deslocamento resultante da polarização da rede causada pelo elétron no sítio \vec{m} :

$$U_q(\vec{m}) = -\gamma_q (1/2N)^{1/2} e^{-iqR_m} \quad (7.14)$$

na qual \vec{R}_m é o vetor posição do sítio \vec{m} . A quantidade $J(\vec{g})$ é a integral de sobreposição entre os sítio \vec{m} e $\vec{m} + \vec{g}$. N é o número de células unitárias e a constante γ_q caracteriza a interação entre elétrons e fônons

$$|\gamma_q|^2 = 8\pi\alpha \frac{l_0}{\vec{q}^2 \Omega} f(\vec{q} \cdot \vec{g}) \quad (7.15)$$

sendo Ω o volume da célula unitária, e \vec{q} é o vetor de onda do fônon. α é a constante de acoplamento entre elétrons e fônons

$$\alpha = \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_S} \right) \frac{e^2}{2l_0 \hbar\omega_0} \quad (7.16)$$

na qual l_0 é o livre caminho médio e ω_0 a frequência do fônon.

Polarons podem se mover por saltos termicamente ativados ou por tunelamento. Para temperaturas suficientemente baixas, a taxa de transferência entre sítios por tunelamento se torna independente da temperatura [151], na forma:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{\frac{1}{4}\hbar\omega_0}\right) \exp(2\beta R) \quad (7.17)$$

sendo β a polarizabilidade do par de sítios e R a distância entre os sítios. Além disso, segundo Elliott [151], se considerarmos cada um dos sítios cristalinos como sendo capaz de aprisionar um portador de cargas, formando assim um polaron, é de se esperar que os polarons sejam transferidos entre primeiros ou segundos vizinhos. Esta periodicidade no movimento dos polarons resultaria em um pico na perda dielétrica. Sendo assim, esse fenômeno poderia explicar a presença da relaxação dielétrica a baixas temperaturas.

A formação de polarons é consistente com os resultados de medidas de corrente piroelétrica (figura 73), que apontam que um mecanismo de aprisionamento de portadores de carga opera a temperaturas próximas à 100 K. Além disso, estudos de espectroscopia no infravermelho distante demonstraram que certos modos de vibração sofrem uma redução em sua frequência no intervalo de 50 a 200 K [152]. Esses resultados poderiam estar ligados a formação de polarons.

Uma questão ainda precisa ser respondida: poderia o tunelamento de polarons explicar o surgimento de uma relaxação apenas ao longo de uma direção cristalina específica? Para que o tunelamento ocorra, é preciso que os estados inicial e final sejam idênticos [150]. Resultados de espectroscopia de absorção de raios X conduzidos em monocristais de TbMnO_3 mostram que os estados eletrônicos e as ligações são altamente anisotrópicas no plano ab [153, 154]. Conforme já discutimos, devido ao ordenamento orbital, a probabilidade de transferência de elétrons em manganitas é anisotrópica [98]. É importante lembramos que os orbitais vazios x^2-z^2 e y^2-z^2 se sobrepõem na direção c . Também discutimos o fato das ligações Mn–O serem covalentes ao longo do eixo c , enquanto uma parte delas é iônica no plano ab [147]. Esses fatores poderiam impossibilitar o tunelamento ao longo desse plano, mas não ao longo da direção c . Além disso, o tunelamento de polarons também poderia explicar os comportamentos ilustrados nas figuras 70 e 71. Obviamente, elétrons possuem spins, e sua movimentação através de uma rede magneticamente ordenada deve sofrer alguma influência, devido à interação de Hund.

Sendo assim, um modelo embasado na migração de polarons potencialmente explicaria todas as características observadas pela espectroscopia dielétrica. No entanto, estudos adicionais são necessários para confirmar esta hipótese e determinar quais seriam os mecanismos de aprisionamento dos portadores de carga e de transporte, além de esclarecer as influências de outras propriedades cristalinas sobre a dinâmica desses polarons. Para isso, um passo importante é a determinação da estrutura eletrônica do material e suas correlações com as propriedades estruturais. Neste sentido, análises por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X foram realizadas em nossas amostras. Os resultados obtidos serão discutidos na seção seguinte.

7.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

Com o objetivo de determinar possíveis diferenças na estrutura eletrônica, que justificassem os comportamentos observados nos resultados de espectroscopia dielétrica, as amostras foram submetidas a estudos de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X. As medidas foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas-SP), em uma câmara de ultra alto vácuo, utilizando um tubo de raios X com ânodo de alumínio (energia de excitação de 1486,74 eV) e à temperatura ambiente. Antes das análises, os valores de energia de ligação foram corrigidos com base na linha dos fotoe-

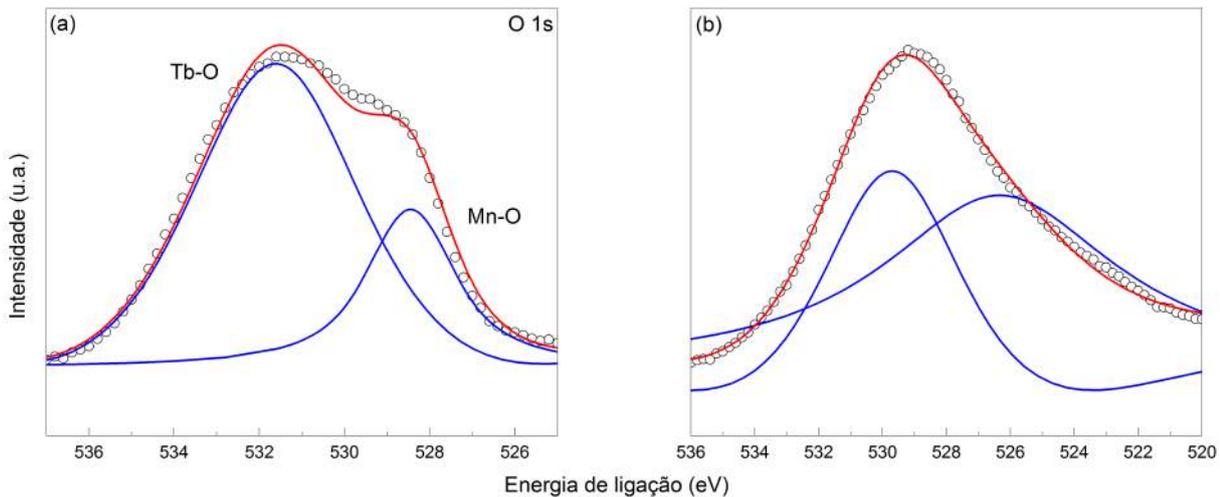


Figura 74 – Espectro de fotoelétrons referente aos níveis 1s do oxigênio para amostras de TbMnO_3 processadas em (a) argônio; (b) oxigênio. Círculos representam os dados experimentais, linhas azuis os picos individuais utilizados no ajuste, linhas vermelhas o ajuste total.

létrons do nível 1s do Carbono (284,6 eV) [155], que aparece devido a átomos de carbono adsorvidos na amostra [156]. Os dados foram analisados utilizando-se o método Shirley [157] para correção de linha de base, e ajustados empregando-se um número apropriado de funções Pseudo-Voigt.

