



Estudo e determinação de relações
estrutura-propriedades do composto
 $TbMnO_3$

Gustavo Sanguino Dias

Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos

Julho de 2013



Estudo e determinação de relações
estrutura-propriedades do composto
 $TbMnO_3$

Gustavo Sanguino Dias

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.

Julho de 2013

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

D541e	Dias, Gustavo Sanguino Estudo e determinação de relações estrutura- propriedades do composto $TbMnO_3$ / Gustavo Sanguino Dias. -- Maringá, 2013. 159 f. : il. color.
	Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-Graduação em Física, 2013.
	1. Materiais multiferroicos. 2. Magnetoelétricos. 3. $TbMnO_3$. 4. Manganita de térbio. I. Santos, Ivair Aparecido dos, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.
	CDD 22.ed. 530.413

Agradecimentos

Primeiramente agradeço aos meus pais por toda a educação e suporte dado ao longo de todo meu crescimento, não só acadêmico mas principalmente como pessoa.

Ao Professor Dr. Ivair Aparecido dos Santos que me deu a oportunidade de desenvolver o presente projeto de doutorado sob sua orientação e pelos inúmeros diálogos e discussões sem os quais a realização deste trabalho não seria possível.

Aos grandes amigos que foram fundamentais no crescimento e desenvolvimento deste trabalho. Em especial aos grandes parceiros de república, Daniel de Matos Silva, Marcos Paulo Belançon, Nilson Evilásio de Souza Filho, Pablo Roberto Rovani, Paulo Caldas Ribeiro Ramon e Quirino Alvez de Lima Neto.

Ao Dr. Valdirlei Fernandes Freitas, inestimável parceiro de laboratório, pelas frutíferas discussões, trabalhos científicos e projetos de instrumentação desenvolvidos no Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais - GDDM.

A todos os colegas de trabalho do Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais - GDDM.

Ao Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica pelas inúmeras contribuições na compreensão do arranjo estrutural dos materiais estudados por meio do refinamento estrutural Rietveld.

Ao Prof. Dr. Juraci Aparecido Sampaio pela colaboração na aquisição e análises dos resultados de absorção de raios X.

Ao Dr. Fabiano Yokaichiya pela colaboração nas aquisições dos dados de difratometria de raios X e nêutrons de alta resolução.

Ao Dr. Adelino A. Coelho pela realização das medidas magnéticas.

Ao Msc. Luiz Gustavo Davanse da Silveira pelas frutíferas discussões e colaboração na compreensão das medidas dielétricas.

Aos técnicos e funcionários do Departamento de Física e Pós-Graduação em Física da UEM.

Ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa - COMCAP, Laboratório Nacional de Luz Síncrotron e Instituto Hann-Meitner de Berlim pela infraestrutura disponibilizada para caracterização dos materiais estudados nessa tese de doutorado.

Ao CNPq pelo apoio financeiro por meio da bolsa de doutorado.

E a todos aqueles que, diretamente ou indiretamente, contribuíram para toda a minha formação. Meus sinceros agradecimentos.

Resumo

Neste trabalho, amostras policristalinas de $TbMnO_3$ obtidas por moagem em altas energias, foram sintetizadas em três diferentes atmosferas: Argônio, Oxigênio e atmosfera livre (ao ar), com o intuito de compreender as relações estrutura-propriedades e verificar a influência da atmosfera de síntese em suas propriedades físicas. Estudos de difração de raios X e de nêutrons de alta resolução revelaram a contração da célula unitária ortorrômbica do $TbMnO_3$, majoritariamente ao longo do eixo b , para as amostras sintetizadas em atmosfera de Oxigênio e ao ar. Contudo, nenhuma mudança de valência dos íons de Mn foi constatada nas análises de espectroscopia de absorção de raios X. Os estudos de difração de nêutrons demonstram que a sub-rede de íons de Mn de todas as amostras apresenta um ordenamento antiferromagnético senoidal na fase antiferromagnética-paraelétrica, abaixo de 41 K , e uma ordem cicloidal abaixo de 27 K , com direção de propagação ao longo do eixo b . Uma vez que o ordenamento magnético devido à sub-rede de íons de Mn do $TbMnO_3$ é governado pela competição entre interações ferromagnéticas de supertroca entre primeiros vizinhos e interações antiferromagnéticas de supertroca entre segundos vizinhos de Mn , a contração da célula unitária do $TbMnO_3$ ao longo do eixo b favorece a interação antiferromagnética de supertroca entre segundos vizinhos, provocando a redução da resposta magnética das amostras sintetizadas em atmosfera de Oxigênio e ao ar. Essa contração também promove a redução da diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução, resultando em perdas dielétricas maiores e menores valores de constante dielétrica para as amostras sintetizadas em atmosfera de Oxigênio e ao ar em relação à amostra sintetizada em atmosfera de Argônio. As análises dielétricas também revelaram a presença de processos de relaxação relacionados ao salto de portadores de carga no interior e nos contornos de grão, que formam cargas espaciais que, conseqüentemente, levam a uma resposta dielétrica aparentemente gigante

à temperatura ambiente.

Abstract

In this work, polycrystalline $TbMnO_3$ samples, processed by high-energy ball milling, were synthesized in three distinct atmospheres: Argon, Air and Oxygen, for understanding the structure-properties correlations in these materials and the influence of synthesis atmosphere on their physical properties. High-resolution X-ray and neutron diffraction studies revealed the contraction of $TbMnO_3$ unit cell, mainly along the orthorhombic b -axis, for samples synthesized in Air and Oxygen. However, no changes of the Mn valence were observed in the X-ray absorption spectroscopy analyzes. The Neutron powder diffraction studies showed that the Mn sublattice of all $TbMnO_3$ samples exhibit a sinusoidal antiferromagnetic behavior in the antiferromagnetic-paraelectric phase, below 41 K , and a cycloidal noncollinear phase below 27 K , with a propagation direction along the b -axis. As the magnetic ordering of $TbMnO_3$ is governed by the competition between ferromagnetic nearest-neighborhood and antiferromagnetic next-nearest-neighborhood superexchange interactions of Mn ions, the contraction of $TbMnO_3$ unit cell along the b -axis favors the antiferromagnetic near-next-neighborhood superexchange interaction leading to a decrease of the magnetic response for $TbMnO_3$ samples synthesized in Oxygen and Air. This contraction also promotes the reduction of the energy gap between valence and conduction bands, resulting in higher dielectric losses and smaller dielectric constants for Oxygen and Air synthesized samples in comparison to the Argon synthesized one. Dielectric analyzes also revealed the presence of relaxation processes related to the hopping of charge carriers in grain and grain boundaries, which forms space charges that, consequently, results in an apparent giant dielectric response at room temperature.

Sumário

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract	v
Sumário	viii
Lista de Figuras	xvii
Lista de Tabelas	xx
1 Introdução	1
1.1 O Composto $TbMnO_3$	5
1.2 Objetivos	11
2 Materiais Magnéticos e Ferroelétricos	12
2.1 Materiais Magnéticos	12
2.1.1 Origem Atômica do Magnetismo	12
2.1.2 Ordenamento Magnético	13
2.1.3 Interações Magnéticas	14
2.2 Materiais Ferroelétricos	16
2.2.1 Polarização e Relaxação Elétrica	17
2.3 Acoplamento Magnetoelétrico	20
2.3.1 Como espirais magnéticas induzem Ferroeletricidade?	21

2.4	Ordem magnética espiral e ferroeletricidade em perovskitas do tipo $RMnO_3$ ($Tb(DY)MnO_3$)	25
3	Técnicas Experimentais	26
3.1	Moagem em Altas Energias	26
3.1.1	Velocidade de Moagem	28
3.1.2	Tempo de Moagem	28
3.1.3	Razão entre a Massa de Amostra e a Massa de Esferas (Massa Amostra : Massa Esferas)	28
3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	29
3.3	Difratometria de Raios X	31
3.4	Difração de Nêutrons	33
3.5	Refinamento Estrutural Rietveld	38
3.5.1	Parâmetros de Qualidade - Resíduos	39
3.6	Espectroscopia Fina de Absorção de Raios X - XAFS	42
3.6.1	Estrutura próxima à borda de absorção de raios X (XANES)	47
3.6.2	Estrutura fina de absorção de raios X estendido (EXAFS)	48
3.6.3	A equação de EXAFS	51
3.7	Espectroscopia de Impedância	55
4	Resultados e Discussões	57
4.1	Processamentos dos Pós Cerâmicos	57
4.2	Estudo de Densificação dos Corpos Cerâmicos	68
4.3	Sinterização dos Corpos Cerâmicos de $TbMnO_3$ em Função da Atmosfera de Tratamento Térmico	72
4.4	Caracterização Estrutural: Difração de Nêutrons e Raios X de Alta Resolução	74
4.4.1	Difração de Nêutrons de Alta Resolução	75
4.4.2	Difração de Raios X de Alta Resolução	91
4.5	Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAFS)	109
4.5.1	Estrutura Próxima à Borda de Absorção de Raios X - XANES	110
4.5.2	EXAFS	113
4.6	Caracterização Dielétrica	136

4.7 Caracterizações Magnéticas	144
Conclusões e Perspectivas Futuras	152
Referências Bibliográficas	159

Lista de Figuras

1.1	<i>O campo elétrico \mathbf{E}, o campo magnético \mathbf{H} e o estresse mecânico σ controlam a polarização \mathbf{P}, a magnetização \mathbf{M} e a deformação elástica ε, respectivamente. Nos materiais ferróicos, \mathbf{P}, \mathbf{M} e ε aparecem espontaneamente para produzir a ferroeletricidade, ferromagnetismo ou 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 \mathbf{M} pode controlar a polarização \mathbf{P} ou o campo elétrico \mathbf{E} pode controlar a magnetização \mathbf{M}, setas verdes. Figura retirada da referência [1].</i>	2
1.2	<i>Arranjo estrutural do composto $TbMnO_3$.</i>	6
1.3	<i>Comportamento da magnetização, calor específico e polarização elétrica em função da temperatura para monocristais de $TbMnO_3$, figura adaptada da referência [5].</i>	7
1.4	<i>a) Ordenamento Senoidal dos spins (fase paraelétrica). b) Estrutura cicloidal dos spins (fase ferroelétrica). Figura retirada da referência [9].</i>	7
1.5	<i>Interações de troca magnética para um ordenamento antiferromagnético do tipo A; J_1 Ferromagnética, J_2 Antiferromagnética, figura retirada da referência [11].</i>	8
1.6	<i>Diagrama de fase magnetoelétrico para monocristais de $TbMnO_3$, figura retirada da referência [12].</i>	9
1.7	<i>Comportamento da polarização em função da direção do campo elétrico e campo magnético aplicados, figura retirada da referência [12].</i>	10
2.1	<i>Arranjos antiferromagnéticos: (a) tipo A, (b) tipo G, (c) tipo C e (d) tipo E.</i>	14

2.2	<i>Esquema ilustrativo da interação de supertroca entre dois átomos de Mn^{2+} mediada por um íon O^{2-}, figura retirada da referência [15].</i>	15
2.3	<i>A presença da interação de Dzyaloshinskii-Moriya induz uma inclinação dos momentos magnéticos, resultando em uma magnetização resultante, figura adaptada da referência [16].</i>	16
2.4	<i>Rede de spins frustrados com interações ferromagnéticas entre primeiros vizinhos (NN) e antiferromagnéticas entre segundos vizinhos (NNN). (a) Ordenamento senoidal; (b) Ordenamento cicloidal. Figura adaptada da referência [22].</i>	23
2.5	<i>Efeito da interação antissimétrica de Dzyaloshinskii-Moriya, adaptado da referência [22].</i>	24
3.1	<i>Colisão esfera-pó-esfera durante o processo de moagem, adaptado da referência [23].</i>	27
3.2	<i>Sinais resultantes da interação de um feixe de elétrons com uma amostra qualquer, adaptado da referência [24].</i>	30
3.3	<i>Esquema ilustrativo da difração de Raios X em um cristal, adaptado da referência [25].</i>	31
3.4	<i>Esquema ilustrativo de um difratômetro de raios-X, adaptado da referência [26].</i>	32
3.5	<i>Arranjo experimental da linha de difração de nêutrons de alta resolução (E9) instalado no reator BERII do instituto Hahn-Meitner pertencente ao Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, adaptado da referência [30].</i>	35
3.6	<i>Amplitude de espalhamento de (a) raios X e (b) nêutrons para um átomo de Potássio, adaptado da referência [29].</i>	37
3.7	<i>Amplitude de espalhamento de raios X e nêutrons em função do peso atômico, adaptado da referência [29].</i>	37
3.8	<i>Arranjo experimental típico da técnica de XAFS, adaptado da referência [34].</i>	43

3.9	<i>Espectro de absorção de raios X. A absorção de raios X da amostra diminui com o aumento da energia da radiação incidente e, em determinados valores de energia, sobre aumentos abruptos de absorção a qual corresponde a energia característica da ligação de um elétron pertencente à um dado orbital de um átomo específico. (a) Esquema pictórico do fenômeno de absorção de raios X/emissão do fotoelétron pelo átomo absorvedor; (b) Salto de energia do elétron provocado pela absorção do raio X; (c) Espectro de absorção de raios X com as bandas de absorção K e $L_{1,2,3}$ de um determinado átomo. Figura adaptada da referência [34].</i>	44
3.10	<i>Relação entre as bordas de absorção e o estado quântico do elétron absorvedor, adaptado da referência [36].</i>	45
3.11	<i>Típico espectro de absorção de raios X, em função da energia do feixe de raios X incidente. Observa-se de forma aproximada, as regiões de XANES, EXAFS e a borda de absorção. Adaptado da referência [34].</i>	46
3.12	<i>Esquema ilustrativo de espalhamentos simples (1) e espalhamentos múltiplos (2 e 3), adaptado da referência [37].</i>	46
3.13	<i>Esquema ilustrativo da soma das ondas de saída e retroespalhadas no experimento de XAFS entre o átomo absorvedor A e os átomos espalhadores E_1 e E_2, adaptado da referência [36].</i>	49
3.14	<i>Sinal de EXAFS para a amostra de $TbMnO_3$ (temperatura ambiente) no espaço k, com as ponderações de k^1 e k^2.</i>	54
4.1	<i>Perfis de difração de raios X obtidos para os precursores de MnO_2 e Tb_4O_7. Apenas picos de difração referentes as fases principais dos pós precursores foram observadas.</i>	58
4.2	<i>Resultados de (a) difração de raios X, (b) e (c) microscopia eletrônica de varredura da amostra $Tb_4O_7 + MnO_2$, após moagem de altas energias de 12 h, sem tratamento térmico.</i>	59

4.3	<i>Resultados de (a) difração de raios X, (b) e (c) microscopia eletrônica de varredura do pó de $Tb_4O_7 + MnO_2$, após tratamento térmico a 1200 °C durante 1 h, em atmosfera livre. Todos os picos observados coincidem com aqueles presentes na ficha nº 72 – 0379, $TbMnO_3$, do banco de dados cristalográficos ICSD.</i>	61
4.4	<i>Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, em diferentes magnificações, dos pó de $TbMnO_3$, remoídos durante 15, 30, 60, 120, 300, 720, 1080, 1440 e 2880 minutos após tratamento térmico.</i>	64
4.5	<i>Tamanho médio de cristalito em função do tempo de remoagem, determinados a partir da equação de Scherrer [42] e dos dados da análise de difração de raios X, para os pó de $TbMnO_3$.</i>	66
4.6	<i>Perfil de difração do pó $TbMnO_3$ em função do tempo de moagem.</i>	67
4.7	<i>Expansão linear e taxa de expansão linear em função da temperatura para o $TbMnO_3$.</i>	69
4.8	<i>Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície da amostra de $TbMnO_3$, como sinterizada, à 1265 °C, por 10 h.</i>	69
4.9	<i>Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície da amostras de $TbMnO_3$, como sinterizada, à 1350 °C, por 10 h.</i>	70
4.10	<i>Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra de $TbMnO_3$ sinterizada à 1400 °C, por 5 h.</i>	71
4.11	<i>Perfil de difração obtido para a amostra de $TbMnO_3$ sinterizada à 1400 °C durante 5 horas.</i>	71
4.12	<i>Microscopia eletrônica de varredura das amostras de $TbMnO_3$ sinterizadas à 1400 °C, por 5 h, em diferentes atmosferas.</i>	73
4.13	<i>Refinamento estrutural Rietveld dos perfis de difração de nêutrons das amostras de $TbMnO_3$, dados adquiridos a 50 K.</i>	77
4.14	<i>Refinamento estrutural Rietveld dos perfis de difração de nêutrons no espaço d das amostras de $TbMnO_3$, dados adquiridos a 50 K.</i>	82

4.15	<i>Perfis de difração de nêutrons das amostras de TbMnO₃ sintetizadas em atmosfera de Argônio em função da temperatura. Difratogramas com contribuições estruturais e magnéticas (4, 20 e 30 K) e puramente estruturais (50 K).</i>	84
4.16	<i>Perfis de difração de nêutrons das amostras de TbMnO₃ sintetizadas em atmosfera de oxigênio em função da temperatura. Difratogramas com contribuições estruturais e magnéticas (4 e 15 K) e puramente estruturais (50 K).</i>	85
4.17	<i>Contribuição magnética dos perfis de difração da amostra TMO – A e TMO – O em função da temperatura. Dados obtidos a partir da diferença dos perfis de difração de nêutrons coletados a 4, 15, 20 e 30 K em relação aos dados coletados à 50 K (puramente estrutural).</i>	86
4.18	<i>Refinamento estrutural Rietveld do perfil de difração de nêutrons da amostras TMO – A adquirido a 30 K.</i>	87
4.19	<i>Estrutura magnética senoidal colinear incomensurável ($k = (0; 0, 280(5); 0)$) do tipo A_y dos íons de Mn com momento magnético por átomo de $\mu = 2, 5(0) \mu_B$, dados coletados a 30 K.</i>	87
4.20	<i>Refinamento estrutural Rietveld do perfil de difração de nêutrons da amostras TMO – A adquirido a 20 K.</i>	88
4.21	<i>Refinamento estrutural Rietveld do perfil de difração de nêutrons da amostras TMO – O adquirido a 15 K.</i>	88
4.22	<i>Estrutura magnética cicloidal não colinear comensurável do tipo $A_y G_z$ dos íons de Mn, obtida para os difratogramas das amostras de TMO – A (20 K) e TMO – O (15 K).</i>	89
4.23	<i>Representação da célula unitária do TbMnO₃ com identificação dos íons de Mn responsáveis pelas interações de supertroca J_{ij}.</i>	90
4.24	<i>Refinamento estrutural Rietveld do difratograma de raios X da amostra de TbMnO₃ sintetizada em atmosfera de argônio, dados coletados a 12 K.</i>	93
4.25	<i>Refinamento estrutural Rietveld do difratograma de raios X da amostra de TbMnO₃ sintetizada em atmosfera livre, dados coletados a 12 K.</i>	94

4.26	<i>Refinamento estrutural Rietveld do difratograma de raios X da amostra de TbMnO₃ sintetizada em atmosfera de oxigênio, dados coletados a 12 K.</i>	95
4.27	<i>Refinamento estrutural Rietveld do difratograma de raios X em função das distâncias interplanares (d) da amostra de TbMnO₃ sintetizada em atmosfera de oxigênio, dados coletados a 12 K.</i>	97
4.28	<i>Variação dos parâmetros de rede e volume da célula unitária das amostras de TbMnO₃ em função da atmosfera de tratamento térmico e temperatura utilizada para as análises de difração de nêutrons (símbolos abertos com linhas tracejadas) e difração de raios X (símbolos fechados com linhas contínuas). As linhas são apenas guias para os olhos, para facilitar a análise comparativa.</i>	99
4.29	<i>Variação da posição do íon de térbio das amostras de TbMnO₃ em função da atmosfera de tratamento térmico e temperatura utilizada para as análises de difração de nêutrons (símbolos abertos com linhas tracejadas) e difração de raios X (símbolos fechados com linhas contínuas). As linhas são apenas guias para os olhos, para facilitar a análise comparativa.</i>	100
4.30	<i>Variação da posição do íon de oxigênio do sítio 1 das amostras de TbMnO₃ em função da atmosfera de tratamento térmico e temperatura utilizada para as análises de difração de nêutrons (símbolos abertos com linhas tracejadas) e difração de raios X (símbolos fechados com linhas contínuas). As linhas são apenas guias para os olhos, para facilitar a análise comparativa.</i>	101
4.31	<i>Variação da posição do íon de oxigênio do sítio 2 das amostras de TbMnO₃ em função da atmosfera de tratamento térmico e temperatura utilizada para as análises de difração de nêutrons (símbolos abertos com linhas tracejadas) e difração de raios X (símbolos fechados com linhas contínuas). As linhas são apenas guias para os olhos, para facilitar a análise comparativa.</i>	102

4.32	<i>Variação do ângulo da ligação (incertezas da ordem de 10^{-2} graus) entre os átomo de oxigênio e os íons de manganês das amostras de $TbMnO_3$ em função da atmosfera de tratamento térmico e temperatura utilizada para as análises de difração de nêutrons (símbolos abertos com linhas tracejadas) e difração de raios X (símbolos fechados com linhas contínuas). As linhas são apenas guias para os olhos, para facilitar a análise comparativa. . . .</i>	103
4.33	<i>Espectros de absorção de raios X na região de XANES para os padrões de MnO, Mn_2O_3 e MnO_2 e as amostras de $TbMnO_3$ sintetizadas em atmosfera de (a) fluxo de argônio, (b) atmosfera livre e (c) fluxo de oxigênio.</i>	112
4.34	<i>Ajuste por combinação linear dos espectros de absorção de raios X dos padrões de manganês para a determinação do estado de valência dos íons de Mn da amostra de TMO – A, espectro XAFS da borda K do manganês adquirido a 12 K.</i>	112
4.35	<i>Espectro de absorção de raios X para a amostra de TMO – A à 12 K com enfoque na estrutura da região de XANES do espectro de absorção de raios X da borda K do manganês.</i>	113
4.36	<i>Região de EXAFS da borda K do íon de manganês para as amostras TMO – A, TMO – AL e TMO – O, dados coletados a 12 K.</i>	114
4.37	<i>Oscilações de EXAFS com poderização k^2 da borda K dos íons de manganês das amostras TMO – A, TMO – AL e TMO – O para a temperatura de 12 K.</i>	115
4.38	<i>Transformada de Fourier do sinal de EXAFS das amostras TMO – A, TMO – AL e TMO – O, dados coletados a 12 K.</i>	116
4.39	<i>Relação de intensidade entre os espectros de absorção de raios X para as amostras TMO – A e TMO – O.</i>	117
4.40	<i>Célula perovskita utilizada para definir a condição de contorno (janela de ajuste) para as análises de EXAFS.</i>	117
4.41	<i>Contribuição de cada caminho utilizado nos ajustes dos sinais de EXAFS à magnitude da transformada de Fourier.</i>	118

4.42	<i>Exemplos de ajustes de EXAFS obtidos para as amostras de TbMnO₃ sintetizadas em diferentes atmosferas, (a) fluxo de argônio, (b) atmosfera livre e (c) fluxo oxigênio. Dados de XAFS coletados para a borda K do manganês a 12 K.</i>	121
4.43	<i>Fator de qualidade R dos ajustes de EXAFS, em função da temperatura, para as amostras de TbMnO₃ sintetizadas em diferentes atmosferas.</i>	122
4.44	<i>Distância interatômica entre os íons de Mn e os íons de O obtidos a partir dos ajustes dos espectros de absorção de raios X (linhas descontínuas e símbolos abertos) e refinamentos Rietveld de difratogramas de raios X (linhas contínuas e símbolos fechados) em função da temperatura para as diferentes atmosferas de síntese.</i>	124
4.45	<i>Distância interatômica entre os íons de Mn e os íons de Tb obtidos a partir dos ajustes dos espectros de absorção de raios X (linhas descontínuas e símbolos abertos) e refinamentos Rietveld de difratogramas de raios X (linhas contínuas e símbolos fechados) em função da temperatura para as diferentes atmosferas de síntese.</i>	126
4.46	<i>Fator de Debye-Waller para os caminhos Mn – O e Mn – Tb obtidos a partir dos ajustes dos espectros de EXAFS da borda K dos íons de manganês.</i>	127
4.47	<i>Comportamento da permissividade dielétrica em função da temperatura e da frequência para a amostra de TbMnO₃ tratada em atmosfera de oxigênio.</i>	137
4.48	<i>Comportamento da tangente de perda da amostra de TbMnO₃ tratada em atmosfera de oxigênio.</i>	138
4.49	<i>Comportamento da permissividade dielétrica em função da temperatura e da frequência para a amostra de TbMnO₃ tratada em atmosfera livre.</i>	138
4.50	<i>Comportamento da tangente de perda da amostra de TbMnO₃ tratada em atmosfera livre.</i>	139
4.51	<i>Comportamento da permissividade dielétrica em função da temperatura e da frequência para a amostra de TbMnO₃ tratada em atmosfera de argônio.</i>	139
4.52	<i>Comportamento da tangente de perda da amostra de TbMnO₃ tratada em atmosfera de argônio.</i>	140

4.53	<i>Ajuste linear das relaxações dielétricas térmicamente ativadas observadas para as amostras de TbMnO₃.</i>	141
4.54	<i>Comportamento da perda dielétrica, tgδ, observada por Wang e colaboradores [13] para amostras de TbMnO₃ tal como sinterizadas e re-tratadas termicamente a 800 °C em atmosferas de nitrogênio, oxigênio, figura retirada da referência [13].</i>	143
4.55	<i>Susceptibilidade magnética DC, "Field Cooling-FC" e "Zero Field Cooling - ZFC", das amostras de TbMnO₃ em função da temperatura e da atmosfera de tratamento térmico.</i>	145
4.56	<i>Histerese magnética unipolar da amostra de TbMnO₃ tratada em atmosfera de argônio analisada em diferentes temperaturas.</i>	147
4.57	<i>Histerese magnética unipolar da amostra de TbMnO₃ tratada em atmosfera livre analisada em diferentes temperaturas.</i>	148
4.58	<i>Histerese magnética unipolar da amostra de TbMnO₃ tratada em atmosfera de oxigênio analisada em diferentes temperaturas.</i>	149
4.59	<i>Taxa de variação da magnetização (dM/dH) da amostra TMO – A em função do campo magnético aplicado, dados coletados a 4 K.</i>	150
4.60	<i>(a) Estrutura magnética dos íons de térbio no composto TbFeO₃ a campo nulo; (b)-(e) Evolução do arranjo dos momentos magnéticos de Tb, projetados sobre o plano ab, frente a um campo magnético aplicado ao longo dos eixos a e b. (f) e (g) Reversão dos momentos de Tb e reorientação dos momentos de Fe frente a um campo magnético aplicado ao longo do eixo a do TbFeO₃, figura retirada da referência [12].</i>	151

Lista de Tabelas

4.1	<i>Amostras/temperaturas em que foram realizadas as análises de difração de raios X e nêutrons.</i>	75
4.2	<i>Fatores de qualidade dos refinamentos estruturais Rietveld dos perfis de difração de nêutrons para as amostras de TbMnO₃ sintetizadas em atmosfera de argônio e oxigênio.</i>	78
4.3	<i>Resultados dos parâmetros estruturais obtidos para a estrutura de TbMnO₃, a partir dos refinamentos estruturais Rietveld dos perfis de difração de nêutrons.</i>	79
4.4	<i>Resultado para o refinamento estrutural Rietveld dos perfis de difração de nêutrons, em função da temperatura, dos parâmetros de ocupação dos átomos do compostos TbMnO₃ sintetizados em atmosfera de argônio e oxigênio. 80</i>	80
4.5	<i>χ^2, R_p, R_{wp} e R_e para os refinamentos estruturais Rietveld dos difratogramas de raios X em função da temperatura, para as amostras de TbMnO₃ processadas em fluxo de oxigênio, atmosfera livre e fluxo de argônio. . . .</i>	96
4.6	<i>Parâmetros de rede e ângulos de ligação obtidos a partir do refinamento estrutural Rietveld dos difratogramas de raios X da amostra de TbMnO₃ sinterizada em atmosfera de argônio.</i>	104
4.7	<i>Parâmetros de rede e ângulos de ligação obtidos a partir do refinamento estrutural Rietveld dos difratogramas de raios X da amostra de TbMnO₃ sinterizada em atmosfera livre.</i>	104
4.8	<i>Parâmetros de rede e ângulos de ligação obtidos a partir do refinamento estrutural Rietveld dos difratogramas de raios X da amostra de TbMnO₃ sinterizada em atmosfera de oxigênio.</i>	105

4.9	<i>Posições atômicas dos íons de térbio e oxigênio obtidos a partir do refinamento estrutural Rietveld dos difratogramas de raios X das amostras de TbMnO₃ sinterizadas em diferentes atmosferas.</i>	106
4.10	<i>Lista das amostras de TbMnO₃ e respectivas temperaturas nas quais foram realizadas as análises por difração de raios X de alta resolução e espectroscopia de absorção de raios X.</i>	109
4.11	<i>Distâncias interatômicas entre o íon absorvedor Mn e os primeiros vizinhos, O e Tb, da amostra de TbMnO₃ sintetizada em atmosfera de argônio, calculadas com o software "Atoms" a partir dos refinamentos estruturais Rietveld dos difratogramas de raios X.</i>	119
4.12	<i>Distâncias interatômicas entre o íon absorvedor Mn e os primeiros vizinhos, O e Tb, da amostra de TbMnO₃ sintetizada em atmosfera livre, calculadas com o software "Atoms" a partir dos refinamentos estruturais Rietveld dos difratogramas de raios X.</i>	119
4.13	<i>Distâncias interatômicas entre o íon absorvedor Mn e os primeiros vizinhos, O e Tb, da amostra de TbMnO₃ sintetizada em atmosfera de oxigênio, calculadas com o software "Atoms" a partir dos refinamentos estruturais Rietveld dos difratogramas de raios X.</i>	120
4.14	<i>Distâncias interatômicas entre os íons da amostra de TbMnO₃ sintetizada em atmosfera de argônio obtidas dos ajustes dos espectros de EXAFS.</i>	128
4.15	<i>Distâncias interatômicas entre os íons da amostra de TbMnO₃ sintetizada em atmosfera livre obtidas dos ajustes dos espectros de EXAFS.</i>	129
4.16	<i>Distâncias interatômicas entre os íons da amostra de TbMnO₃ sintetizada em atmosfera de oxigênio obtidas dos ajustes dos espectros de EXAFS.</i>	130
4.17	<i>Fator de Debye-Waller, σ^2, e variação de energia, ΔE, para a amostra de TbMnO₃ sintetizada em atmosfera de argônio obtidas dos ajustes dos espectros de EXAFS da borda K dos íons de manganês.</i>	131
4.18	<i>Fator de Debye-Waller, σ^2, e variação de energia, ΔE, para a amostra de TbMnO₃ sintetizada em atmosfera livre obtidas dos ajustes dos espectros de EXAFS da borda K dos íons de manganês.</i>	132

4.19	<i>Fator de Debye-Waller, σ^2, e variação de energia, ΔE, para a amostra de $TbMnO_3$ sintetizada em atmosfera de oxigênio obtidas dos ajustes dos espectros de EXAFS da borda K dos íons de manganês.</i>	133
4.20	<i>Parâmetros de ajuste energia de ativação, E_0, e frequência característica de relaxação, f_0, obtidos a partir do ajuste da equação de Arrhenius, $f = f_0 \text{Exp}(-E_0/K_b T)$, para as amostras de $TbMnO_3$.</i>	141
4.21	<i>Parâmetros dos ajustes com expressão de Curie-Weis.</i>	146

Capítulo 1

Introdução

Materiais elétricos e magnéticos atualmente estão presentes em praticamente toda a tecnologia cotidiana. O desenvolvimento de materiais e dispositivos que agreguem essas e outras propriedades em um mesmo dispositivo tem chamado grande atenção da sociedade como um todo. Neste contexto, os chamados materiais multiferroicos, materiais que agregam duas ou mais ordens ferroicas (elétrica, magnética e/ou elástica), têm impulsionado um grande ramo da ciência e tecnologia para o estudo e o desenvolvimento de materiais multifuncionais para a exploração das propriedades elétricas, magnéticas e/ou elásticas desses materiais e a interação entre elas [1], assim como para o entendimento da física que rege essas interações.

Entre as inúmeras aplicações tecnológicas em que materiais com ordenamento elétrico e magnético são aplicados, pode-se citar, como exemplo, a vasta quantidade de dados gerados cotidianamente e que são geralmente armazenados em materiais ferromagnéticos, os quais possuem magnetização espontânea, \mathbf{M} , que pode ser revertida com a aplicação de um campo magnético externo \mathbf{H} . A indústria de sensores conta com um forte ramo fundamentado nos materiais ferroelétricos, os quais apresentam uma polarização espontânea, \mathbf{P} , que pode ser reorientada com a aplicação de um campo elétrico externo, \mathbf{E} , o que leva também à sua aplicação no armazenamento de dados. Muitos ferroelétricos também são ferroelásticos, isto é, a mudança na sua polarização elétrica é acompanhada pela mudança na sua forma. Assim, estes materiais são utilizados para converter ondas sonoras em sinais elétricos nos dispositivos sonares e para converter sinais elétricos em movimento nos atuadores eletromecânicos. Estes materiais, que combinam mais de uma

propriedade ferroica em uma mesma fase, figura 1.1, são conhecidos como multiferroicos [1].