O sinal referente aos níveis 1s do oxigênio é apresentado na figura 74. Estudos realizados em manganita de lantânio [156] sugerem que este pico é formado por duas contribuições, centradas em 529 e 531 eV, e estariam relacionadas às ligações entre os íons de oxigênio e os íons de manganês e lantânio, respectivamente. Esse mesmo comportamento pode ser observado em nossos resultados. Para a amostra processada em argônio (figura 74(a)), os dois picos possuem máximos em $528,4 \pm 0,31$ e $531,6 \pm 0,24$ eV. Já na amostra processada em oxigênio (figura 74(b)), as duas contribuições possuem máximos em $526,3 \pm 1,01$ e $529,7 \pm 0,17$ eV. Além da posição, nota-se que as intensidades relativas e os perfis dos dois picos são diferentes nas duas amostras. Esses resultados indicam que as ligações químicas são afetadas pelas vacâncias de manganês e pela diferença nos parâmetros de rede das duas amostras, exemplificada na diferença do volume das células unitárias, conforme apresenta a figura 67.

A figura 75 apresenta o espectro referente aos níveis 2p do íon de manganês. Nos dois casos, observa-se um espectro típico, formado por um dublete devido à separação dos estados $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$ em virtude do acoplamento spin-órbita. Os picos teóricos aparecem nas mesmas posições para ambas as amostras, com máximos em torno de 641 e 653 eV, diferentemente do que se observou no sinal do oxigênio. Por se tratar de um nível mais interno, é esperado que sofra menos influência das ligações químicas, conseqüentemente, que seja menos sensível às mudanças na estrutura cristalina do material. Nenhum pico satélite foi identificado nos espectros, indicando que íons Mn^{2+} não estão presentes nas

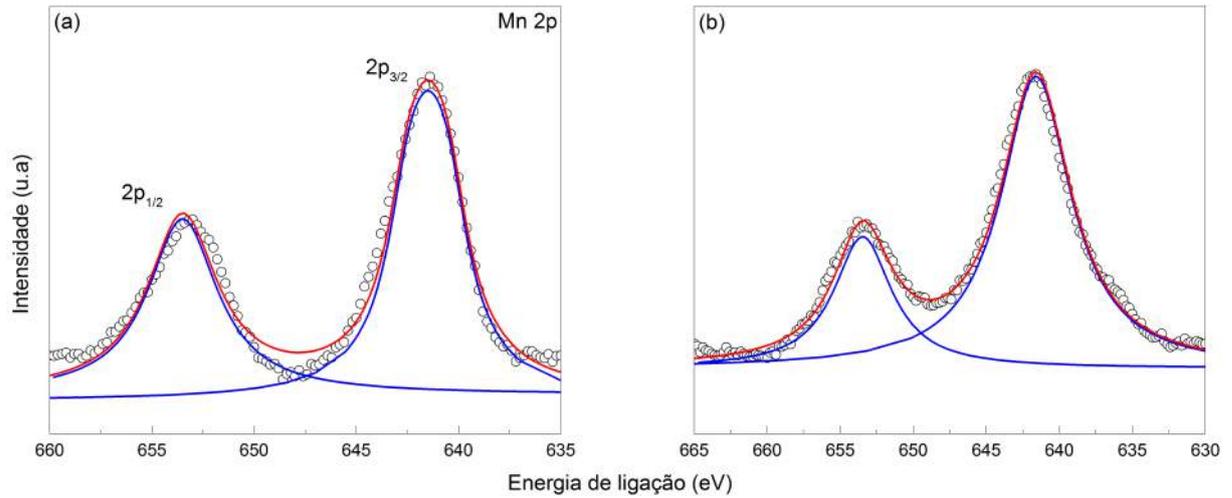


Figura 75 – Espectro de fotoelétrons referente aos níveis 2p do manganês para amostras de TbMnO_3 processadas em (a) argônio; (b) oxigênio. Círculos representam os dados experimentais, linhas azuis os picos individuais utilizados no ajuste, linhas vermelhas o ajuste total.

amostras [155, 156]. Essa observação corrobora os resultados de espectroscopia de absorção de raios X apresentados no painel inserido na figura 67. Como é possível notar, os espectros de absorção de raios X das amostras não se sobrepõem ao espectro do padrão MnO , no qual os íons de manganês possuem valência 2+.

A figura 76 apresenta o espectro referente aos níveis 3s do íon de manganês. Nota-se que o espectro é composto pela sobreposição de dois picos. A posição desses picos depende não apenas da valência dos íons de manganês, mas também da concentração de íons com valências distintas no material [158]. A partir da diferença entre as posições de máximo dos dois picos é possível calcular a valência dos íons de manganês por meio da relação [156]

$$v_{Mn} = 9,67 - 1,27\Delta E \quad (7.18)$$

O valor de ΔE para a amostra processada em argônio é de $5,1 \pm 0,24$ eV, e $4,98 \pm 0,22$ eV para a amostra processada em oxigênio. Os valores correspondentes de valência são $3,19 \pm 0,3$ e $3,35 \pm 0,28$, respectivamente. Esse resultado pode indicar a presença de íons Mn^{4+} nas amostras. A ocorrência desses íons certamente influenciaria as propriedades elétricas das amostras. No entanto, essa conclusão contraria resultados de espectroscopia de absorção de raios X realizada anteriormente [126, 127]. Além disso, os espectros de fotoelétrons apresentam muita dispersão, de modo que se torna difícil resolver os picos e determinar suas posições de maneira precisa. Vale a pena atentarmos para o fato de que as vacâncias existentes na amostra processada em oxigênio tornam plausível a presença de íons Mn^{4+} . Por outro lado, nenhuma das caracterizações estruturais já realizados justifica a ocorrência de íons Mn^{4+} na amostra processada em argônio. Portanto, esse resultado

não é conclusivo, e outros estudos serão necessários para confirmá-lo.

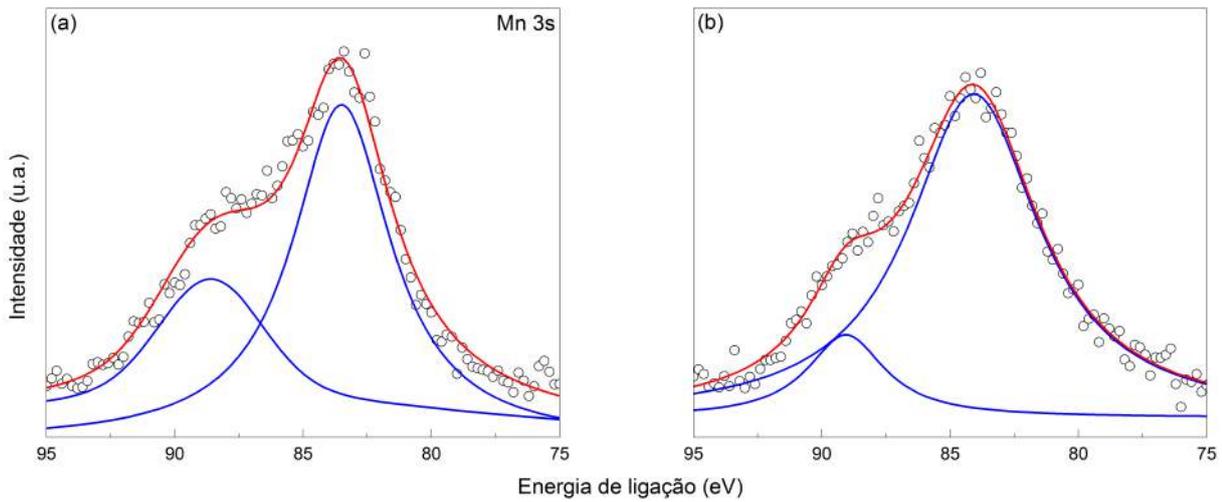


Figura 76 – Espectro de fotoelétrons referente aos níveis 3s do manganês para amostras de TbMnO_3 processadas em (a) argônio; (b) oxigênio. Círculos representam os dados experimentais, linhas azuis os picos individuais utilizados no ajuste, linhas vermelhas o ajuste total.