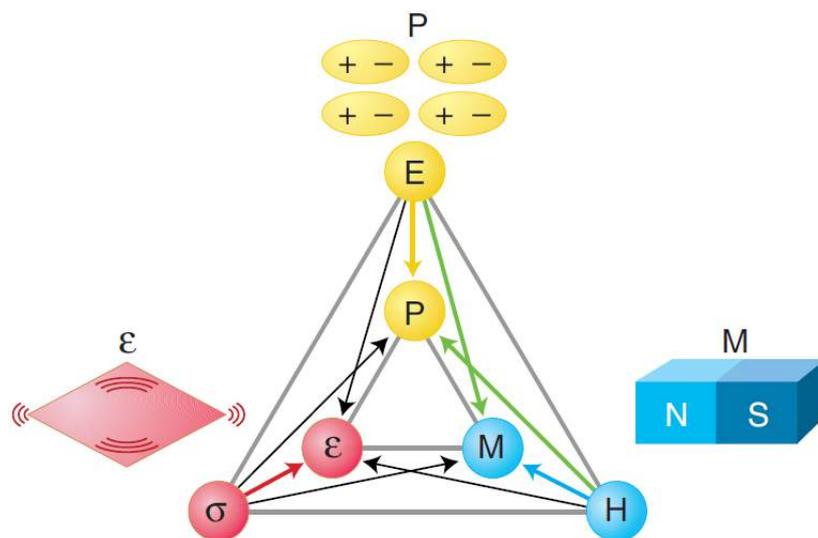


Figura 1.1: O campo elétrico \mathbf{E} , o campo magnético \mathbf{H} e o estresse mecânico σ controlam a polarização \mathbf{P} , a magnetização \mathbf{M} e a deformação elástica ε , respectivamente. Nos materiais ferróicos, \mathbf{P} , \mathbf{M} e ε aparecem espontaneamente para produzir a ferroeletricidade, ferromagnetismo ou 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 \mathbf{M} pode controlar a polarização \mathbf{P} ou o campo elétrico \mathbf{E} pode controlar a magnetização \mathbf{M} , setas verdes. Figura retirada da referência [1].

Os estudos das propriedades elétricas e magnéticas de materiais são alguns dos principais focos de pesquisa em Física da Matéria Condensada. Porém, desde as suas descobertas muitos problemas surgem ao entrar no grupo dos materiais multiferroicos magnetoelétricos, tanto no âmbito da Física Fundamental quanto no desenvolvimento de aplicações tecnológicas. Pode-se, então, destacar dentre esses que a coexistência dos ordenamentos elétrico e magnético na mesma fase é rara e um acoplamento eficiente entre as duas ordens em um sistema multiferroico, que é tão importante quanto a existência das duas ordens, é geralmente fraco. Uma vez que somente a coexistência das ordens não garante um acoplamento entre elas e é a base para explorar potenciais aplicações em dispositivos multifuncionais. Para compreender a coexistência dos ordenamentos magné-

tico, ferroelétrico e o acoplamento magnetoelétrico, é necessário entender os mecanismos promotores da ferroeletricidade e do magnetismo, mecanismos esses que determinam as propriedades e particularidades de cada material multiferroico.

A origem microscópica do magnetismo é basicamente a mesma em todos os materiais magnéticos, e se deve à presença de íons de metais de transição ou terras raras com orbitais d ou f parcialmente preenchidos, resultando em um momento magnético diferente de zero [2, 3]. A interação de troca entre os momentos magnéticos localizados dos diferentes íons resulta no ordenamento magnético macroscópico. O que se observa nos materiais ferroelétricos é completamente diferente. Existem diferentes origens microscópicas para o ordenamento ferroelétrico e, portanto, pode-se ter diferentes tipos de multiferróicos.

De forma geral, existem dois grupos de materiais multiferróicos. O primeiro grupo, denominado multiferróicos do tipo I, contém aqueles materiais em que a ferroeletricidade e o magnetismo têm diferentes fontes e aparecem de forma independente. Esses materiais normalmente são bons ferroelétricos e apresentam ordenamentos ferroelétrico e magnético a temperaturas bem superiores à temperatura ambiente ($BiFeO_3$, $T_N^1 \sim 640\text{ K}$, $T_C^2 \sim 1100\text{ K}$), porém apresentam um acoplamento fraco entre as duas ordens ferróicas. É possível separar os materiais multiferróicos do tipo I em diferentes subgrupos de acordo com o mecanismo responsável pela ferroeletricidade. Dentre eles, pode-se destacar:

- Perovskitas Multiferróicas: Os ferroelétricos mais conhecidos e com maior representação nas aplicações tecnológicas são as perovskitas, como o $BaTiO_3$ e $Pb(ZrTi)O_3$ (PZT). Existem muitos materiais magnéticos entre as perovskitas e muitos ferroelétricos. Porém não há praticamente nenhuma coexistência desses ordenamentos em um mesmo material. Enquanto é necessária a ocupação parcial de orbitais d ou f de um metal de transição ou terra-rara para se observar um ordenamento magnético, praticamente todas as perovskitas ferroelétricas contêm íons metal de transição com orbitais d vazios. A ferroeletricidade nesses materiais se deve ao des-

¹Temperatura de Néel (T_N): é a temperatura de transição entre os estados antiferromagnético (estado ordenado, com $T < T_N$) e paramagnético (estado desordenado, com $T > T_N$).

²Temperatura de Curie (T_C): é a temperatura de transição entre os estados ferroelétrico (estado ordenado, com $T < T_C$) e o paraelétrico (estado desordenado, com $T > T_C$).

locamento do íon metal de transição em relação ao centro de simetria, o que resulta em uma forte ligação covalente com um (ou três) oxigênio, utilizando seu orbital d vazio. A presença real de elétrons no orbital d de metais de transição magnéticos suprime esse deslocamento, isto é, não há ordenamento ferroelétrico nas perovskitas magnéticas. Desta forma, o preenchimento das camadas eletrônicas é fundamental para que ocorra tanto o ordenamento ferroelétrico quanto magnético. Em suma, as diferentes formas de preencher as camadas eletrônicas tornam os dois ordenamentos mutuamente excludentes [2, 3].

- Ferroeletricidade devido a "*Lone Pairs*": Pertencentes aos multiferroicos do tipo I podemos citar os compostos $BiFeO_3$, $BiMnO_3$ e $PbVO_3$. Nesses materiais os íons Bi^{3+} e Pb^{2+} são os principais responsáveis pelo ordenamento ferroelétrico. Nesses íons existem dois elétrons $6s$ que não participam da ligação química, são denominados "*lone pair*". A origem da ferroeletricidade nesses materiais pode ser explicada microscopicamente pelo ordenamento desses *lone pairs* em uma direção particular da célula unitária. Como os íons responsáveis pela ferroeletricidade e o magnetismo são diferentes, observa-se um fraco acoplamento entre as duas ordens.
- Ferroeletricidade devido a um ordenamento de cargas: Esse ordenamento é geralmente observado em metais de transição que apresentam íons com diferentes valências. Se, após o ordenamento de cargas, ambos os sítios e ligações não forem equivalentes, esse ordenamento de carga pode levar à ferroeletricidade, devido à quebra de simetria.
- Ferroeletricidade Geométrica: esse tipo de ordenamento ferroelétrico trata-se do observado em materiais como o $YMnO_3$. A ferroeletricidade no $YMnO_3$ não tem uma relação direta com o íon magnético Mn^{3+} , pois ela é causada pela inclinação do bloco MnO_5 . Essa inclinação ocorre para otimizar o empacotamento da rede e, como resultado, os íons de oxigênio sofrem uma movimentação em direção aos pequenos íons de Y .

O segundo grupo, multiferróicos do tipo II (multiferróicos magnéticos), surgiu recentemente como uma nova classe de materiais multiferróicos e tem despertado grande

interesse na comunidade científica pois trata-se de materiais em que a ferroeletricidade é causada por um ordenamento magnético e, como consequência, esses materiais apresentam um forte acoplamento entre os dois ordenamentos. Entretanto, a polarização apresentada por estes materiais ($10^{-2}\mu\text{C}/\text{cm}^2$) é normalmente muito menor que as observadas para materiais ferroelétricos clássicos [2] ($\text{BaTiO}_3 \sim 26\mu\text{C}/\text{cm}^2$, $\text{PbTiO}_3 \sim 57\mu\text{C}/\text{cm}^2$ [4]). Do ponto de vista do mecanismo que rege o comportamento multiferróico, é possível dividir o grupo de multiferróicos do tipo II em dois grupos: aqueles em que a ferroeletricidade é causada por um tipo particular de espiral magnética e aqueles em que a ferroeletricidade ocorre mesmo em estruturas magnéticas colineares. A maioria dos materiais multiferróicos do tipo II pertence ao grupo em que a ferroeletricidade se deve a um ordenamento magnético espiralado, em sua maior parte na forma de uma ciclóide. Este é o caso do TbMnO_3 , $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_6$ e MnWO_4 .

O material fonte de estudo deste trabalho é o composto TbMnO_3 (manganita de térbio) pertencente ao grupo de materiais multiferróicos do tipo II, o qual desenvolve sua ordem ferroelétrica devido a um ordenamento magnético espiralado na forma de uma ciclóide. A seguir apresentamos uma breve descrição desse composto.

1.1 O Composto TbMnO_3

O composto TbMnO_3 apresenta à temperatura ambiente uma estrutura perovskita distorcida, figura 1.2, com simetria ortorrômbica pertencente ao grupo espacial $Pbnm$ [5]. Sua estrutura apresenta um sítio de térbio (sítio $4c$ de Wyckoff), um sítio de manganês (sítio $4b$ de Wyckoff) e dois sítios de oxigênio (sítios $4c$ e $8d$ de Wyckoff) que juntos compõem a célula unitária.

O ordenamento ferroelétrico do TbMnO_3 foi descoberto por Kimura e colaboradores em 2003 [5], no qual atribuem o surgimento de uma polarização espontânea ao longo do eixo c de monocristais, à transições magnéticas observadas na mesma região de temperatura. Os resultados de calor específico e magnetização reportados em [5] demonstram a presença de três transições, ocorrendo em $T_N(\text{Mn}) = 41\text{ K}$, $T_C = 27\text{ K}$ e $T_N(\text{Tb}) = 7\text{ K}$, figura 1.3 (a). As propriedades magnéticas do TbMnO_3 foram reportadas pela primeira vez por Quezel e colaboradores em 1977 [6], trabalho no qual Quezel atribui a transição

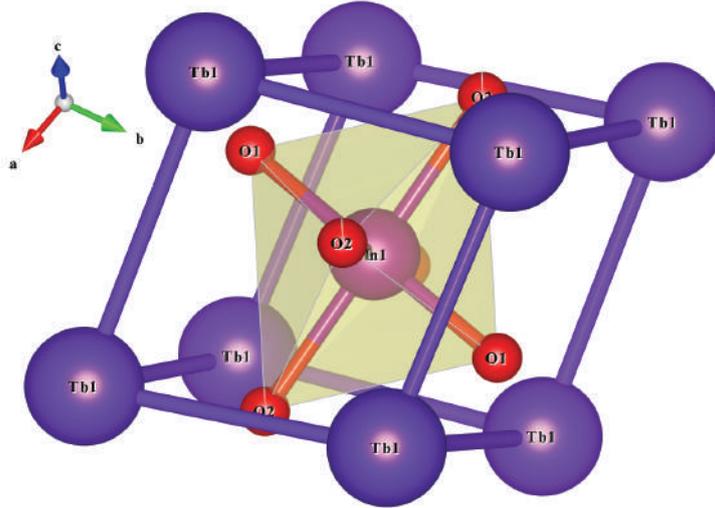


Figura 1.2: Arranjo estrutural do composto $TbMnO_3$.

observada à 41 K (7 K) ao ordenamento do momento magnético dos íons Mn^{3+} (Tb). Quezel e colaboradores, nesse primeiro momento, propuseram um ordenamento antiferromagnético (AFM) senoidal ao longo de todo ordenamento magnético dos íons de Mn , figura 1.4 a, com uma estrutura incomensurável entre $T_N(Mn)$ e T_C (vetor de propagação partindo de $k_y = 0,295$ em 41 K e decrescendo até $k_y = 0,28$ em 27 K) e comensurável abaixo de T_C . Entretanto, Kenzelmann e colaboradores, em um trabalho publicado em 2005 [7], propuseram que a estrutura magnética dos momentos dos íons de Mn , abaixo de T_C , temperatura de surgimento do ordenamento ferroelétrico, não seria uma estrutura AFM senoidal colinear e sim uma estrutura cicloidal modulada, figura 1.4 b. A principal diferença entre a fase AFM paraelétrica ($T > T_C$) e a fase AFM ferroelétrica ($T < T_C$) é a existência de componentes do momento magnético ao longo do eixo c na fase ferroelétrica. Ou seja, todos os momentos magnéticos de Mn são colineares e estão alinhados ao longo do eixo b na fase paraelétrica [8].

Os ordenamentos magnéticos observados no $TbMnO_3$ são o resultado da competição entre interações de supertroca AFM e interações de supertroca ferromagnéticas (FM) ao longo do plano ab , figura 1.5, mediadas pelos íons de O^{2-} . Essa configuração levaria a um ordenamento antiferromagnético do tipo A , similar ao apresentado pelas manganitas de La , Pr , Nd e Sm [10]. No entanto, o raio iônico do íon de Tb é relativamente menor que esses íons e, com isso, a distorção ortorrômbica é maior e, conseqüentemente, o ângulo

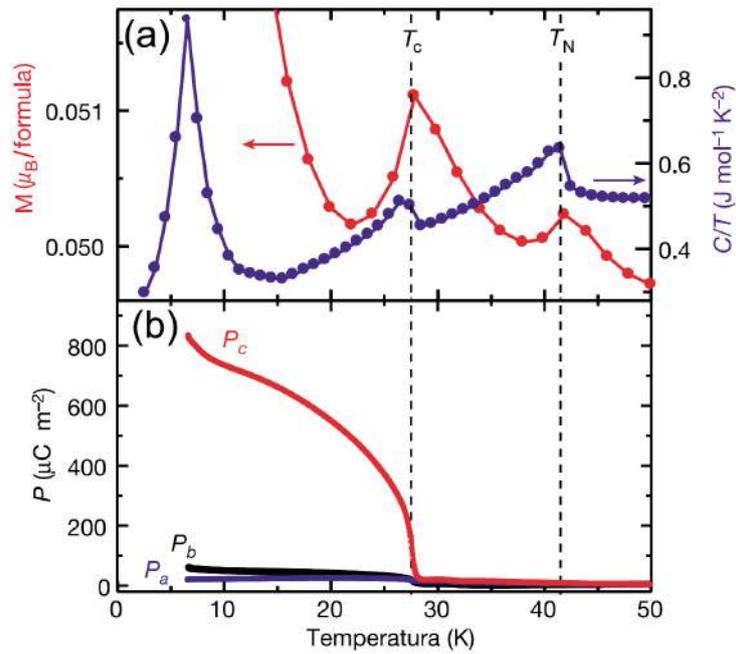


Figura 1.3: Comportamento da magnetização, calor específico e polarização elétrica em função da temperatura para monocristais de TbMnO_3 , figura adaptada da referência [5].

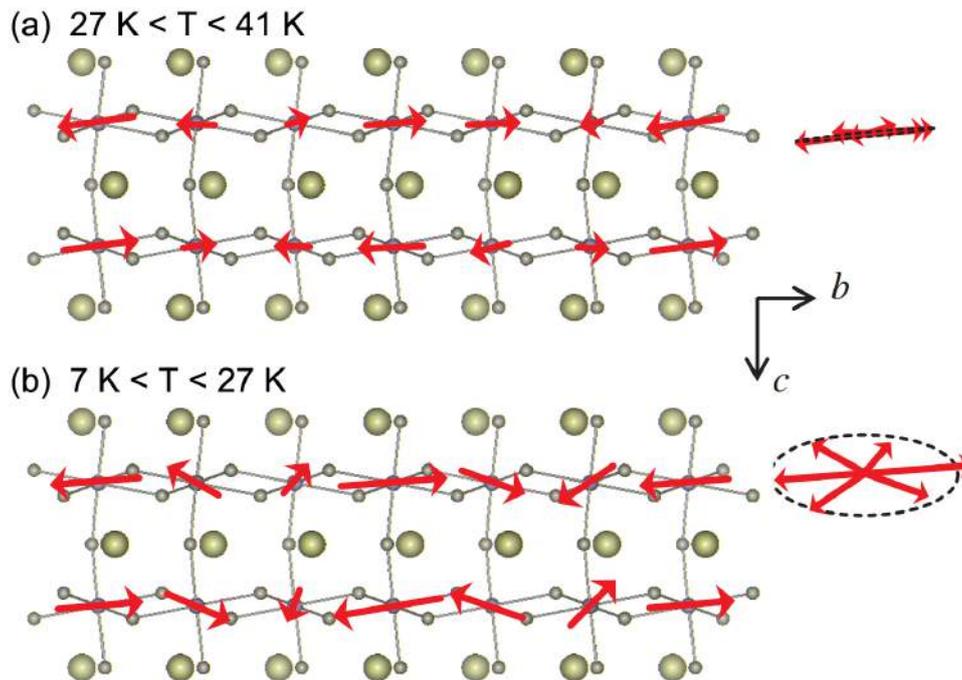


Figura 1.4: a) Ordenamento Senoidal dos spins (fase paraelétrica). b) Estrutura cicloidal dos spins (fase ferroelétrica). Figura retirada da referência [9].

de ligação $Mn - O - Mn$ também é maior. Dessa forma, a interação AFM aumenta e passa a competir com a interação FM. O resultado dessa competição entre as interações magnéticas é a frustração da rede que, conseqüentemente, conduz a um ordenamento de longo alcance na forma de uma estrutura magnética incomensurável.

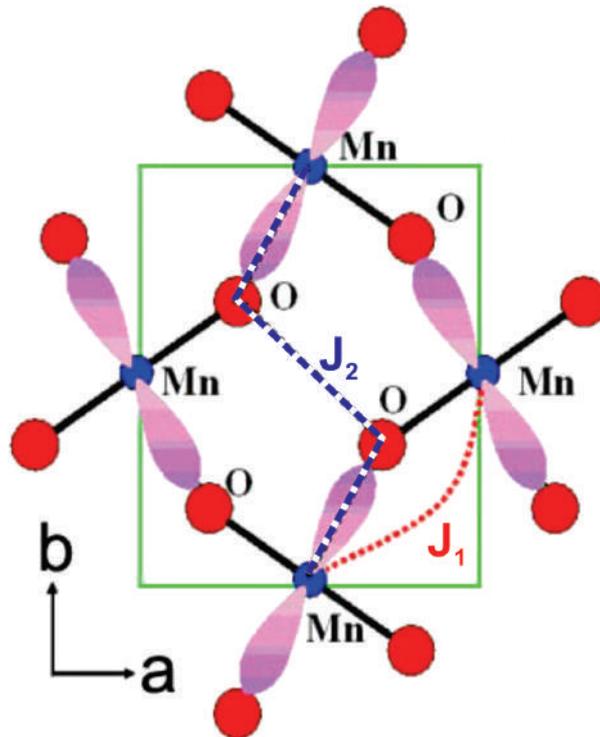


Figura 1.5: *Interações de troca magnética para um ordenamento antiferromagnético do tipo A; J_1 Ferromagnética, J_2 Antiferromagnética, figura retirada da referência [11].*

Um dos motivos responsáveis pelo grande interesse no estudo do composto $TbMnO_3$, apesar da baixa polarização espontânea apresentada ($P < 0,7\mu C/cm^2$, até três ordens de grandeza inferior a materiais ferroelétricos clássicos; $BaTiO_3 \sim 26\mu C/cm^2$, $PbTiO_3 \sim 57\mu C/cm^2$ [4]), trata-se do forte acoplamento apresentado pelas ordens elétrica e magnética. Como pode ser observado no diagrama de fases magnetoelétrico construído por Kimura e colaboradores [12], figura 1.6, com a redução da temperatura surge uma polarização espontânea ao longo do eixo c , figuras 1.7 g , h e i , e com a aplicação de um campo magnético suficientemente intenso, superior a $4 T$, a polarização ao longo do eixo c , P_c , é suprimida e uma polarização ao longo do eixo a , P_a , é desenvolvida, figura 1.3 b e h . Também se mostra possível a supressão da fase ferroelétrica por meio da aplicação de um campo magnético intenso, superior a $7 T$, ao longo do eixo c do monocristal [12].

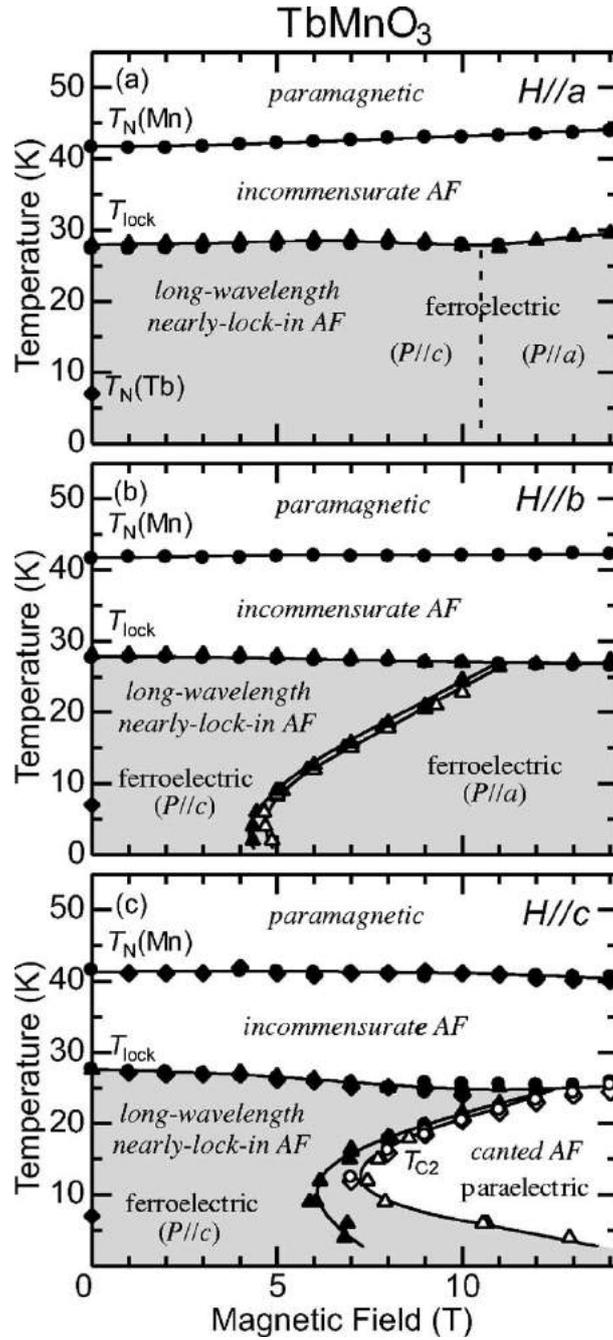


Figura 1.6: Diagrama de fase magnetoelétrico para monocristais de $TbMnO_3$, figura retirada da referência [12].

Poucos são os trabalhos encontrados na literatura que reportam as propriedades estruturais, elétricas e magnéticas de cerâmicas de $TbMnO_3$. As propriedades elétricas de perovskitas, e entre elas o $TbMnO_3$, apresentam forte dependência com relação à presença de vacâncias de oxigênio [13] e, como mencionado anteriormente, as interações de super-

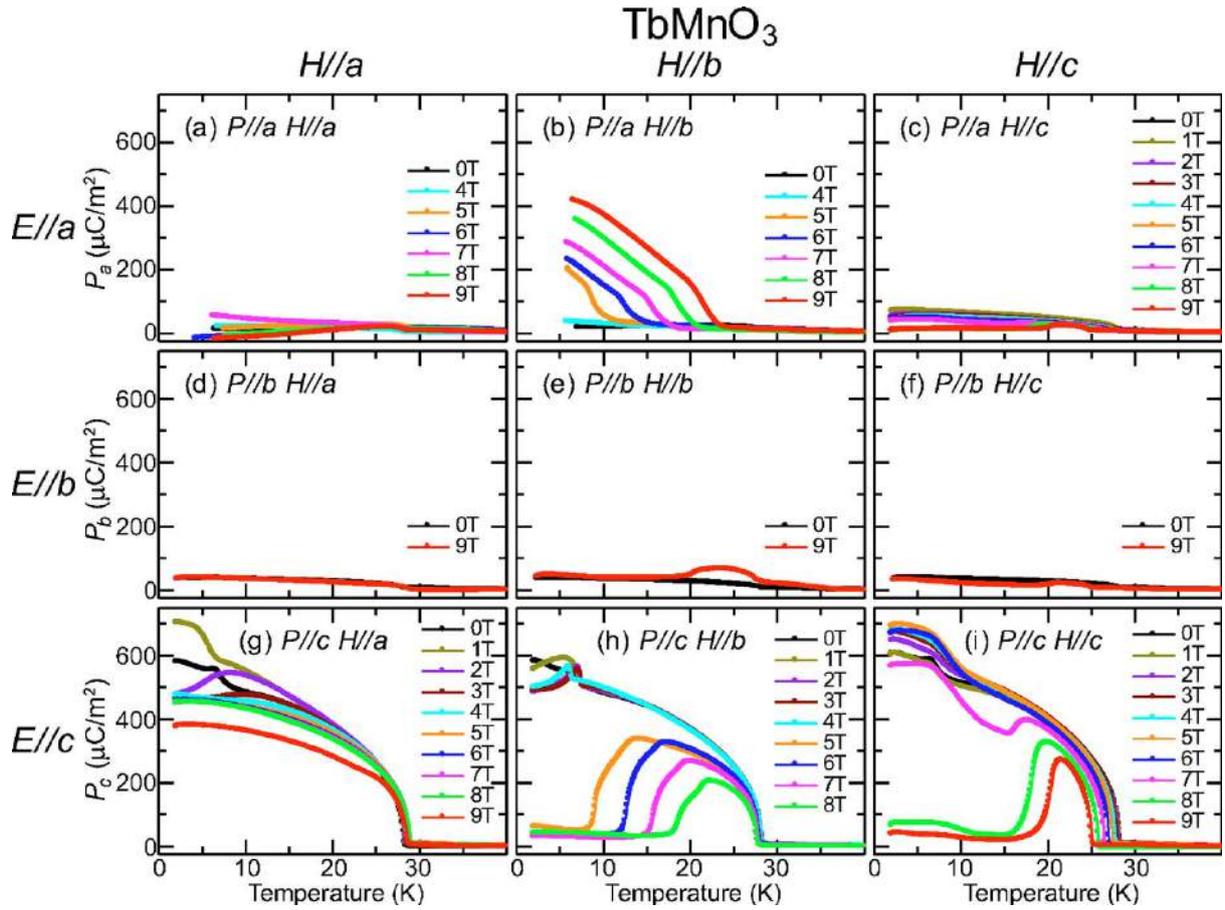


Figura 1.7: Comportamento da polarização em função da direção do campo elétrico e campo magnético aplicados, figura retirada da referência [12].

troca nessas estruturas é mediada por átomos de oxigênio e apresenta forte dependência com o ângulo da ligação $Mn - O - Mn$. Diante desses fatores, neste trabalho de tese de doutorado o principal objetivo é estudar as relações estrutura-propriedades em cerâmicas de $TbMnO_3$ e a influência da utilização de diferentes atmosferas de tratamento térmico, devido a possível geração de defeitos pontuais como vacâncias de oxigênio.

1.2 Objetivos

Como pôde ser constatado na breve introdução previamente apresentada, o composto $TbMnO_3$ trata-se de um sistema altamente correlacionado que apresenta forte acoplamento entre seu arranjo estrutural e seu ordenamento magnético. O ordenamento magnético do $TbMnO_3$, que também é responsável pela ordem ferroelétrica, se deve a competição entre interações magnéticas mediadas por íons de oxigênio. Nesse contexto propôs-se o estudo da influência da atmosfera de síntese no arranjo estrutural e, conseqüentemente, nas propriedades elétricas e magnéticas por meio do emprego de três diferentes atmosferas na síntese do composto $TbMnO_3$, que foi processado por moagem em altas energias. Sendo uma atmosfera oxidativa (fluxo de oxigênio), uma atmosfera redutora (fluxo de argônio) e uma atmosfera livre de controle/fluxo de gás (ao ar). Nossos objetivos podem ser então enumerados da seguinte forma:

- Processamento de pós/corpos cerâmicos monofásicos de $TbMnO_3$ por moagem em altas energias;
- Elucidação do arranjo estrutural das amostras de $TbMnO_3$ por meio das técnicas de difração de raios X e nêutrons de alta resolução, refinamento estrutural Rietveld e espectroscopia de absorção de raios X;
- Determinação da estrutura magnética dos materiais obtidos utilizando difração de nêutrons de alta resolução e refinamento estrutural Rietveld;
- Estudo da influência das atmosferas de síntese nas propriedades dielétricas das amostras de $TbMnO_3$;
- Determinação do comportamento magnético das amostras de $TbMnO_3$ em função da temperatura e da intensidade do campo magnético aplicado;
- Estabelecer a correlação entre as mudanças estruturais e as propriedades elétricas/magnéticas das amostras obtidas.

Capítulo 2

Materiais Magnéticos e Ferroelétricos

2.1 Materiais Magnéticos

Os materiais magnéticos são aqueles cujos átomos apresentam momento magnético resultante. Esses materiais apresentam transições de fase de uma temperatura mais elevada, para qual seus momentos magnéticos não apresentam alinhamento, para uma fase a mais baixa temperatura para a qual o ordenamento dos momentos magnéticos é observado. O alinhamento surge como resultado de interações de troca quânticas, para as quais a energia magnética associada pode favorecer um alinhamento paralelo, antiparalelo ou variações de um alinhamento antiparalelo.

2.1.1 Origem Atômica do Magnetismo

O momento magnético de um átomo livre na ausência de campos magnéticos externos consiste de duas contribuições. A primeira se deve ao movimento orbital dos elétrons circulando ao redor do núcleo, momento angular, e, adicionada a esta contribuição, cada elétron possui um momento angular intrínseco, o momento de spin. O elétron em movimento ao redor do núcleo pode ser considerado como uma corrente passando por um fio condutor que coincide com a órbita do elétron. O momento magnético do elétron devido ao seu momento angular depende do estado eletrônico em que esse se encontra, definido

pelos seus números quânticos. O momento angular do elétron é dado por [14]:

$$\mu_{orbital} = \mu_B \sqrt{l(l+1)}. \quad (2.1)$$

Sendo μ_B denominado de magneton de Bohr que, análogo a carga elétrica que é uma quantidade fundamental de carga elétrica, é uma unidade fundamental de momento magnético.

O spin, por sua vez, é caracterizado pelo seu número quântico de spin, s , que pode tomar dois valores, $s = \pm 1/2$. Assim, o momento magnético de spin associado ao momento magnético é dado por:

$$\mu_{spin} = \mu_B g_e \sqrt{s(s+1)}. \quad (2.2)$$

Sendo g_e , a constante denominada fator giromagnético. Essa constante possui valor aproximadamente igual a 2, para que o momento magnético intrínseco do elétron, ao longo do eixo z , seja aproximadamente $\pm \mu_B$.

Os momentos magnéticos orbitais e de spin são quantidade vetoriais e, consequentemente, o momento magnético total de um átomo será igual a soma vetorial dessas quantidades. Assim, tem-se duas possibilidades: Os momentos magnéticos de todos os elétrons estão dispostos de forma que todos se cancelam, de forma que o átomo como um todo não apresente momento magnético resultante. Ou o cancelamento é parcial e o átomo apresenta um momento magnético resultante, e por meio das forças de interação possibilitam um ordenamento magnético macroscópico do material [14].

2.1.2 Ordenamento Magnético

O ordenamento em um material ocorre devido a forças de interação entre os momentos magnéticos dos átomos. A interação entre spins vizinhos S_i e S_j é descrito pelo modelo de Heisenberg, com a Hamiltoniana dada por

$$\hat{\mathcal{H}} = - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (2.3)$$

O valor J_{ij} é denominado constante de troca e descreve a natureza da interação entre \mathbf{S}_i e \mathbf{S}_j . Se J_{ij} for positivo, o alinhamento paralelo de spins vizinhos é favorecido, e o sistema

adquire um ordenamento ferromagnético. Se J_{ij} for negativo, um alinhamento antiparalelo é favorecido, conduzindo a um ordenamento antiferromagnético do sistema. O ordenamento antiferromagnético pode existir em várias configurações, com o objetivo comum de as subredes de momentos se arranjamem de tal forma que se anulem mutuamente, e não apresentem qualquer magnetização resultante na ausência de campos magnéticos externos aplicados. Se as redes não são igualmente opostas, ou seja, uma magnetização resultante é observada, o sistema é denominado ferromagnético. Na figura 2.1 podem ser observadas as diferentes configurações de um ordenamento antiferromagnético.

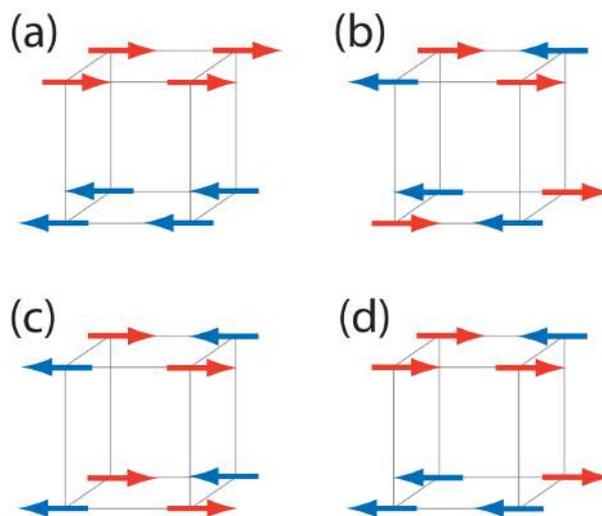


Figura 2.1: Arranjos antiferromagnéticos: (a) tipo A, (b) tipo G, (c) tipo C e (d) tipo E.