8 Conclusões e perspectivas

Diante das análises realizadas em amostras cerâmicas de TbMnO_3 sintetizadas em atmosferas distintas, O_2 e Ar, foi possível constatar a influência do protocolo de processamento sobre as propriedades físicas do material. O método de processamento influencia diretamente as propriedades estruturais da amostra, como os parâmetros de rede e ângulos de ligação, além de estar ligado à ocorrência de defeitos na estrutura cristalina. Consequentemente, essas diferenças estruturais resultaram em distinções entre as propriedades físicas das amostras. Os resultados apresentados nesta tese nos permitiram chegar a algumas conclusões quanto a correlação entre as propriedades estruturais e as propriedades dielétricas e a dinâmica de portadores de carga no TbMnO_3 .

A constante dielétrica do composto TbMnO_3 apresenta três anomalias no intervalo de temperaturas entre 12 e 300 K. Todas essas anomalias exibiram dependências com a frequência e temperatura. Duas dessas anomalias, observáveis acima de 100 K, foram atribuídas à dinâmica de portadores de carga em contornos e interiores dos grãos. Nos contornos, essa dinâmica resulta no efeito Maxwell-Wagner, isto é, no acúmulo de cargas nas interfaces. Já nos interiores de grãos, uma relaxação surge devido ao movimento de elétrons por meio de saltos. Esse mecanismo se demonstrou altamente dependente das propriedades estruturais do material. Na amostra processada em atmosfera de oxigênio, a presença de vacâncias de manganês e a menor célula unitária resultam em caminhos de percolação, possibilitando que os elétrons movam-se com alcance longo. Na amostra processada em atmosfera de argônio, por sua vez, os elétrons demonstraram ter menor mobilidade. Nessa amostra ainda ficou evidente que os elétrons se movem por sítios não equivalentes, ou seja, que as probabilidades de saltos são diferentes ao considerar-se pares de sítios distintos. A ocorrência de sítios não equivalentes foi atribuída a fatores intrínsecos ao material, como o ordenamento dos orbitais, diferenças na natureza e distribuição de ligações químicas, e à interação de Hund. Levando em consideração as caracterizações estruturais realizadas previamente, podemos ainda concluir que esse mecanismo de transporte é intrínseco ao material.

Abaixo de 100 K, uma relaxação de natureza dipolar é observada. Essa anomalia obedece ao modelo de Cole-Cole, e seu tempo de relaxação é afetado pelas transições magnéticas. Além disso, observou-se que a condutividade elétrica dc se torna praticamente independente da temperatura no mesmo intervalo no qual essa relaxação é observada. O tunelamento de polarons foi apontado como causa desses comportamentos. Com a redução da temperatura os elétrons são aprisionados nos sítios, provocando uma distorção local na rede, formando polarons. Esses polarons passam a tunelar entre sítios, um mecanismo ativado por fônons. O ordenamento dos orbitais ocorrente em manganitas, e a anisotropia intrínseca das ligações no plano ab podem tornar possível o tunelamento apenas ao longo

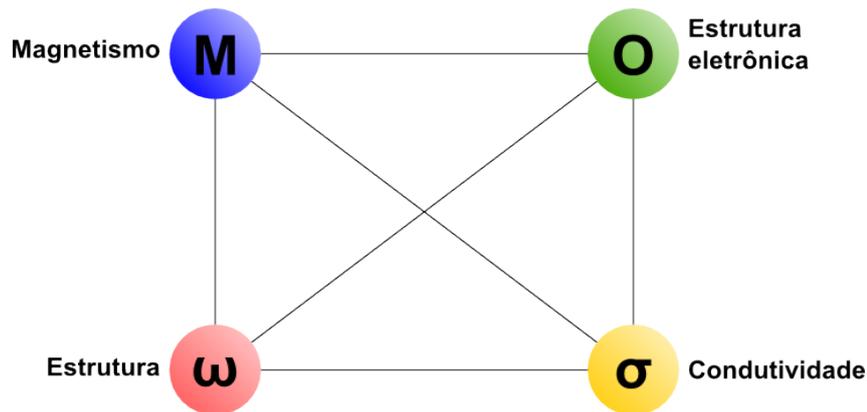


Figura 77 – Representação esquemática das correlações existentes entre o mecanismo de transporte de carga, a estrutura cristalina, estrutura eletrônica e o magnetismo existente no composto TbMnO_3 .

da direção c , o que explicaria o fato da relaxação ser observável apenas ao longo dessa direção em monocristais. Ademais, as restrições impostas por uma rede magneticamente ordenada à portadores que possuem spin explicaria os efeitos das transições magnéticas sobre a dinâmica dessa relaxação.

O espectro de fotoelétrons dos níveis internos do oxigênio demonstrou que, de fato, a estrutura cristalina tem influência sobre a estrutura eletrônica do TbMnO_3 . Isso leva à conclusão de que as diferenças estruturais seriam responsáveis pelas diferenças observadas nas propriedades dielétricas. Por outro lado, os níveis internos do manganês se mostraram inalterados a despeito das diferenças estruturais entre as amostras. O espectro dos níveis 3s do manganês apontou a possibilidade da existência de íons Mn^{4+} nas amostras. No entanto, este resultado não é conclusivo.

Nossos resultados demonstram a alta correlação existente entre os graus de liberdade eletrônicos e as demais propriedades físicas do material, como ilustra esquematicamente a figura 77. O mecanismo de transporte de elétrons, responsável pela resposta elétrica e dielétrica do TbMnO_3 , é dependente do ordenamento magnético, da estrutura eletrônica e orbital, e da natureza das ligações químicas. Além disso, as propriedades estruturais e os modos de vibração também desempenham um papel fundamental na dinâmica dos elétrons. Sendo assim, é necessário que se considere todas essas propriedades para obter-se um entendimento completo dos mecanismos de transporte de cargas operantes nesse material.

Por fim, este trabalho abre precedentes para a realização de muitos outros. As correlações entre a estrutura cristalina e as propriedades dielétricas e de transporte poderiam ser estudadas sistematicamente de diversas formas. Tendo em vista as semelhanças exibidas pelos compostos da família de manganitas de terras-raras, a dopagem do TbMnO_3 com outros lantanídeos poderia oferecer um método conveniente para o controle do ângulo de ligação Mn-O-Mn , possibilitando a análise deste parâmetro sobre as propriedades mencionadas. Do mesmo modo, o processamento em diferentes pressões de oxigênio

oferece um meio para o controle da concentração de vacâncias de manganês, permitindo a determinação da influência desses defeitos. Além disso, a realização desses estudos em outros membros da família de manganitas de terras-raras esclareceria a influência dos diferentes estados magnéticos sobre a dinâmica de polarons.

As relações entre a estrutura cristalina e a estrutura eletrônica das amostras deve ser mais evidente nos níveis de valência. A espectroscopia de fotoelétrons excitados por ultravioleta é uma técnica que pode ser aplicada nessa análise. Outra possibilidade é a realização de espectroscopia ressonante de fotoelétrons utilizando raios X de baixa energia. Além de permitir a determinação dos níveis de valência, essa técnica possibilitaria a resolução do espectro dos níveis 3s do manganês, determinando a possível presença de íons Mn^{4+} em nossas amostras. Essas análises poderiam ser conduzidas em conjunto com resultados de espectroscopia de absorção de raios X na borda do oxigênio e com mapas de densidade eletrônica, calculados a partir de difratogramas de raios X por meio do método da máxima entropia. Além, é claro, da utilização de modelos teóricos, que possibilitariam identificar mecanismos de transferência de carga entre níveis eletrônicos. Também seria interessante a observação da evolução dos níveis eletrônicos com a redução de temperatura e transições magnéticas.

Os mecanismos de transporte de carga em manganitas de terras-raras estequiométricas ainda não foram determinados, e este estudo mostra que se trata de um fenômeno complexo. O entendimento completo desses mecanismos passa pela realização de análises variadas, devido às correlações existentes nessa classe de materiais. Além da determinação experimental da estrutura eletrônica, cálculos por primeiros princípios podem fornecer informações valiosas. É de fundamental importância a determinação da natureza dos portadores de carga. Isso pode ser feito por meio da análise de medidas de condutividade Hall, que também podem confirmar a formação de polarons. O papel dos fônons também precisa ser avaliado. Para isso, a espectroscopia Raman em função da temperatura pode ser utilizada. O entendimento completo da condutividade também passa pelo desenvolvimento de modelos matemáticos.

Outros estudos interessantes incluem as medidas de magnetoimpedância, que indicariam a influência do campo magnético sobre as propriedades dielétricas e de transporte. Além disso, caracterizações ferroelétricas básicas ainda não foram reportadas para esses materiais.

Referências

- [1] SPALDIN, N.; CHEONG, S.; RAMESH, R. Multiferroics: Past, present, and future. *Phys. Today*, v. 63, n. 10, p. 38, 2010. ISSN 00319228. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/magazine/physicstoday/article/63/10/10.1063/1.3502547>> <http://hpc.seu.edu.cn/dong/pdf/PT63-38-2010.pdf>>.
- [2] EERENSTEIN, W.; MATHUR, N. D.; SCOTT, J. F. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*, v. 442, n. 7104, p. 759–65, ago. 2006. ISSN 1476-4687. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16915279>>.
- [3] KENJI, U. *Ferroelectric devices*. Nova York, EUA: Marcel Dekker, Inc., 2000. ISBN 0-8247-8133-3.
- [4] LUBITZ, K.; WERSING, W.; SERVICE), S. O. *Piezoelectricity*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg,, 2008. (Springer Series in Materials Science,). ISBN 978-3-540-68683-5. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-68683-5>>.
- [5] SPALDIN, N. A.; FIEBIG, M. The renaissance of magnetoelectric multiferroics. *Science*, v. 309, n. 5733, p. 391–2, jul. 2005. ISSN 1095-9203. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16020720>>.
- [6] KIMURA, T. et al. Magnetic control of ferroelectric polarization. *Nature*, v. 426, p. 55, Nov 2003. Disponível em: <<http://www.nature.com/nature/journal/v426/n6962/abs/nature02018.html>>.
- [7] Curie, P. Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique. *J. Phys. Theor. Appl.*, v. 3, n. 1, p. 393–415, 1894. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1051/jphystap:018940030039300>>.
- [8] FIEBIG, M. Revival of the magnetoelectric effect. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 38, n. 8, p. R123, 2005. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0022-3727/38/i=8/a=R01>>.
- [9] LANDAU, L.; LIFSHITZ, E. M. *Electrodynamics of continuous media*. Oxford: Pergamon, 1959.
- [10] KHOMSKII, D. Classifying multiferroics: Mechanisms and effects. *Physics*, American Physical Society, v. 2, p. 20, Mar 2009. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/Physics.2.20>>.
- [11] WOOD, V. E.; AUSTIN, A. E. Possible applications for magnetoelectric materials. *Int. J. Magn.*, v. 5, p. 303, 1973.

- [12] WANG, J. et al. Epitaxial bifeo3 multiferroic thin film heterostructures. *Science*, v. 299, n. 5613, p. 1719–1722, 2003. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/content/299/5613/1719.abstract>>.
- [13] HUR, N. et al. Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields. *Nature*, v. 429, n. 6990, p. 392–5, maio 2004. ISSN 1476-4687. Disponível em: <<http://www.nature.com/nature/journal/v429/n6990/abs/nature02572.html>
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15164057>>.
- [14] LAWES, G. et al. Magnetically driven ferroelectric order in $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 95, p. 087205, Aug 2005. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.95.087205>>.
- [15] KIMURA, T.; LASHLEY, J. C.; RAMIREZ, A. P. Inversion-symmetry breaking in the noncollinear magnetic phase of the triangular-lattice antiferromagnet CuFeO_2 . *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 73, p. 220401, Jun 2006. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.73.220401>>.
- [16] YAMASAKI, Y. et al. Magnetic reversal of the ferroelectric polarization in a multiferroic spinel oxide. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 96, p. 207204, May 2006. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.96.207204>>.
- [17] TANIGUCHI, K. et al. Ferroelectric polarization flop in a frustrated magnet MnWO_4 induced by a magnetic field. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 97, p. 097203, Aug 2006. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.97.097203>>.
- [18] KIMURA, T.; LAWES, G.; RAMIREZ, A. P. Electric polarization rotation in a hexaferrite with long-wavelength magnetic structures. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 94, p. 137201, Apr 2005. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.94.137201>>.
- [19] KIMURA, T. et al. Cupric oxide as an induced-multiferroic with high-TC. *Nature materials*, v. 7, n. 4, p. 291–4, abr. 2008. ISSN 1476-1122. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18297078>>.
- [20] SOUSA, R. C.; PREJBEANU, I. L. Non-volatile magnetic random access memories (MRAM). *Comptes Rendus Physique*, v. 6, n. 9, p. 1013–1021, nov. 2005. ISSN 16310705. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1631070505001519>>.
- [21] SCOTT, J. F.; ARAUJO, C. A. Paz de. Ferroelectric memories. *Science*, v. 246, n. 4936, p. 1400–1405, 1989. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/content/246/4936/1400.abstract>>.