2.1.3 Interações Magnéticas

Interação de Supertroca

Os ordenamentos magnéticos de longo alcance ocorrem devido a interações de troca entre momentos magnéticos dos átomos. As interações de troca direta se referem aquelas entre átomos vizinhos, todavia se a interação ocorrer por intermédio de outro átomo vizinho ela é então denominada *interação de supertroca*, como no caso dos óxidos. Nesses materiais os íons de metais com carga positiva, os quais possuem momento magnético, se encontram muito longe uns dos outros para que forças de troca direta possam atuar. Dessa forma, as forças de troca atuam indiretamente por meio de átomos vizinhos. Se considerarmos, por exemplo, dois íons de Mn^{2+} , esses são trazidos de uma

grande distância para perto de um íon de O^{2-} , como ilustra a figura 2.2. Os momentos magnéticos dos íons de Mn estão, a princípio, desalinhados. Porém, quando um íon de Mn com spin "up" se aproxima de um íon de O^{2-} , que possui um elétron com spin "up" e outro com spin "down" resultando em um momento magnético nulo, a parte com spin "up" do íon de oxigênio se deslocará, figura 2.2, pois spins paralelos se repelem uns aos outros. Se outro íon de manganês se aproxima pelo lado oposto, de forma que o íon de O^{2-} fique entre os íons de manganês, este segundo íon de Mn será forçado a adquirir um configuração de spin "down", formando assim um alinhamento antiferromagnético. A intensidade do acoplamento antiparalelo entre íons metálicos depende do ângulo \widehat{AOB} (fig. 2.2) e é geralmente mais intensa quando este ângulo é igual a 180° ($M - O - M$ colinear) [15].

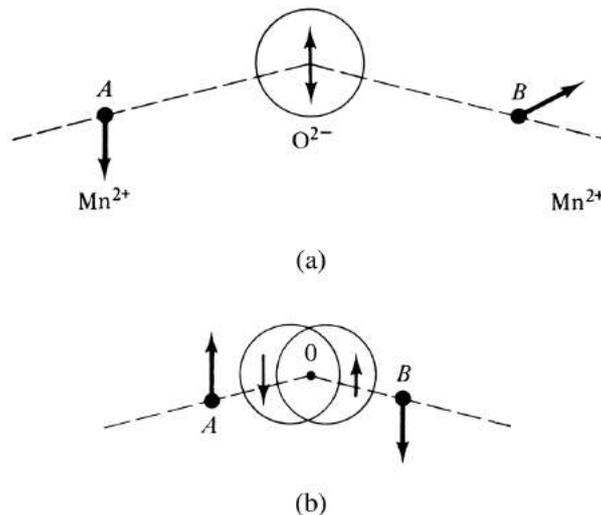


Figura 2.2: Esquema ilustrativo da interação de supertroca entre dois átomos de Mn^{2+} mediada por um íon O^{2-} , figura retirada da referência [15].

As interações de supertroca conduzem os arranjos de spins a diversas configurações na rede cristalina de forma que haja a mesma quantidade de spins "up" e "down", ou mesmo um alinhamento ferromagnético. O arranjo dos spins na rede depende de relações de simetria e da ocupação eletrônica dos orbitais atômicos.

Interação de Dzyaloshinskii-Moriya

A interação de Dzyaloshinskii-Moriya (DM) é um processo similar a interação de supertroca, porém neste caso o processo é intermediado mais por uma interação spin-órbita do que por um íon de oxigênio. Uma interação de troca ocorre entre os estados excitados de um íon magnético e o estado fundamental do íon vizinho. Para spins \mathbf{S}_i e \mathbf{S}_j , um novo termo é adicionado a Hamiltoniana de interação:

$$\hat{\mathcal{H}} = \mathbf{D} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \quad (2.4)$$

O vetor Dzyaloshinskii-Moriya, \mathbf{D} , é finito quando o campo magnético do cristal não possui centro de inversão entre \mathbf{S}_i e \mathbf{S}_j . A forma da interação DM é tal que para minimizar a energia, o ângulo entre os spins deve ser 90° , em um plano perpendicular a \mathbf{D} , e em uma orientação que garanta que a energia seja negativa. Na prática, esse alinhamento de 90° não ocorre devido à presença da energia de troca de Heisenberg, que geralmente é muito maior que a interação DM e favorece assim um alinhamento de 0° ou 180° . O resultado dessa competição é uma inclinação dos spins como ilustra a figura 2.3. A interação de DM favorece ordenamentos de spins não colineares, o que leva a importantes implicações às propriedades multiferróicas.

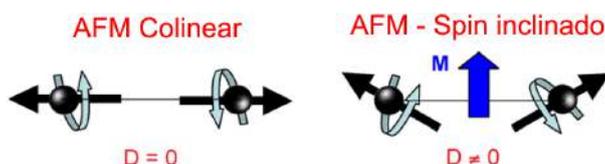


Figura 2.3: A presença da interação de Dzyaloshinskii-Moriya induz uma inclinação dos momentos magnéticos, resultando em uma magnetização resultante, figura adaptada da referência [16].

2.2 Materiais Ferroelétricos

Materiais ferroelétricos são aqueles que apresentam uma polarização espontânea reversível mediante a aplicação de um campo elétrico externo, em um determinado intervalo de temperatura[17]. A ferroeletricidade se faz presente em um material quando as cargas elétricas positivas e negativas da célula unitária não desfrutam do mesmo centro

de simetria. O fenômeno da ferroeletricidade foi descoberto em 1921 por Joseph Valasek ao estudar as propriedades dielétricas do sal de Rochelle [18]. Valasek relacionou as propriedades observadas para o sal de Rochelle com as propriedades ferromagnéticas do ferro. Esse observou uma histerese na curva de polarização em função do campo elétrico aplicado sobre a amostra e uma transição de fase ferro-paraelétrica em função da temperatura, denominada assim, em analogia aos materiais ferromagnéticos, de temperatura de Curie. Assim, a denominação do fenômeno da ferroeletricidade é cunhada em analogia ao ferromagnetismo [17].

2.2.1 Polarização e Relaxação Elétrica

A polarização elétrica se refere ao fenômeno de deslocamento relativo das cargas positivas e negativas de átomos e moléculas, à orientação de dipolos existentes no material na direção do campo ou a separação de portadores de carga nas interfaces de impurezas ou outros limites de defeitos, causados por um campo elétrico externo [19]. A polarização elétrica também pode ser pensada como uma redistribuição de cargas causada por um campo elétrico externo.

A polarização é definida como o número de momentos de dipolo induzidos por unidade de volume [19]:

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{p}_i, \quad (2.5)$$

sendo \vec{p}_i o i -ésimo momento de dipolo induzido e V o volume da região que está sendo polarizada. O momento de dipolo induzido está relacionado ao campo elétrico externo por meio da constante de proporcionalidade α , polarizabilidade, através da relação:

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}_i, \quad (2.6)$$

com \vec{E}_i representando o campo elétrico local na posição do átomo ou molécula. A polarização também pode ser relacionada ao campo elétrico externo por meio da expressão [19]:

$$\vec{P} = \chi \vec{E}, \quad (2.7)$$

sendo χ a susceptibilidade elétrica, a qual relaciona a facilidade com que o material é polarizado na presença de um campo elétrico externo, ou seja, o análogo da susceptibilidade

magnética. Essa constante, por sua vez, é associada a permissividade dielétrica por [19]:

$$\chi = \varepsilon - \varepsilon_0. \quad (2.8)$$

A permissividade dielétrica de um material, geralmente chamada de constante dielétrica, relaciona como um meio é afetado pela presença de um campo elétrico externo. A constante dielétrica depende fortemente da frequência do campo elétrico aplicado e da estrutura química do material.

A polarização depende dos mecanismos que originam o aparecimento de momentos de dipolo no material. Em um material dielétrico são três os principais mecanismos de polarização elétrica [19]:

- Polarização eletrônica: O campo elétrico causa a deformação ou translação da distribuição de cargas original, simétrica, das nuvens eletrônicas dos átomos ou moléculas;
- Polarização atômica ou iônica: O campo elétrico provoca o deslocamento entre si de átomos ou íons em uma molécula poliatômica. Este fato trata-se essencialmente da distorção dos modos normais de vibração da rede, e por isso as vezes é denominada de polarização vibracional;
- Polarização orientacional: Ocorre somente quando o material consiste de moléculas ou partículas com momento de dipolo permanente. O campo elétrico causa a reorientação dos dipolos na direção do campo elétrico aplicado.

As polarizações eletrônicas e atômicas ocorrem, majoritariamente, devido a distorções elásticas das nuvens eletrônicas e a vibrações de átomo e moléculas. Suas interações são fenômenos intramoleculares e as forças de restauração contrárias ao deslocamentos são pouco dependentes da temperatura. Entretanto, a polarização orientacional é um processo de rotação de moléculas, assim, este encontra resistência não apenas na agitação térmica, mas também na resistência inercial das moléculas vizinhas, dando origem a fricção mecânica. A rotação de um dipolo em um material pode ser imaginada como a rotação de um corpo em um fluido viscoso. Quando há uma força externa aplicada, campo elétrico, o momento de dipolo tende a mudar sua posição de equilíbrio e, quando a

força é removida, ele relaxa e volta para sua posição de origem. Esse processo é chamado de relaxação [18, 19].

Para altos valores de campo elétrico, ou quando há condutividade elétrica no material, ocorre a polarização devido à migração de portadores de carga. Essa é denominada de polarização espacial de cargas e pode ser dividida em interfacial e devido ao salto ("*hopping*") de portadores de carga. A contribuição interfacial resulta da separação de cargas móveis positivas e negativas devido a um campo elétrico aplicado nas interfaces do material. Enquanto que a contribuição devido ao "*hopping*" acontece quando portadores de carga localizados saltam de um sítio para outro sítio vizinho, superando uma barreira de potencial. Essa transição de cargas gera um momento de dipolo e consequentemente, uma polarização [19].

Dessa forma, a polarização total de um material pode ser descrita por quatro componentes:

$$\vec{P} = \vec{P}_E + \vec{P}_I + \vec{P}_O + \vec{P}_D \quad (2.9)$$

sendo \vec{P}_E , \vec{P}_I , \vec{P}_O e \vec{P}_D as polarizações eletrônica, atômica, orientacional e de cargas espaciais, respectivamente.

Quando meios dielétricos são submetidos a campos elétricos variáveis no tempo, a constante dielétrica se torna uma grandeza complexa, dada por [19]:

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (2.10)$$

Sendo ε' a permissividade dielétrica relativa e ε'' o fator de perda, relacionado com a dissipação de energia que ocorre durante o processo de reorientação dos dipolos. Usualmente, a perda dielétrica é expressa por meio do parâmetro conhecido como tangente de perda, expresso por [19]:

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2.11)$$

sendo δ o ângulo de perda.

Os processos de polarização e despolarização eletrônica e atômica ocorrem em tempos muito curtos, $< 10^{-12}$ s [19]. Enquanto que processos de polarização e despolarização orientacional, de "*hopping*" e de cargas espaciais são mais longos e dependem do meio dielétrico [18, 19]. Esses processos são denominados de processos de relaxação, uma vez

que envolve tempos de relaxação, que é o tempo necessário para as forças restauradoras levem o sistema à sua posição original.

2.3 Acoplamento Magnetoelétrico

O efeito magnetoelétrico em sua definição mais geral, denomina o acoplamento entre o campo elétrico e o campo magnético em um meio material [20]. O efeito magnetoelétrico em monocristais é tradicionalmente descrita pela teoria de Landau escrevendo a energia livre F dos sistema em termos de um campo magnético aplicado H e um campo elétrico E [21]

$$\begin{aligned}
 F(\vec{E}, \vec{H}) = & -F_0 - P_i^S E_i - M_i^S H_i \\
 & - \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i H_j \\
 & - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k - \dots
 \end{aligned} \tag{2.12}$$

diferenciando a expressão 2.12, esta nos conduz a polarização

$$P_i(\vec{E}, \vec{H}) = - \frac{\partial F}{\partial E_i} \tag{2.13}$$

$$\begin{aligned}
 = & P_i^S + \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j \\
 & + \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j H_k + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j - \dots
 \end{aligned} \tag{2.14}$$

e a magnetização

$$M_i(\vec{E}, \vec{H}) = - \frac{\partial F}{\partial H_i} \tag{2.15}$$

$$\begin{aligned}
 = & M_i^S + \mu_0 \mu_{ij} H_j + \alpha_{ij} E_i \\
 & + \beta_{ijk} E_i H_j + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} E_j E_k - \dots
 \end{aligned} \tag{2.16}$$

Sendo \vec{P}^S e \vec{M}^S a polarização e a magnetização espontâneas, ϵ e μ as susceptibilidades elétrica e magnética. O tensor α corresponde a indução da polarização por um campo magnético ou uma magnetização por um campo elétrico, esse é o coeficiente

do acoplamento magnetoelétrico linear. Os tensores β e γ representam o coeficiente de acoplamento magnetoelétrico quadrático [20]. O efeito magnetoelétrico pode ser estabelecido na forma de $P_i(H_j)$ ou $M_i(E_j)$, para isto basta diferenciarmos a expressão 2.12 em relação a E_i e então tomar $E_i = 0$. Para obter

$$P_i = \alpha_{ij}H_j + \frac{1}{2}\beta_{ijk}H_jH_k + \dots \quad (2.17)$$

Ou então diferenciar a equação 2.12 em relação a H_i e então tomar $H_i = 0$, obtendo:

$$\mu_0 M_i = \alpha_{ij}E_j + \frac{1}{2}\gamma_{ijk}E_jE_k + \dots \quad (2.18)$$

Estas são as equações básicas que regem o comportamento magnetoelétrico linear e quadrático. Nelas encontramos todos os coeficientes magnetoelétricos e a menos de uma constante, a polarização depende somente do campo magnético e, do mesmo modo, a magnetização depende somente do campo elétrico.

2.3.1 Como espirais magnéticas induzem Ferroeletricidade?

O acoplamento entre a polarização e a magnetização é governada pelas simetrias destes dois parâmetros de ordem, que se comportam de formas bem diferentes. A polarização \mathbf{P} e o campo elétrico \mathbf{E} mudam de sinal frente a uma inversão de todas as coordenadas, $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$, porém se mantêm invariantes frente a inversões temporais, $\mathbf{t} \rightarrow -\mathbf{t}$. A magnetização \mathbf{M} e o campo magnético \mathbf{H} , por sua vez, se transformam de forma exatamente oposta a polarização e ao campo elétrico: inversões espaciais não provocam inversão de sinal da magnetização enquanto que inversões temporais provocam a mudança de sinal da magnetização. Devido à diferença nas propriedades de transformações, o acoplamento linear entre (\mathbf{P}, \mathbf{E}) e (\mathbf{M}, \mathbf{H}) descrito pelas equações de Maxwell somente é possível quando estes vetores variam ambos no espaço e no tempo.

O acoplamento entre \mathbf{P} e \mathbf{M} estáticos podem somente ser não lineares. Acoplamentos não lineares resultam da interação de carga, spin, orbital e graus de liberdade da rede. O acoplamento está sempre presente em sólidos, apesar de ser geralmente fraco. Se o acoplamento é capaz de induzir polarização em um estado magnético ordenado, depende crucialmente da sua forma. Um pequeno ganho de energia proporcional a $-P^2M^2$ não

induz ferroeletricidade, pois é compensado por um custo de energia de distorção polar da rede proporcional a $+P^2$. Se o ordenamento magnético for inhomogêneo (isto é, \mathbf{M} varia ao longo do cristal), simetrias também permitem o acoplamento de terceira ordem de $PM\partial M$. Sendo linear em P , interações fracas arbitrárias deste tipo dão origem a polarizações elétricas, assim como quando ordenamentos magnéticos específicos surgem no material.

A periodicidade de estados magnéticos em sistemas frustrados depende da intensidade das interações em competição e é frequentemente incomensurável em relação ao período de repetição da rede cristalina. Por exemplo, uma rede de spins com uma interação ferromagnética $J < 0$ entre spins de primeiros vizinhos, apresenta um estado fundamental com todos os spins paralelos, figura 2.4 a. Uma interação antiferromagnética entre segundos vizinhos $J' > 0$ frustra esta primeira e quando suficientemente forte, estabiliza um estado magnético cicloidal, figura 2.4 b, na forma [22]:

$$\mathbf{S}_n = S [\mathbf{e}_1 \cos(Qx_n) + \mathbf{e}_2 \sin(Qx_n)] \quad (2.19)$$

onde \mathbf{e}_1 e \mathbf{e}_2 são dois vetores unitários ortogonais e o vetor de onda \mathbf{Q} é dado por

$$\cos(Q/2) = -J'/(4J) \quad (2.20)$$

Assim como qualquer outra ordem magnética, a espiral/ciclóide magnética provoca quebra espontânea de simetria temporal. Além dessa, ela provoca a quebra de simetria espacial, pois a mudança de todos os sinais de coordenadas provoca a inversão da direção de rotação da espiral de spins. Desta forma, a simetria do ordenamento cicloidal de spins permite a presença da polarização elétrica, que tem seu sinal determinado pela direção de rotação dos spins. Em contraste, uma ordem senoidal de spins, $\mathbf{Q}_n = \mathbf{S} \cos(Qx_n)$, não é capaz de induzir ferroeletricidade, uma vez que esta ordem é invariante frente a inversões espaciais, $x_n \rightarrow -x_n$. Uma vez que anisotropias magnéticas estão inevitavelmente presentes em materiais reais, o ordenamento senoidal geralmente aparece em temperaturas mais elevadas que a ordem cicloidal, o que explica o fato de em materiais magnéticos frustrados a temperatura de transição ferroelétrica ser tipicamente menor que a temperatura da primeira transição magnética.