- [22] AUCIELLO, O.; SCOTT, J. F.; RAMESH, R. The Physics of Ferroelectric Memories. *Physics Today*, v. 51, n. 7, p. 22, 1998. ISSN 00319228. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/magazine/physicstoday/article/51/7/10.1063/1.882324>>.
- [23] GAJEK, M. et al. Tunnel junctions with multiferroic barriers. *Nature materials*, v. 6, n. 4, p. 296–302, abr. 2007. ISSN 1476-1122. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17351615>>.
- [24] YANG, F. et al. Eight logic states of tunneling magnetoelectroresistance in multiferroic tunnel junctions. *Journal of Applied Physics*, v. 102, n. 4, p. –, 2007. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/102/4/10.1063/1.2768075>>.
- [25] CHU, Y.-H. et al. Electric-field control of local ferromagnetism using a magnetoelectric multiferroic. *Nature materials*, v. 7, n. 6, p. 478–82, jun. 2008. ISSN 1476-1122. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18438412>>.
- [26] SCOTT, J. F. Room-temperature multiferroic magnetoelectrics. *NPG Asia Materials*, Nature Publishing Group, v. 5, n. 11, p. e72, nov. 2013. ISSN 1884-4057. Disponível em: <<http://www.nature.com/doifinder/10.1038/am.2013.58>>.
- [27] WOLF, S. a. et al. Spintronics: a spin-based electronics vision for the future. *Science (New York, N. Y.)*, v. 294, n. 5546, p. 1488–95, nov. 2001. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11711666>>.
- [28] BéA, H. et al. Spintronics with multiferroics. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 20, n. 43, p. 434221, out. 2008. ISSN 0953-8984. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/20/i=43/a=434221?key=crossref.39698803984b887ff4180ab5cf09f2a6>>.
- [29] ZVEZDIN, a. K. et al. Multiferroics: Promising materials for microelectronics, spintronics, and sensor technique. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, v. 71, n. 11, p. 1561–1562, nov. 2007. ISSN 1062-8738. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/index/10.3103/S1062873807110263>>.
- [30] CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. *Introduction to Magnetic Materials*. [S.l.]: John Wiley and Sons, Inc., 2008. ISBN 9780470386323.
- [31] SPALDIN, N. A. *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2010. ISBN 9780511796166.
- [32] BLUNDELL, S. *Magnetism in condensed matter*. [S.l.]: Oxford University Press, 2001. ISBN 9780198505914.
- [33] LACHEISSERIE, E. du Trémolet de; GIGNOUX, D.; SCHLENKER, M. *Magnetism: Fundamentals*. [S.l.]: Springer, 2005. ISBN 0387229671.

- [34] DZYALOSHINSKY, I. A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of antiferromagnetics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 4, n. 4, p. 241 – 255, 1958. ISSN 0022-3697. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369758900763>>.
- [35] MORIYA, T. Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 120, p. 91–98, Oct 1960. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.120.91>>.
- [36] EDERER, C.; FENNIE, C. J. Electric-field switchable magnetization via the dzyaloshinskii-moriya interaction: FeTiO₃ versus BiFeO₃. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 20, n. 43, p. 434219, 2008. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/20/i=43/a=434219>>.
- [37] KAO, K. C. *Dielectric phenomena in solids*. [S.l.]: Elsevier Academic Press, 2004.
- [38] KIMURA, T. Spiral magnets as magnetoelectrics. *Annual Review of Materials Research*, v. 37, n. 1, p. 387–413, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1146/annurev.matsci.37.052506.084259>>.
- [39] KREMER, F.; SCHÖNHALS, A. *Broadband dielectric spectroscopy*. [S.l.]: Springer, 2003.
- [40] RAJU, G. G. *Dielectrics in electric fields*. [S.l.]: Marcel Dekker, Inc, 2003.
- [41] BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. *Impedance spectroscopy: Theory, experiment, and applications*. 2nd. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2005.
- [42] GRIFFITHS, D. J. *Introduction to Electrodynamics (3rd Edition)*. [S.l.]: Benjamin Cummings, 1998. Hardcover. ISBN 9780138053260.
- [43] DEBYE, P. *Polar Molecules*. [S.l.]: Lancaster Press, 1929.
- [44] COLE, K. S.; COLE, R. H. Dispersion and absorption in dielectrics I: alternating current characteristics. *Journal of Chemical Physics*, v. 9, p. 341–351, 1941.
- [45] COLE, K. S.; COLE, R. H. Dispersion and absorption in dielectrics II: direct current characteristics. *Journal of Chemical Physics*, v. 10, p. 98–105, 1942.
- [46] DAVIDSON, D. W.; COLE, R. H. Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol and n-propanol. *Journal of Chemical Physics*, v. 19, n. 12, 1951.
- [47] HAVRILIAK, S.; NEGAMI, S. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. *Polymer*, v. 8, p. 161–210, 1967.

- [48] FUOSS, R. M.; KIRKWOOD, J. G. Electrical properties of solids. VIII. dipole moments in polyvinyl chloride-diphenil systems. *J. Amer. Chem. Soc.*, v. 63, p. 385–394, 1941.
- [49] JONSHCER, A. K. The 'universal' dielectric response. *Nature*, v. 267, p. 673–679, 1977.
- [50] JONSCHER, A. K. Dielectric relaxation in solids. *J. Phys. D*, v. 32, p. R57–R70, 1999.
- [51] ABOUZARI, M. R. S. et al. On the physical interpretation of constant phase elements. *Solid State Ionics*, v. 180, p. 922–927, 2009.
- [52] HILL, N. A. Why are there so few magnetic ferroelectrics? *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 104, n. 29, p. 6694–6709, 2000. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp000114x>>.
- [53] MOSTOVOY, M. Ferroelectricity in spiral magnets. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 96, p. 067601, Feb 2006. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.96.067601>>.
- [54] HILL, N. A. Density functional studies of multiferroic magnetoelectrics. *Annual Review of Materials Research*, v. 32, n. 1, p. 1–37, 2002. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1146/annurev.matsci.32.101901.152309>>.
- [55] FILIPPETTI, A.; HILL, N. A. Coexistence of magnetism and ferroelectricity in perovskites. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 65, p. 195120, May 2002. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.65.195120>>.
- [56] EFREMOV, D. V.; BRINK, J. van den; KHOMSKII, D. I. Bond- versus site-centred ordering and possible ferroelectricity in manganites. *Nature Materials*, v. 3, p. 853–856, 2004.
- [57] BRINK, J. van den; KHOMSKII, D. I. Multiferroicity due to charge ordering. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 20, n. 43, p. 434217, 2008. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/20/i=43/a=434217>>.
- [58] CHOI, Y. J. et al. Ferroelectricity in an ising chain magnet. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 100, p. 047601, Jan 2008. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.100.047601>>.
- [59] IKEDA, N. Ferroelectric properties of triangular charge-frustrated lufe 2 o 4. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 20, n. 43, p. 434218, 2008. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/20/i=43/a=434218>>.