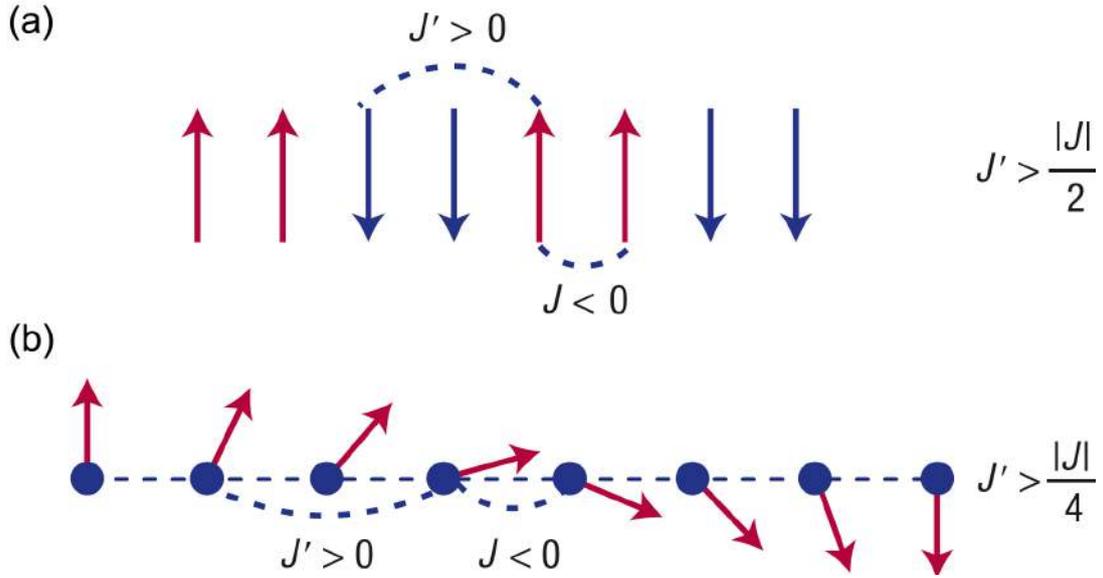


Figura 2.4: Rede de spins frustrados com interações ferromagnéticas entre primeiros vizinhos (NN) e antiferromagnéticas entre segundos vizinhos (NNN). (a) Ordenamento senoidal; (b) Ordenamento cicloidal. Figura adaptada da referência [22].

Estados espiralados são caracterizados por dois vetores: o vetor de onda \mathbf{Q} e o eixo \mathbf{e}_1 em torno do qual os spins rotacionam. No exemplo considerado acima, figura 2.4, \mathbf{Q} é paralelo a direção da rede, e o eixo de rotação dos spins $\mathbf{e}_3 = \mathbf{e}_1 \times \mathbf{e}_2$. O momento de dipolo elétrico induzido é ortogonal a \mathbf{Q} e \mathbf{e}_3 , e é dado por [22]:

$$\mathbf{P} \parallel \mathbf{e}_3 \times \mathbf{Q} \quad (2.21)$$

Um mecanismo plausível responsável pela indução da ferroeletricidade em espirais magnéticas envolve a interação antissimétrica de Dzyaloshinskii-Moriya (DM). Esta interação é uma correção relativística à interação usual de supertroca e sua intensidade é proporcional a constante de acoplamento spin-órbita. A interação (DM) favorece ordenamentos não colineares de spin. Por exemplo, esta dá origem ao ferromagnetismo fraco em camadas antiferromagnéticas de La_2CuO_4 , esta também transforma o estado Néel colinear do $BiFeO_3$ ferroelétrico em uma espiral magnética. Ferroeletricidade induzida por uma ordem magnética espiral trata-se do efeito inverso, resultante de uma relaxação da rede em um estado magnético ordenado. A interação de troca entre spins de íons de metais de transição é geralmente intermediada por ligantes, por exemplo íons de oxigênio, formando ligações entre pares de metais de transição. O vetor Dzyaloshinskii $\mathbf{D}_{n,n+1}$ é

proporcional a $\mathbf{x} \times \mathbf{r}_{n,n+1}$, onde $\mathbf{r}_{n,n+1}$ é um vetor unitário ao longo da linha que liga os íons magnéticos n e $n + 1$, e \mathbf{x} é o deslocamento dos íons de oxigênio para fora desta linha, figura 2.5. Assim, a energia da interação DM aumenta com \mathbf{x} , descrevendo o grau de quebra de simetria de inversão no sítio de oxigênio. Uma vez que no estado espiral o produto vetorial $\mathbf{S}_n \times \mathbf{S}_{n+1}$ possui o mesmo sinal para todos os pares de spins dos primeiros vizinhos, a interação DM empurra os íons negativos de oxigênio em uma direção perpendicular a rede de spins formada pelos íons magnéticos positivos, assim induzindo uma polarização elétrica perpendicular a rede [22], figura 2.5.

Efeitos da interação de Dzyaloshinskii-Moriya

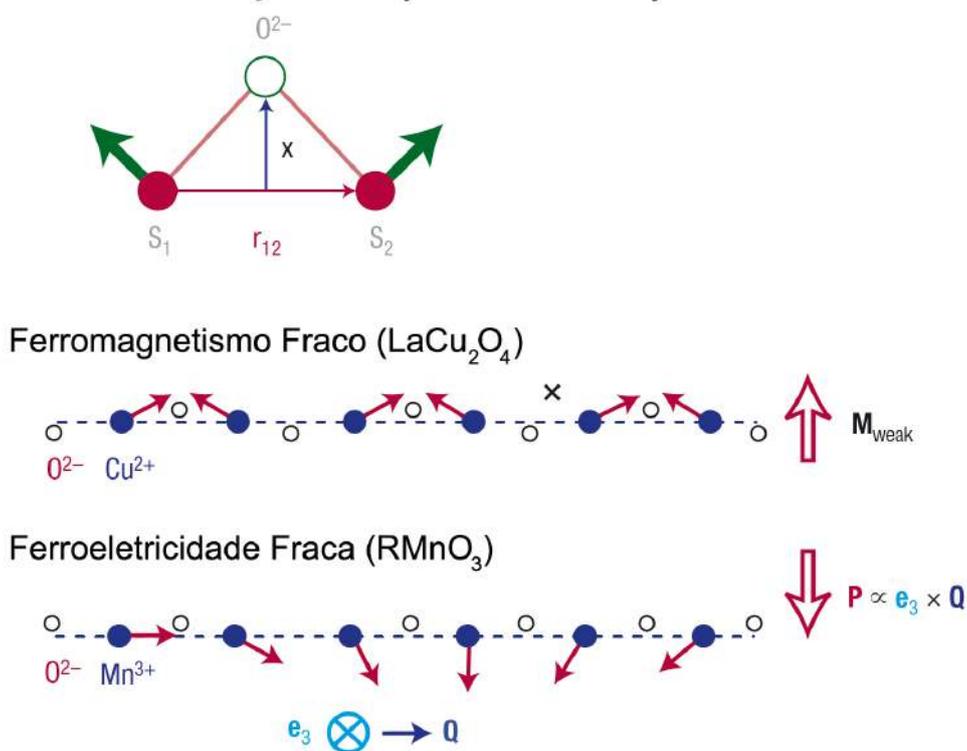


Figura 2.5: Efeito da interação antissimétrica de Dzyaloshinskii-Moriya, adaptado da referência [22].

2.4 Ordem magnética espiral e ferroeletricidade em perovskitas do tipo $RMnO_3$ ($Tb(DY)MnO_3$)

Aqui apresentamos as considerações que explicam a interação entre os fenômenos elétricos e magnéticos observados no $Tb(Dy)MnO_3$. Devido ao ordenamento orbital dos íons Mn^{3+} em perovskitas $RMnO_3$ ortorrômbicas, a troca entre spins vizinhos é ferromagnética (FM) no plano $a - b$ e antiferromagnética (AFM) ao longo do eixo c . Consistentemente, spins em cada plano $a - b$ do $LaMnO_3$ ordenam ferromagneticamente e a direção de magnetização se alterna ao longo do eixo c . A substituição do La por íons menores tais como Tb ou Dy aumentam a distorção estrutural, induzindo trocas AFM entre segundos vizinhos. Isto frustra a ordem FM dos spins nos planos $a - b$, e abaixo de $\sim 41 K$, $Tb(Dy)MnO_3$ apresentam um ordenamento magnético incomensurável com uma modulação colinear senoidal ao longo do eixo b , a qual é paraelétrica. Entretanto, conforme a temperatura é reduzida a magnetização aumenta em magnitude até que, em $27 K$, um estado cicloidal de spins torna-se energeticamente favorável, e induz um estado ferroelétrico. O vetor de onda \mathbf{Q} é paralelo ao eixo b , e os spins rotacionam em torno do eixo a , o que de acordo com a equação 2.21 induz uma polarização \mathbf{P} paralela ao eixo c , em acordo com resultados experimentais.

A orientação do vetor de polarização \mathbf{P} pode ser alterada com a aplicação de campos magnéticos. Em campos nulos ou fracos, os spins rotacionam no plano fácil. Sob campos intensos, os spins preferem rotacionar ao redor de \mathbf{H} , o qual pode forçar o eixo de rotação dos spins a girar e induzir uma reorientação concomitante de \mathbf{P} . Tal rotação de 90° da polarização é de fato observada para os compostos $Tb(Dy)MnO_3$ em torno de $\sim 5 T$ [12].

Capítulo 3

Técnicas Experimentais

3.1 Moagem em Altas Energias

A moagem em altas energias trata-se de uma técnica de processamento que permite a produção de materiais homogêneos a partir da mistura de pós precursores. O desenvolvimento desta técnica teve início por volta de 1966 no laboratório da "International Nickel Company". Técnica essa resultante de uma longa investigação para produção de super-ligas baseadas em níquel [23].

A técnica de moagem em altas energias consiste basicamente no processamento de materiais no estado sólido sob a forma de pós, os quais são reunidos dentro de um vaso de moagem de alta dureza com esferas também de alta dureza. Uma vez os pós dentro do vaso de moagem juntamente com as esferas, este é posto em movimento altamente energético por meio da vibração ou rotação do vaso de moagem.

Durante o processo de moagem, as partículas dos pós são repetidamente laminadas, soldadas a frio, quebradas, laminadas e ressoldadas. Toda vez que duas esferas colidem, uma certa quantidade de pó é pressionada pelo choque, figura 3.1. A força do impacto deforma as partículas do pó plasticamente, fraturando-as. As novas superfícies resultantes da colisão permitem às partículas soldarem-se, e assim aumentar o seu tamanho. Uma vez que nos primeiros estágios do processo de moagem as partículas ainda estão frágeis, estas têm a tendência de se reunirem e formarem aglomerados. Uma ampla distribuição de tamanho de partículas é desenvolvida e neste estágio o composto adquire uma morfologia de várias camadas constituídas de várias combinações dos constituintes iniciais. Com

a contínua deformação das partículas, essas tornam-se mais rígidas e sofrem fraturas devido ao mecanismo de fadiga ou pela fragmentação de lâminas frágeis. Os fragmentos resultantes desse processo tendem a diminuir de tamanho na ausência de fortes forças de aglomeração. Neste estágio, a tendência a fraturas predomina sobre a soldagem a frio. Devido ao constante impacto das esferas, a estrutura das partículas é continuamente refinada, porém, o tamanho das partículas atinge um tamanho limite.

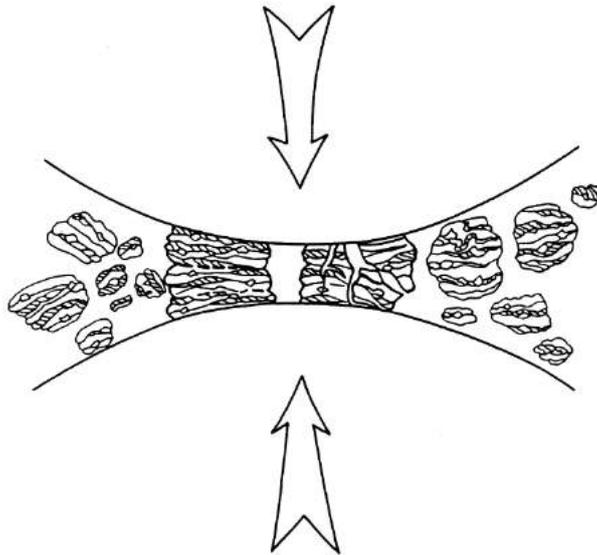


Figura 3.1: *Colisão esfera-pó-esfera durante o processo de moagem, adaptado da referência [23].*

Após moído por um certo período de tempo, um estágio estacionário é atingido quando um balanço é atingido entre a taxa de soldagem, a qual tende a aumentar o tamanho das partículas, e a taxa de fratura, a qual tende a diminuir o tamanho das partículas. As pequenas partículas são capazes de resistir a deformação sem sofrer fratura, e assim tendem a se unir em grandes aglomerados, desta forma, ambos, pequenas partículas e aglomerados, tendem a conduzir o pó a um tamanho intermediário de partícula. Neste estágio, o pó encontra-se homogêneo (cada partícula possui todos os componentes iniciais na proporção em que foram misturados) e as partículas já atingiram seu limite de dureza devido ao acúmulo de energia [23].

Várias são as variáveis que regem a evolução do processo de moagem em altas energias, assim, a seguir, trataremos brevemente de algumas dessas variáveis.

3.1.1 Velocidade de Moagem

Quanto mais rápido girar o vaso de moagem maior será a energia transferida aos pós precursores. Porém, existem certas limitações à velocidade máxima que pode ser empregada na moagem. Uma destas limitações está no fato de que com o aumento da velocidade de moagem há também um aumento da temperatura. Em alguns casos esse aumento de temperatura pode ser útil, pois é possível promover um aumento na difusividade de massa e conseqüentemente uma maior homogeneidade. Este mesmo aumento de temperatura pode ser prejudicial pois o aumento da temperatura acelera os processos de transformações, que podem resultar na decomposição de soluções supersaturadas ou outras fases meta-estáveis. Outro possível problema causado pelo aumento da temperatura são possíveis contaminações dos pós por parte das esferas e/ou pelo vaso de moagem.

3.1.2 Tempo de Moagem

O tempo de moagem trata-se de um dos parâmetros mais importantes dentro do processo de moagem, ele irá definir em que estágio do processo de fratura e soldagem a frio do pó que o processo irá se encerrar. O tempo de moagem está diretamente relacionado aos pós envolvidos no processo de moagem, assim como da velocidade de moagem, razão entre a massa dos pós e massa das esferas e temperatura de moagem. Desta forma, se faz necessário a otimização do tempo de moagem para cada sistema e demais parâmetros de moagem utilizados. Essa otimização é necessária para que o processo de moagem se encerre no momento em que as partículas atingirem seu tamanho de saturação, a partir do qual não se observa mais a redução do seu tamanho. Tempos muito longos aumentam as chances de contaminação da amostra devido a abrasão do meio de moagem.

3.1.3 Razão entre a Massa de Amostra e a Massa de Esferas (Massa Amostra : Massa Esferas)

A razão entre a massa de amostra e a massa de esferas está diretamente relacionada ao tempo de moagem. Se uma razão muito baixa for adotada, as colisões dentro do vaso de moagem ocorrerão com menor frequência. Desta forma uma menor quantidade de energia será transferida à amostra, tornando necessário o aumento do tempo de moagem para

compensar a redução da energia. Por outro lado, se uma razão muito alta for adotada, uma quantidade muito alta de energia será transferida ao sistema que pode acarretar a formação de fases indesejáveis e a contaminação dos pós devido a abrasão do meio de moagem.

3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma importante técnica na análise microestrutural de materiais de diversas naturezas, sendo amplamente empregada em diversas áreas do conhecimento, indústria e até mesmo forense. Quando empregada no estudo de materiais cerâmicos, como no caso deste trabalho, esta permite o estudo de diversas propriedades e características. Dentre as propriedades e características, podemos citar a distribuição de tamanhos de grão, morfologia, defeitos, porosidade, composição e formação de fases secundárias.

Na técnica de MEV, elétrons provenientes de uma fonte de elétrons, geralmente um filamento de tungstênio, são acelerados por tensões de 1 a 30 *kV* através de lentes eletromagnéticas em uma coluna mantida em alto vácuo. As lentes eletromagnéticas e fendas presentes na coluna do microscópio eletrônico de varredura são responsáveis por concentrar os elétrons em um feixe extremamente colimado (cerca de 50 Å de diâmetro) e direcioná-lo sobre a amostra e promover a varredura. Ao atingir a superfície da amostra, o feixe interage com os átomos presentes na superfície e produz diferentes sinais, tais como elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger, raio X característico, luz visível, esquematicamente ilustrado na figura 3.2.