- [60] AKEN, B. B. V. et al. The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO_3 . *Nature Materials*, v. 3, p. 164–170, 2004.
- [61] TOKURA, Y.; SEKI, S.; NAGAOSA, N. Multiferroics of spin origin. *Reports on Progress in Physics*, v. 77, n. 7, p. 076501, 2014. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0034-4885/77/i=7/a=076501>>.
- [62] PICOZZI, S. et al. Microscopic mechanisms for improper ferroelectricity in multiferroic perovskites: a theoretical review. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 20, n. 43, p. 434208, 2008. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/20/i=43/a=434208>>.
- [63] SERGIENKO, I. A.; SEN, C.; DAGOTTO, E. Ferroelectricity in the magnetic e-phase of orthorhombic perovskites. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 97, p. 227204, Nov 2006. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.97.227204>>.
- [64] KATSURA, H.; NAGAOSA, N.; BALATSKY, A. V. Spin current and magnetoelectric effect in noncollinear magnets. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 95, p. 057205, Jul 2005. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.95.057205>>.
- [65] SERGIENKO, I. A.; DAGOTTO, E. Role of the dzyaloshinskii-moriya interaction in multiferroic perovskites. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 73, p. 094434, Mar 2006. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.73.094434>>.
- [66] XIANG, H. J. et al. Spin-orbit coupling and ion displacements in multiferroic TbMnO_3 . *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 101, p. 037209, Jul 2008. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.037209>>.
- [67] MALASHEVICH, A.; VANDERBILT, D. First principles study of improper ferroelectricity in TbMnO_3 . *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 101, p. 037210, Jul 2008. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.037210>>.
- [68] MALASHEVICH, A.; VANDERBILT, D. Dependence of electronic polarization on octahedral rotations in TbMnO_3 from first principles. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 80, p. 224407, Dec 2009. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.80.224407>>.
- [69] WALKER, H. C. et al. Femtoscale magnetically induced lattice distortions in multiferroic TbMnO_3 . *Science*, v. 333, n. 6047, p. 1273–1276, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/content/333/6047/1273.abstract>>.
- [70] TANAKA, Y. et al. Incommensurate orbital modulation behind ferroelectricity in CuFeO_2 . *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 109, p. 127205, Sep 2012. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.109.127205>>.

- [71] ZHELUDEV, A. et al. Spin waves and the origin of commensurate magnetism in $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 68, p. 024428, Jul 2003. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.68.024428>>.
- [72] SALAMON, M. B.; JAIME, M. The physics of manganites: Structure and transport. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 73, p. 583–628, Aug 2001. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.73.583>>.
- [73] TOKURA, Y. Critical features of colossal magnetoresistive manganites. *Reports on Progress in Physics*, v. 69, n. 3, p. 797, 2006. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0034-4885/69/i=3/a=R06>>.
- [74] CHEN, C. H.; CHEONG, S.-W. Commensurate to incommensurate charge ordering and its real-space images in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 76, p. 4042–4045, May 1996. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.76.4042>>.
- [75] TOKURA, Y.; TOMIOKA, Y. Colossal magnetoresistive manganites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 200, n. 1–3, p. 1 – 23, 1999. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885399003522>>.
- [76] MURAKAMI, Y. et al. Resonant x-ray scattering from orbital ordering in LaMnO_3 . *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 81, p. 582–585, Jul 1998. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.81.582>>.
- [77] TOKURA, Y.; NAGAOSA, N. Orbital physics in transition-metal oxides. *Science*, v. 288, n. 5465, p. 462–468, 2000. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/content/288/5465/462.abstract>>.
- [78] IMADA, M.; FUJIMORI, A.; TOKURA, Y. Metal-insulator transitions. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 70, p. 1039–1263, Oct 1998. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.70.1039>>.
- [79] CHUN, S. H. et al. Magnetotransport in manganites and the role of quantal phases: Theory and experiment. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 84, p. 757–760, Jan 2000. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.84.757>>.
- [80] PICKETT, W. E.; SINGH, D. J. Electronic structure and half-metallic transport in the $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ system. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 53, p. 1146–1160, Jan 1996. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.53.1146>>.
- [81] LAAD, M. S.; CRACO, L.; MÜLLER-HARTMANN, E. Optical and magneto-optical response of half-metallic manganites. *New Journal of Physics*, v. 6, n. 1, p. 157, 2004. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/1367-2630/6/i=1/a=157>>.

- [82] GOTO, T. et al. Ferroelectricity and giant magnetocapacitance in perovskite rare-earth manganites. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 92, p. 257201, Jun 2004. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.92.257201>>.
- [83] KIMURA, T. et al. Magnetoelectric phase diagrams of orthorhombic RMnO_3 ($r = \text{gd, tb, and dy}$). *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 71, p. 224425, Jun 2005. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.71.224425>>.
- [84] DAGOTTO, E.; HOTTA, T.; MOREO, A. Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation. *Physics Reports*, v. 344, n. 1–3, p. 1 – 153, 2001. ISSN 0370-1573. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0370157300001216>>.
- [85] HANH, T. *International Tables for Crystallography*. Dordrecht, Holanda: Springer, 2005. ISBN 0-7923-6590-9.
- [86] GLAZER, A. M. The classification of tilted octahedra in perovskites. *Acta Crystallographica Section B*, v. 28, n. 11, p. 3384–3392, Nov 1972. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1107/S0567740872007976>>.
- [87] GLAZER, A. M. Simple ways of determining perovskite structures. *Acta Crystallographica Section A*, v. 31, n. 6, p. 756–762, Nov 1975. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1107/S0567739475001635>>.
- [88] WOOD, V. et al. Magnetic properties of heavy-rare-earth orthomanganites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 34, n. 5, p. 859 – 868, 1973. ISSN 0022-3697. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369773800885>>.
- [89] BRINKS, H.; FJELLVÅG, H.; KJEKSHUS, A. Synthesis of metastable perovskite-type YMnO_3 and HoMnO_3 . *Journal of Solid State Chemistry*, v. 129, n. 2, p. 334 – 340, 1997. ISSN 0022-4596. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459696972618>>.
- [90] ABBATE, M. et al. Controlled-valence properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ studied by soft-x-ray absorption spectroscopy. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 46, p. 4511–4519, Aug 1992. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.46.4511>>.
- [91] JAHN, H. A.; TELLER, E. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. i. orbital degeneracy. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences*, v. 161, n. 905, p. 220–235, 1937. Disponível em: <<http://rspa.royalsocietypublishing.org/content/161/905/220.short>>.
- [92] BERSUKER, I. B. *The Jahn-Teller Effect*. New York: Cambridge University Press, 2006. ISBN 9780521822121.