Em um microscópio eletrônico de varredura, são utilizados dois dos sinais gerados pela interação do feixe de elétrons com a amostra para a formação das imagens: os elétrons secundários e os elétrons retroespalhados. Os elétrons secundários possuem baixa energia, resultantes de interações inelásticas entre o feixe de elétrons e os átomos que compõem a superfície da amostra. A emissão dos elétrons secundários depende sensivelmente da topografia da superfície da amostra e apresenta imagem com boa profundidade de foco para ampliações entre 10 e 100.000 *X*. Os elétrons retroespalhados possuem altas energias, podendo apresentar energia igual a do feixe de elétrons incidente, pois resulta

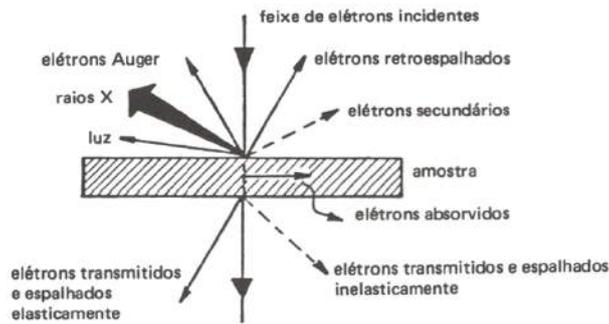


Figura 3.2: *Sinais resultantes da interação de um feixe de elétrons com uma amostra qualquer, adaptado da referência [24].*

principalmente de colisões elásticas com a superfície da amostra. A emissão dos elétrons retroespalhados apresenta estreita relação de dependência com o número atômico e a energia dos elétrons. Esses permitem a distinção de fases através de contraste de tons de cinza em função do número atômico médio (Z) da região analisada.

Para a formação das imagens em um microscópio eletrônico de varredura, faz-se uso de dois detectores, cada um deles para uma fonte diferente de sinal. O primeiro se encontra sob um potencial positivo, utilizado para atrair os elétrons secundários. No caso dos elétrons retroespalhados, utiliza-se o posicionamento do detector para atrair o maior número de elétrons retroespalhados possíveis, pois esses são muito energéticos e difíceis de capturar. Em ambos os detectores, quando os elétrons os atingem, produzem uma corrente elétrica que é amplificada eletronicamente pelo microscópio e utilizada para construir a imagem da amostra.

Uma terceira análise pode ser obtida em um microscópio eletrônico de varredura, a análise composicional da amostra, realizada a partir do sinal de raios X característicos emitidos pela amostra durante a interação com o feixe de elétrons. Para tanto, se faz necessário a utilização de um detector de energia dispersiva de raios X (EDX). Este detector permite uma análise qualitativa e semi-quantitativa da composição da amostra analisada, possibilitando a identificação dos elementos químicos presentes na amostra, e consequentemente, a determinação da proporção entre eles.

3.3 Difratometria de Raios X

A difratometria de raios X constitui-se como uma importante técnica utilizada na análise estrutural de materiais cristalinos, permitindo sua identificação e caracterização. Essa técnica nos permite analisar a formação de fases cristalinas em materiais, assim como a determinação de parâmetros estruturais inerentes a cada material ou fase. Com o emprego dessa técnica é possível adquirir informações a cerca do tamanho, parâmetros, orientação e até mesmo imperfeições dos cristais que compõem o material estudado.

Se um feixe de raios X incidir sobre uma rede cristalina periodicamente espaçada, com comprimento de onda (λ) da ordem dos espaçamentos interplanares, para certos ângulos de incidência será observado uma interferência construtiva e, para outros ângulos, destrutiva.

Na figura 3.3 podemos observar a incidência de um feixe de raios X monocromático de comprimento de onda λ sobre uma rede cristalina hipotética, formando um ângulo de incidência θ com o conjunto de planos cristalinos, os quais apresentam uma distância interplanar d .

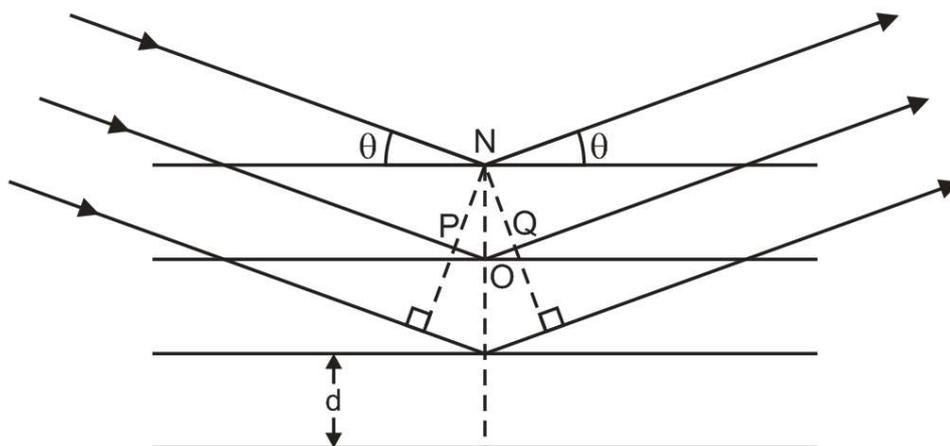


Figura 3.3: *Esquema ilustrativo da difração de Raios X em um cristal, adaptado da referência [25].*

A condição necessária para que os feixes de raios X sejam refletidos e uma interferência construtiva seja observada é que a diferença de caminho óptico percorrido entre os feixes seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda do feixe de raios X incidentes. Ou seja, para que haja uma interferência construtiva entre os feixes que incidem nos pontos

N e O da figura 3.3, é necessário que a diferença de caminho ótico percorrido \overline{POQ} seja um múltiplo inteiro de λ . De forma resumida, a seguinte expressão deve ser satisfeita

$$PO + OQ = n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.1)$$

Esta equação é conhecida como lei de Bragg e os ângulos para os quais a difração ocorre são conhecidos como ângulos de Bragg.

A figura 3.4 ilustra, de forma esquemática, o funcionamento de um difratômetro de raios X. O feixe de raios X é gerado pela fonte S , passa pelo colimador A e incide sobre a amostra C , fixada sobre o suporte H . A amostra gira em torno do eixo O , perpendicular ao plano da folha. O feixe difratado passa pelos colimadores B e F e finalmente incide sobre o detector de raios X, G , que se encontra sobre o suporte E . Os suportes E e H encontram-se acoplados mecanicamente de modo que o movimento de $2x$ graus do detector é acompanhado por uma rotação de x graus da amostra. Esse acoplamento garante que o ângulo de incidência e o ângulo de reflexão serão iguais à metade do ângulo de difração, 2θ . O detector pode varrer toda a faixa de ângulos com velocidade constante ou permanecer fixo em uma certa posição desejada. A intensidade do feixe difratado é medida por um detector, o qual pode ser um contador proporcional, Geiger, detector do tipo cintilação ou semiconductor. Na figura 3.4, apresenta-se também um padrão de difração característico de um material cristalino.

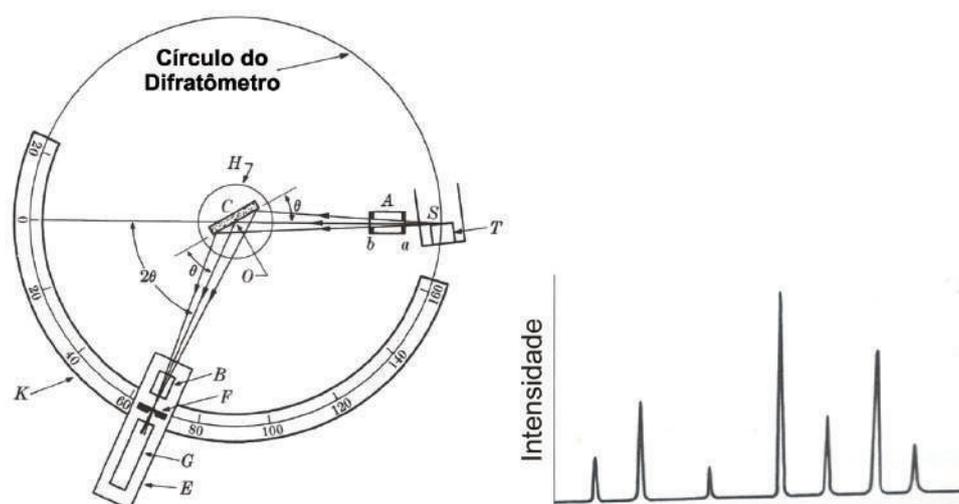


Figura 3.4: *Esquema ilustrativo de um difratômetro de raios-X, adaptado da referência [26].*

O uso de técnicas computacionais para a identificação de difratogramas obtidos utilizando a técnica de difratometria de raios X é bastante comum e de grande praticidade. Os difratogramas, gráficos que expressam a intensidade do feixe difratado em função do ângulo de incidência do feixe de raios X, identificam a amostra por meio da comparação destes com fichas catalogadas, como o arquivo *ICSD (Inorganic Crystal Structure Database)* [27].

3.4 Difração de Nêutrons

Os nêutrons de maior interesse no estudo da matéria condensada são aqueles que apresentam comprimento de onda da ordem do espaçamento interatômico ($\sim 1 - 2 \times 10^{-10} m$). Esses nêutrons, denominados "nêutrons térmicos", são fortemente difratados por arranjos ordenados de átomos em cristais, de forma análoga ao observado no experimento de difração de raios X. Assim como na difração de raios X, a difração de nêutrons oferece vasta informação sobre a estrutura da amostra analisada, tanto da parte puramente estrutural como de ordenamento magnético, caso o mesmo esteja presente [28].

A técnica de difração de nêutrons é complementar à várias outras técnicas de caracterização como, por exemplo, a difração de raios X. A técnica de difração de nêutrons em muitos casos serve como uma análise final à caracterização de materiais devido aos altos custos/estruturas necessários à sua execução. Desta forma, uma quantidade significativa de amostras/análises geralmente são executadas antes de conduzir o estudo por difração de nêutrons. A complementaridade entre as técnicas de difração de nêutrons e difração de raios X, por exemplo, surge do fato de o processo de espalhamento ser um pouco diferente em cada caso. Isso resulta em algumas vantagens e desvantagens em relação à difração de raios X [28], como por exemplo:

- A visibilidade de átomos leves é boa;
- Elementos químicos adjacentes na tabela periódica são muitas vezes facilmente distinguidos;
- O espalhamento é fraco e a absorção é usualmente baixa, o que resulta em um alto poder de penetração;

- Visualização de estrutura magnética;
- Número de contagens e resolução prática são geralmente inferiores que fontes de raios X de síncrotrons.

Para que nêutrons ou qualquer outra radiação com propriedades ondulatórias sejam utilizadas no estudo do arranjo de átomos em sólidos se faz necessário que estas apresentem uma velocidade tal que o comprimento de onda dessas sejam da mesma ordem que as separações atômicas. Isso explica a larga utilização de fontes de raios X de cobre (comprimento de onda $\sim 1.54 \text{ \AA}$). No caso dos nêutrons, o comprimento de onda λ , de acordo com a teoria ondulatória, é dado por:

$$\lambda = h/mv, \quad (3.2)$$

sendo h a constante de Planck e m , v a massa e velocidade dos nêutrons, respectivamente. O comprimento de onda dos nêutrons utilizados em experimentos de difração depende da velocidade em que os nêutrons são ejetados do reator e a velocidade, por sua vez, depende da temperatura de operação do reator. Assim, o comprimento de onda dos nêutrons em função da temperatura pode ser expresso como:

$$\lambda = \sqrt{\frac{h^2}{3mk_B T}} \quad (3.3)$$

sendo, h a constante de Planck, k_B a constante de Boltzman e m a massa do nêutron [29].

Na figura 3.5 apresentamos um dos possíveis arranjos de um experimento de difração de nêutrons. Esse, em particular, trata-se do arranjo experimental do difratômetro de alta resolução, linha *E9*, instalado no reator *BERII* do instituto *Hahn-Meitner* pertencente ao *Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie*, onde foram coletados os dados de difração de nêutrons do presente trabalho.

Apesar do comprimento de onda depender da temperatura de operação do reator, devido a uma série de eventos de colisões internas no reator, a velocidade dos nêutrons que emergem obedece uma distribuição de velocidades, o que acaba por lhes conferir uma distribuição de comprimentos de ondas [29]. Por esse motivo, o feixe de nêutrons tem seu comprimento de onda selecionado por um monocromador como, por exemplo,

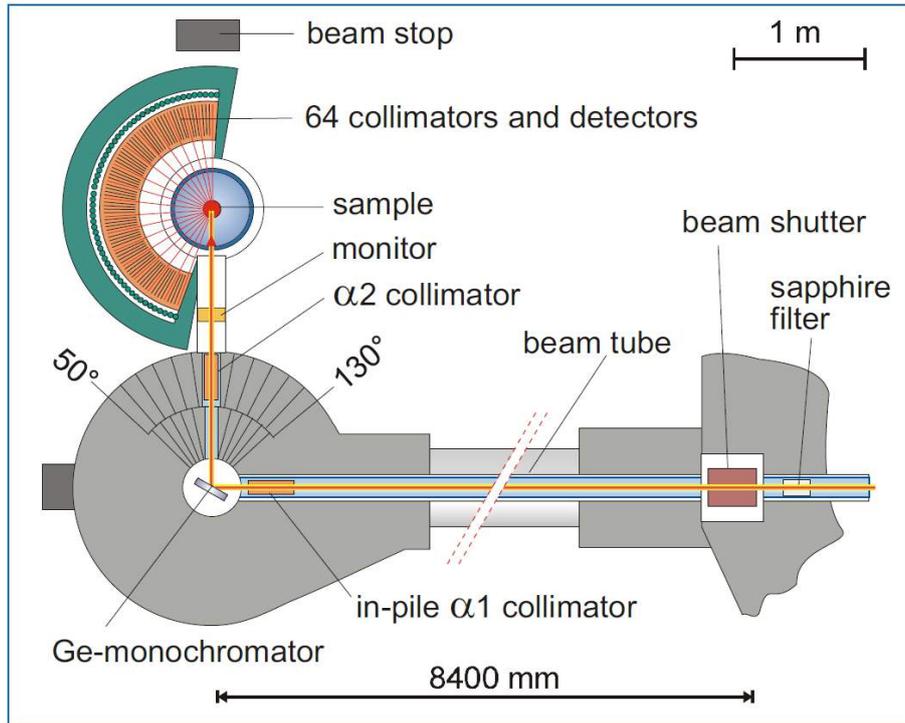


Figura 3.5: *Arranjo experimental da linha de difração de nêutrons de alta resolução (E9) instalado no reator BERII do instituto Hahn-Meitner pertencente ao Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, adaptado da referência [30].*

o monocromador de Ge utilizado na linha *E9* do reator *BERII* (figura 3.5). Após ser colimado, o feixe de nêutrons atinge a amostra, sofre espalhamento, e a intensidade do feixe espalhado, em função do ângulo de espalhamento, é coletada por um banco de detectores.

No caso do espalhamento de raios X, o principal elemento espalhador são os elétrons que, devido a sua carga, interagem com a radiação de raios X incidente. Um elétron livre em um campo magnético com amplitude A fornece, à uma distância r , uma amplitude de espalhamento igual a:

$$A \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{r} \sin X,$$

sendo e e m a carga e massa do elétron, c a velocidade da luz e X o ângulo entre a direção de propagação do feixe espalhado e a direção de vibração da radiação incidente. A onda espalhada por um átomo será construída a partir das contribuições dos elétrons, que serão em número igual ao número atômico Z . Assim, a amplitude de espalhamento

resultante será dada por

$$ZA \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{r} \text{sen}\theta X. \quad (3.4)$$

Conforme o ângulo entre o feixe incidente e o feixe espalhado aumenta, esta amplitude cai rapidamente devido a dimensão da nuvem eletrônica ser da ordem do comprimento de onda dos raios X. Para um átomo específico, a taxa de redução varia com $(\text{sen}\theta)/\lambda$, sendo θ o ângulo de Bragg e 2θ o ângulo de espalhamento, e é descrito pelo fator de espalhamento atômico ou fator de forma f . A figura 3.6 (a) apresenta a variação do fator de espalhamento atômico em função de $(\text{sen}\theta)/\lambda$ para o espalhamento de raios X e nêutrons por átomos de potássio. Para o caso de espalhamento de nêutrons, o principal elemento responsável pelo espalhamento é o núcleo e não os elétrons, exceto para materiais magnéticos, nos quais o espalhamento eletrônico fornece informações sobre o ordenamento magnético por meio da interação entre os spins dos elétrons e do nêutron incidente. À parte da interação spin-spin, pode-se afirmar que, com um fator de 2 a cada 3, a maioria dos átomos espalha os nêutrons de forma bem parecida, em contraste com o rápido aumento do fator de espalhamento com o aumento do peso atômico observado para a amplitude de espalhamento de raios X [29], figura 3.7. Por exemplo, considerando-se a amplitude de espalhamento de nêutrons para um átomo de chumbo, essa é apenas 50% maior que a amplitude de espalhamento observada para um átomo de carbono. Enquanto que, para a radiação de raios X, observa-se uma proporção de aproximadamente 20 : 1 entre as amplitudes de espalhamento dos dois átomos.