- [93] VLECK, J. H. V. The jahn-teller effect and crystalline stark splitting for clusters of the form XY_6 . *The Journal of Chemical Physics*, v. 7, n. 1, 1939.
- [94] LUFASO, M. W.; WOODWARD, P. M. Jahn-Teller distortions, cation ordering and octahedral tilting in perovskites. *Acta Crystallographica Section B*, v. 60, n. 1, p. 10–20, Feb 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1107/S0108768103026661>>.
- [95] TOKURA, Y. Correlated-Electron Physics in Transition-Metal Oxides. *Physics Today*, v. 56, n. 7, p. 50, 2003. ISSN 00319228. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/magazine/physicstoday/article/56/7/10.1063/1.1603080>>.
- [96] ISSING, S. *Correlation between lattice dynamics and magnetism in the multiferroic manganites*. Tese de doutorado.
- [97] SOLOVYEV, I.; HAMADA, N.; TERAOKA, K. Crucial role of the lattice distortion in the magnetism of LaMnO_3 . *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 76, p. 4825–4828, Jun 1996. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.76.4825>>.
- [98] ISHIHARA, S.; INOUE, J.; MAEKAWA, S. Effective hamiltonian in manganites: Study of the orbital and spin structures. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 55, p. 8280–8286, Apr 1997. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.55.8280>>.
- [99] CHEN, J. M. et al. Bonding anisotropy in multiferroic TbMnO_3 probed by polarization dependent x-ray absorption spectroscopy. *Applied Physics Letters*, v. 94, n. 4, p. –, 2009. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/94/4/10.1063/1.3064126>>.
- [100] RAO, G. S.; WANKLYN, B.; RAO, C. Electrical transport in rare earth ortho-chromites, -manganites and -ferrites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 32, n. 2, p. 345 – 358, 1971. ISSN 0022-3697. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369771900199>>.
- [101] BOER, J. H. de; VERWEY, E. J. W. Semi-conductors with partially and with completely filled 3 d -lattice bands. *Proceedings of the Physical Society*, v. 49, n. 4S, p. 59, 1937. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0959-5309/49/i=4S/a=307>>.
- [102] MOTT, N. F.; PEIERLS, R. Discussion of the paper by de boer and verwey. *Proceedings of the Physical Society*, v. 49, n. 4S, p. 72, 1937. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0959-5309/49/i=4S/a=308>>.
- [103] HUBBARD, J. Electron correlations in narrow energy bands. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and*

- Physical Sciences*, v. 276, n. 1365, p. 238–257, 1963. Disponível em: <<http://rspa.royalsocietypublishing.org/content/276/1365/238.abstract>>.
- [104] HUBBARD, J. Electron correlations in narrow energy bands. ii. the degenerate band case. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, v. 277, n. 1369, p. 237–259, 1964. Disponível em: <<http://rspa.royalsocietypublishing.org/content/277/1369/237.abstract>>.
- [105] HUBBARD, J. Electron correlations in narrow energy bands. iii. an improved solution. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, v. 281, n. 1386, p. 401–419, 1964. Disponível em: <<http://rspa.royalsocietypublishing.org/content/281/1386/401.abstract>>.
- [106] FAZEKAS, P. *Lecture Notes on Electron Correlation and Magnetism*. World Scientific, 1999. (Series in modern condensed matter physics). ISBN 9789810224745. Disponível em: <<http://books.google.com.br/books?id=GV5pyxX3TfMC>>.
- [107] MOSKVIN, A. S. et al. Interplay of p-d and d-d charge transfer transitions in rare-earth perovskite manganites. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 82, p. 035106, Jul 2010. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.035106>>.
- [108] COEY, J. M. D.; VIRET, M.; MOLNÁR, S. von. Mixed-valence manganites. *Advances in Physics*, v. 48, n. 2, p. 167–293, 1999. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/000187399243455>>.
- [109] GARCÍA-MUÑOZ, J. L. et al. Bandwidth narrowing in bulk $L_{2/3}A_{1/3}MnO_3$ magnetoresistive oxides. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 8, n. 50, p. L787, 1996. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/8/i=50/a=003>>.
- [110] SATPATHY, S.; POPOVIC, Z. S.; VUKAJLOVIC, F. R. Electronic structure of the perovskite oxides: $La_{1-x}Ca_xMnO_3$. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 76, p. 960–963, Feb 1996. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.76.960>>.
- [111] SKUMRYEV, V. et al. Weak ferromagnetism in $LaMnO_3$. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, Società Italiana di Fisica, v. 11, n. 3, p. 401–406, 1999. ISSN 1434-6028. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF03219176>>.
- [112] KIMURA, T. et al. Distorted perovskite with e_g^1 configuration as a frustrated spin system. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 68, p. 060403, Aug 2003. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.68.060403>>.

- [113] QUEZEL, S. et al. Magnetic structure of the perovskite-like compound TbMnO_3 . *Physica B+C*, v. 86–88, Part 2, n. 0, p. 916 – 918, 1977. ISSN 0378-4363. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378436377907409>>.
- [114] KENZELMANN, M. et al. Magnetic inversion symmetry breaking and ferroelectricity in TbMnO_3 . *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 95, p. 087206, Aug 2005. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.95.087206>>.
- [115] ARIMA, T. et al. Collinear to spiral spin transformation without changing the modulation wavelength upon ferroelectric transition in $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 96, p. 097202, Mar 2006. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.96.097202>>.
- [116] MOCHIZUKI, M.; FURUKAWA, N.; NAGAOSA, N. Spin model of magnetostrictions in multiferroic Mn perovskites. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 105, p. 037205, Jul 2010. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.105.037205>>.
- [117] MOCHIZUKI, M.; FURUKAWA, N.; NAGAOSA, N. Theory of spin-phonon coupling in multiferroic manganese perovskites RMnO_3 . *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 84, p. 144409, Oct 2011. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.144409>>.
- [118] DONG, S.; LIU, J.-M. Recent progress of multiferroic perovskite manganites. *Modern Physics Letters B*, v. 26, n. 09, p. 1230004, 2012. Disponível em: <<http://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/S0217984912300049>>.
- [119] MOCHIZUKI, M.; FURUKAWA, N. Microscopic model and phase diagrams of the multiferroic perovskite manganites. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 80, p. 134416, Oct 2009. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.80.134416>>.
- [120] YAMASAKI, Y. et al. Electric control of spin helicity in a magnetic ferroelectric. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 98, p. 147204, Apr 2007. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.98.147204>>.
- [121] YAMASAKI, Y. et al. Ferroelectric phase transitions of 3d-spin origin in $\text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 76, p. 184418, Nov 2007. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.184418>>.
- [122] SCHRETTLE, F. et al. Relaxations as key to the magnetocapacitive effects in the perovskite manganites. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 102, p. 207208, May 2009. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.102.207208>>.

- [123] PARK, Y. A.; SONG, K. M.; HUR, N. Frequency-dependent dielectric anomalies in magnetic oxides. *Journal of the Korean Physical Society*, v. 53, p. 3356, Dec 2008.
- [124] YANG, J. et al. Small polaron migration associated multiple dielectric responses of multiferroic DyMnO₃ polycrystal in low temperature region. *Applied Physics Letters*, v. 101, n. 22, p. –, 2012. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/101/22/10.1063/1.4768790>>.
- [125] GOTARDO, R. A. M. *Mecanismo de ferroeletricidade em materiais multiferroicos magnetoelétricos*. Tese de doutorado.
- [126] DIAS, G. S. *Estudo e determinação de relações estrutura-propiedade do composto TbMnO₃*. Tese de doutorado.
- [127] SILVEIRA, L. G. D. et al. Charge carriers and small-polaron migration as the origin of intrinsic dielectric anomalies in multiferroic tbmno 3 polycrystals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 25, n. 47, p. 475401, 2013. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/25/i=47/a=475401>>.
- [128] WANG, C. C.; CUI, Y. M.; ZHANG, L. W. Dielectric properties of TbMnO₃ ceramics. *Applied Physics Letters*, v. 90, n. 1, p. –, 2007. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/90/1/10.1063/1.2430634>>.
- [129] LUNKENHEIMER, P. et al. Origin of apparent colossal dielectric constants. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 66, p. 052105, Aug 2002. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.66.052105>>.
- [130] MACDONALD, J. R. Generalizations of “universal dielectric response” and a general distribution of activation energies model for dielectric and conducting systems. *Journal of Applied Physics*, v. 58, n. 5, p. 1971–1978, 1985. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/58/5/10.1063/1.336004>>.
- [131] HODGE, I.; INGRAM, M.; WEST, A. Impedance and modulus spectroscopy of polycrystalline solid electrolytes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v. 74, n. 2, p. 125 – 143, 1976. ISSN 0022-0728. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002207287680229X>>.
- [132] CAO, W.; GERHARDT, R. Calculation of various relaxation times and conductivity for a single dielectric relaxation process. *Solid State Ionics*, v. 42, n. 3–4, p. 213 – 221, 1990. ISSN 0167-2738. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0167273890900100>>.
- [133] GERHARDT, R. Impedance and dielectric spectroscopy revisited: Distinguishing localized relaxation from long-range conductivity. *Journal of Physics*

- and Chemistry of Solids*, v. 55, n. 12, p. 1491 – 1506, 1994. ISSN 0022-3697. Special Symposium in Honor of Professor Arthur S. Nowick. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369794905754>>.
- [134] SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. Impedance and modulus spectroscopy of semiconducting BaTiO₃ showing positive temperature coefficient of resistance. *Journal of Applied Physics*, v. 66, n. 8, p. 3850–3856, 1989. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/66/8/10.1063/1.344049>>.
- [135] DYRE, J. C.; SCHRODER, T. B. Universality of ac conduction in disordered solids. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 72, p. 873–892, Jul 2000. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.72.873>>.
- [136] WONG, T.; BRODWIN, M. Dielectric relaxation phenomena associated with hopping ionic conduction. *Solid State Communications*, v. 36, n. 6, p. 503 – 508, 1980. ISSN 0038-1098. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038109880903750>>.
- [137] FRANCESCHETTI, D. R.; SHIPE, P. C. Bulk conductivity and polarization of ionic crystals exhibiting defect exchange between inequivalent sites. *Solid State Ionics*, v. 11, n. 4, p. 285 – 291, 1984. ISSN 0167-2738. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0167273884900183>>.
- [138] ZHANG, L.; TANG, Z.-J. Polaron relaxation and variable-range-hopping conductivity in the giant-dielectric-constant material CaCu₃Ti₄O₁₂. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 70, p. 174306, Nov 2004. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.70.174306>>.
- [139] MOTT, N. F.; DAVIS, E. A. *Electronic processes in non-crystalline materials*. 2nd. ed. [S.l.]: Oxford University Press, 1979.
- [140] KASTNER, M. A. et al. Resistivity of nonmetallic La_{2-y}Sr_yCu_{1-x}Li_xO_{4-d} single crystals and ceramics. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 37, p. 111–117, Jan 1988. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.37.111>>.
- [141] ANG, C.; JING, Z.; YU, Z. Variable-range-hopping conduction and metal-insulator transition in cu-doped BaTiO₃. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 11, n. 48, p. 9703, 1999. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/11/i=48/a=327>>.
- [142] YANG, J. et al. Small polaron migration associated multiple dielectric responses of multiferroic DyMnO₃ polycrystal in low temperature region. *Applied Physics Letters*, v. 101, n. 22, p. –, 2012. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/101/22/10.1063/1.4768790>>.

- [143] DIAS, G. S. et al. Effect of the synthesis atmosphere on the magnetic and structural properties of tbmno_3 multiferroic polycrystals. *Scripta Materialia*, v. 89, n. 0, p. 65 – 68, 2014. ISSN 1359-6462. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359646214002590>>.
- [144] TOFIELD, B.; SCOTT, W. Oxidative nonstoichiometry in perovskites, an experimental survey; the defect structure of an oxidized lanthanum manganite by powder neutron diffraction. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 10, n. 3, p. 183 – 194, 1974. ISSN 0022-4596. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022459674900255>>.
- [145] ALONSO, J. A. et al. Non-stoichiometry, structural defects and properties of $\text{lamno}_3+\delta$ with high δ values ($0.11 \leq \delta \leq 0.29$). *J. Mater. Chem.*, The Royal Society of Chemistry, v. 7, p. 2139–2144, 1997. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/A704088A>>.
- [146] SHIINA, R.; NISHITANI, T.; SHIBA, H. Magnetic ordering, orbital state and lattice distortion in perovskite manganites. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 66, n. 10, p. 3159–3170, 1997. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.66.3159>>.
- [147] GOODENOUGH, J. B. Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites $[\text{La}_M(\text{II})]\text{MnO}_3$. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 100, p. 564–573, Oct 1955. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.100.564>>.
- [148] ZOU, T. et al. Tuning the ferroelectric state in multiferroic TbMnO_3 single crystal by a trapped-charge-induced internal electric field. *Journal of Applied Physics*, v. 116, n. 10, p. –, 2014. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/116/10/10.1063/1.4895074>>.
- [149] ALEXANDROV, A. S.; DEVREESE, J. T. *Advances in polaron physics*. [S.l.]: Springer, 2010.
- [150] ALEXANDROV, A. S. *Polarons in advanced materials*. [S.l.]: Springer, 2007.
- [151] ELLIOTT, S. A.c. conduction in amorphous chalcogenide and pnictide semiconductors. *Advances in Physics*, v. 36, n. 2, p. 135–217, 1987. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/00018738700101971>>.
- [152] SCHMIDT, M. et al. Far-infrared optical excitations in multiferroic tbmno_3 . *The European Physical Journal B*, Springer-Verlag, v. 71, n. 3, p. 411–418, 2009. ISSN 1434-6028. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1140/epjb/e2009-00215-3>>.
- [153] CHEN, J. M. et al. Bonding anisotropy in multiferroic TbMnO_3 probed by polarization dependent x-ray absorption spectroscopy. *Ap-*

- plied Physics Letters*, v. 94, n. 4, p. –, 2009. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/94/4/10.1063/1.3064126>>.
- [154] CHEN, J. M. et al. Intra- and intersite electronic excitations in multiferroic TbMnO_3 probed by resonant inelastic x-ray scattering. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 82, p. 094442, Sep 2010. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.094442>>.
- [155] NELSON, A. J.; REYNOLDS, J. G.; ROOS, J. W. Core-level satellites and outer core-level multiplet splitting in mn model compounds. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, v. 18, n. 4, 2000.
- [156] BEYREUTHER, E. et al. Xps investigation of mn valence in lanthanum manganite thin films under variation of oxygen content. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 73, p. 155425, Apr 2006. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.73.155425>>.
- [157] SHIRLEY, D. A. High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 5, p. 4709–4714, Jun 1972. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.5.4709>>.
- [158] GALAKHOV, V. R. et al. Mn 3s exchange splitting in mixed-valence manganites. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 65, p. 113102, Feb 2002. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.65.113102>>.