Além de não apresentar aumento considerável com o aumento do peso atômico, figura 3.7, a amplitude de espalhamento de nêutrons quase não apresenta variação angular¹. Esse comportamento isotrópico do espalhamento se deve ao fato que a dimensão do núcleo, ao contrário do observado para a nuvem eletrônica, é menor que o comprimento de onda usualmente utilizado em experimentos de difração de nêutrons. Conseqüentemente, o fator de forma para o espalhamento de nêutrons não varia, figura 3.6 (b).

¹Rigorosamente há, de fato, uma interação extremamente pequena entre nêutrons e elétrons, além do efeito magnético em que o momento dos nêutrons interagem com qualquer momento magnético eletrônico de um átomo. Essa interação trata-se de uma pequena atração que leva à uma amplitude de espalhamento por elétron de aproximadamente 10^{-16} cm, em contraste com valores da ordem de 10^{-12} cm observado para espalhamentos nucleares [29].

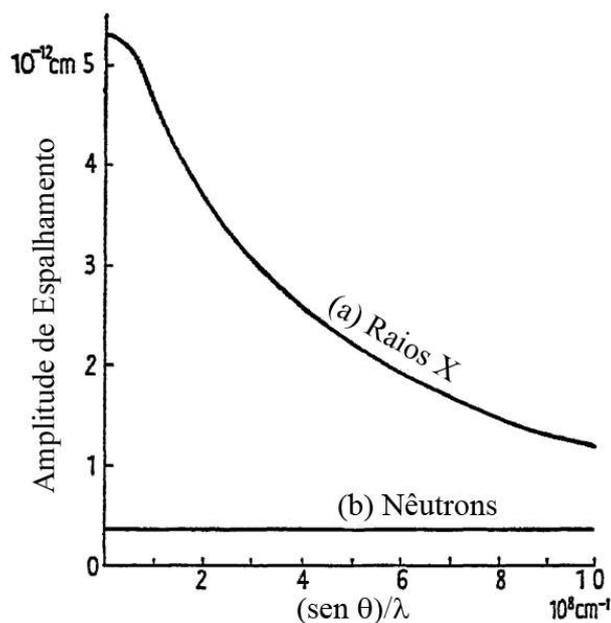


Figura 3.6: Amplitude de espalhamento de (a) raios X e (b) nêutrons para um átomo de Potássio, adaptado da referência [29].

Considerando-se a amplitude de espalhamento, em função do peso atômico, verifica-se

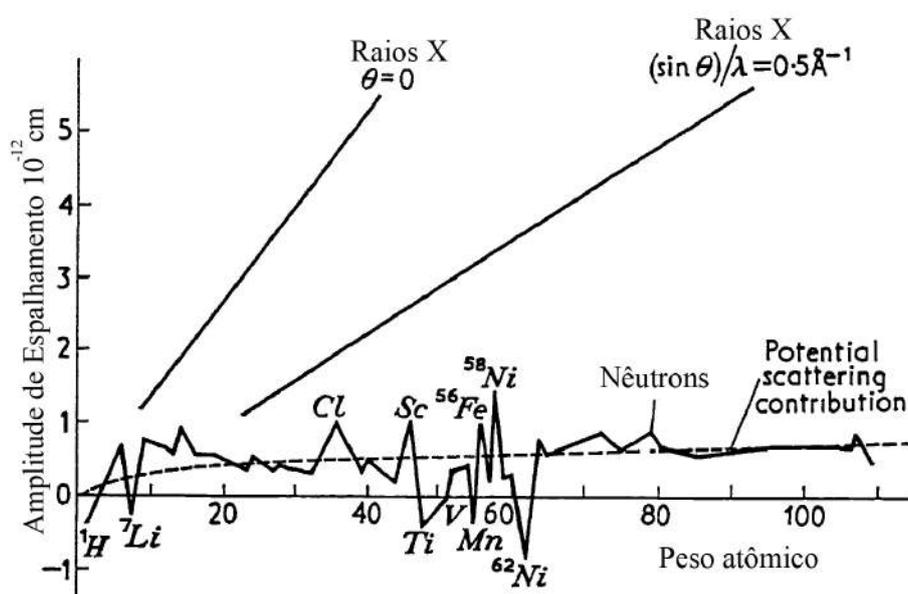


Figura 3.7: Amplitude de espalhamento de raios X e nêutrons em função do peso atômico, adaptado da referência [29].

que para os átomos de hélio e deutério a amplitude de espalhamento para raios X é menor que para nêutrons, e permanece inferior até átomos com peso atômico inferior ao

do átomo de lítio. A partir do lítio, a amplitude de espalhamento de raios X aumenta constantemente e atinge um valor 10 vezes superior ao observado para nêutrons quando o número atômico é igual a 50, figura 3.7. Logo, os nêutrons são capazes de "enxergar" átomos leves tão bem quanto átomos pesados, ou seja, complementam a técnica de difração de raios X.

3.5 Refinamento Estrutural Rietveld

O método de refinamento estrutural Rietveld consiste de um método matemático utilizado para simular/reproduzir o padrão de difração obtido a partir da incidência de um feixe de nêutrons/raios X sobre um material cristalino. O modelo matemático é carregado com informações estruturais iniciais e recria o padrão de difração da estrutura para então o comparar com o padrão experimental e o ajustar até que ambos os padrões, observado e simulado, sejam muito próximos. Para ajustar o padrão simulado o refinamento estrutural Rietveld utiliza-se do método de mínimos quadrados, utilizando como variáveis os parâmetros da estrutura cristalina e correções/fatores experimentais. Ou seja, o método dos mínimos quadrados é empregado até que a condição de convergência seja atingida e, assim, os parâmetros estruturais são obtidos [31]. No método de mínimos quadrados a quantidade minimizada é o resíduo dado pela expressão [31]:

$$S_y = \sum_i w_i (y_{i_obs} - y_{i_calc})^2 \quad (3.5)$$

sendo y_{i_obs} a intensidade observada e y_{i_calc} a intensidade calculada para cada ponto do padrão de difração.

O padrão de difração de um material cristalino pode ser pensado como um conjunto de perfis de reflexão individuais, cada um dos quais com uma altura de pico, uma posição e largura de pico, caudas que decaem gradualmente com a distância em relação ao pico, e uma área sob o pico que é proporcional a intensidade de Bragg, I_K , sendo que K representa os índices de Miller. I_K é proporcional ao quadrado do valor absoluto do fator de estrutura, $|F_K|^2$. Em todos os padrões de difração de pó, de modo simples, esses perfis não são todos resolvidos, pois se sobrepõem parcialmente uns aos outros.

Tipicamente, várias reflexões de Bragg contribuem para a intensidade, $y_i(obs)$,

observada em qualquer ponto arbitrário, i , do padrão de difração. As intensidades calculadas, y_{i_calc} , são determinadas a partir do fator de estrutura, $|F_K|^2$, que é calculado a partir do modelo estrutural somando as contribuições calculadas a partir das reflexões de Bragg vizinhas (isto é, com um intervalo específico) mais a contribuição da linha de base. A intensidade calculada pode, então, ser escrita como [31]:

$$y_{i_calc} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_K A + y_{ib}, \quad (3.6)$$

sendo s o fator de escala, K representa os índices de Miller (hkl), L_K os fatores de Lorentz, F_K o fator de estrutura, ϕ a função perfil, θ_i o ângulo do i -ésimo ponto do padrão de difração, θ_k o ângulo de Bragg calculado, P_K a função de orientação preferencial, A o fator de absorção e y_{ib} a intensidade da linha de base no i -ésimo passo. Dentre todos os fatores considerados, aquele que mais contribui para o cálculo da intensidade do padrão simulado é o fator de estrutura F_K , o qual pode ser escrito como:

$$F_K = \sum_J N_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} e^{-M_j}, \quad (3.7)$$

sendo, N_j a ocupação do sítio, f_j o fator de espalhamento atômico, h , k e l os índices de Miller, x_j , y_j e z_j as coordenadas da posição do átomo e M_j o parâmetro de vibração térmica. Para o caso em que o experimento de difração é conduzido com um feixe de nêutrons, um fator extra deve ser considerado, o fator de estrutura magnética, que pode ser descrito pela expressão:

$$F_M(H + k) = \sum_j f_m^M(\vec{H} + \vec{k}) \vec{S}_j e^{2\pi i(\vec{H} + \vec{k}) \cdot \vec{r}_j} \quad (3.8)$$

sendo, \vec{S} um vetor de interação magnética, $f_m^M(\vec{H} + \vec{k})$ o fator de forma magnético, \vec{H} o vetor da rede recíproca, \vec{k} o vetor de propagação magnético e \vec{r} o vetor de posição dos átomos. Desta forma, quando experimentos de difração de nêutrons forem realizados a contribuição referente a possíveis ordenamentos magnéticos será acrescentada a intensidade dos picos de difração.

3.5.1 Parâmetros de Qualidade - Resíduos

Como mencionado anteriormente, o processo de refinamento Rietveld irá ajustar os parâmetros refináveis até que o resíduo 3.5 seja minimizado. Ou seja, o melhor ajuste de

todo o padrão calculado à todo o padrão de difração observado. Entretanto, a qualidade do "melhor" ajuste atingido irá depender se o modelo proposto é de fato o adequado e se o mínimo de resíduo atingido trata-se de um mínimo global ou simplesmente um mínimo local (falso mínimo). Portanto, é necessário que critérios numéricos/gráficos sejam utilizados/adotados para avaliar a qualidade do refinamento estrutural obtido. Desta forma, vários parâmetros de qualidade de ajuste foram desenvolvidos para análise da qualidade dos refinamentos obtidos para o método Rietveld. As equações 3.9 a 3.14 fornecem alguns desses parâmetros, na forma:

$$R_F = \frac{\sum |(I_{K_obs})^{1/2} - (I_{K_calc})^{1/2}|}{\sum (I_{K_obs})^{1/2}} \quad (3.9)$$

$$R_B = \frac{\sum |I_{K_obs} - I_{K_calc}|}{\sum I_{K_obs}} \quad (3.10)$$

$$R_p = \frac{\sum |y_{i_obs} - y_{i_calc}|}{\sum y_{i_obs}} \quad (3.11)$$

$$R_{wp} = \left(\frac{\sum w_i (y_{i_obs} - y_{i_calc})^2}{\sum w_i (y_{i_obs})^2} \right)^{1/2} \quad (3.12)$$

$$R_e = \left[(N - P) / \sum w_i (y_{i_obs})^2 \right]^{1/2} \quad (3.13)$$

$$\chi = R_{wp} / R_e \quad (3.14)$$

sendo:

I_{K_obs} a intensidade observada para a k -ésima reflexão de Bragg

I_{K_calc} a intensidade calculada para a k -ésima reflexão de Bragg

y_{i_obs} a intensidade observada para o i -ésimo ponto do padrão de difração

y_{i_calc} a intensidade calculada para o i -ésimo ponto do padrão de difração

Os resíduos R_F e R_B são uma medida da concordância entre as intensidades das reflexões de Bragg calculadas e observadas. As intensidades calculadas estão ligadas ao modelo estrutural logo, R_B e R_F são indicadores do ajuste dos parâmetros estruturais. O R_p , por sua vez, é a medida da concordância entre o padrão de difração calculado e o padrão de difração observado. Esse é menos afetado pela estatística da radiação da linha de base, sendo um indicador importante principalmente da aproximação entre o modelo estrutural calculado e a estrutura real [32]. Do ponto de vista puramente matemático, o R_{wp} é o fator mais significativo uma vez que o numerador desse fator é

o resíduo minimizado (eq. 3.5) durante o refinamento. Desta forma, é o fator que mais reflete o progresso do refinamento [31]. Esse considera o erro associado a cada valor de intensidade, utilizando o fator de ponderação w_i . O efeito do fator de ponderação é reduzir a contribuição do erro devido ao desajuste na parte superior dos picos. Assim, as regiões mais próximas da borda inferior dos picos devem ter maior peso sobre este valor. Os fatores que mais afetam R_{wp} são a diferença na forma dos picos e a estatística da radiação da linha de base. E R_e é uma estimativa para o erro ideal que pode ser alcançado.

O fator χ , por sua vez, é denominado, do inglês, *goodness of fit*. Esse é definido como a razão entre os fatores R_{wp} e o R_e . Durante o processo de refinamento, o fator χ apresenta um valor alto e decresce conforme o modelo se aproxima dos dados experimentais. O método de refinamento por mínimos quadrados não deve causar o aumento no valor de χ , porém, pequenos aumentos podem ocorrer quando os parâmetros apresentam correlação. Qualquer aumento significativo de χ pode representar problemas no processo de refinamento. O valor de χ nunca deve ser menor do que 1. Contudo, isso pode ocorrer quando os erros estatísticos (R_e) são superestimados, ou quando um excesso de parâmetros de ajuste foram introduzidos e, conseqüentemente, o modelo considerado passa a ajustar os ruídos experimentais. Entretanto, valores de χ bem próximos a 1 (caso ideal) não garantem que o modelo considerado está correto, enquanto valores altos podem ser consequência de dados coletados com muita precisão. Nesse caso, a menor imprecisão do ajuste é grande comparada com a incerteza experimental [33]. Desta forma, quando comparados dois refinamentos realizados com dados adquiridos em diferentes instrumentos ou condições, o grupo de dados de maior qualidade deve proporcionar valores maiores de χ e R_{wp} , mesmo apresentando um modelo estrutural mais preciso [33]. Os fatores gráficos também devem ser utilizados como critério de ajuste, verificando a concordância gráfica entre o padrão de difração calculado e o padrão de difração observado. As análises gráficas podem nos fornecer informações imediatas sobre possíveis problemas que o modelo e/ou procedimento de refinamento apresentem. Erros como, por exemplo, parâmetros de rede, estrutura equivocada, ponto de origem, fator de escala, etc [31].

Ressalta-se, ainda, que apesar de existirem inúmeros fatores que fornecem informações sobre a qualidade do refinamento não existe nenhum fator que, isoladamente, é

capaz de validar o modelo estrutural obtido. Logo, cada fator de qualidade deve ser analisado cuidadosamente, sem esquecer-se que o modelo estrutural obtido deve representar um modelo físico/químico real.

3.6 Espectroscopia Fina de Absorção de Raios X - XAFS

Na espectroscopia fina de absorção de raios X - XAFS (do inglês "*X-Ray Absorption Fine Structure*") monitora-se a quantidade de fótons absorvidos pela amostras em função da energia incidente. Realizando a aquisição com suficiente precisão, o espectro nos fornece pequenas oscilações resultantes da influência do ambiente local sobre o átomo absorvedor. A partir do espectro de absorção é possível analisar a distância entre o átomo absorvedor e os átomos vizinhos, o número e o tipo desses átomos, e o estado de oxidação do átomo absorvedor, ou seja, todos os parâmetros que determinam a estrutura local [34].

Um aspecto fundamental da técnica de XAFS é o seu caráter local de "curto alcance", ou seja, o átomo absorvedor não precisa fazer parte de um domínio grande e coerente de átomos tal como exigem as técnicas de difração de neutrons, elétrons e raios X. Como as amostras não precisam apresentar uma estrutura periódica, a técnica de XAFS pertence ao pequeno grupo de técnicas que é capaz de analisar a estrutura molecular de espécies químicas em solução ou em sólidos amorfos tal como vidros. Para sólidos cristalinos, a técnica de XAFS fornece informações que são complementares à técnicas de longo alcance tal como difração de raios X/nêutrons, as quais obtêm seus sinais somando-se a contribuição de milhões de átomos arranjados ao longo de centenas de milhares de angstroms. Assim, enquanto a difração de raios X fornece uma imagem da estrutura média de porções coerentes do sólido, a XAFS nos proporciona observar a estrutura média que envolve cada átomo absorvedor [34].

A figura 3.8 apresenta um diagrama esquemático de um típico arranjo experimental de XAFS. Neste experimento o feixe de raios X com larga banda de energia/comprimentos de onda, proveniente de uma fonte de luz síncrotron, incide sobre um par de monocro-

madores. Esses monocromadores, por sua vez, consistem de dois cristais paralelos de Silício que são alinhados com um ângulo θ em relação ao feixe incidente proveniente do anel de armazenamento. Com esse arranjo de cristais, apenas comprimentos específicos de raios X podem satisfazer a condição de espalhamento de Bragg para a interferência construtiva dos planos da rede cristalina dos cristais de Silício, e assim incidir sobre o experimento de XAFS. Após os harmônicos serem rejeitados, um único comprimento de onda de raios X emerge do experimento: devido a largura de banda relativa do feixe emergente ser de cerca de 10^{-4} , isto é, um feixe com energia de 10 keV emerge com uma dispersão de energia de apenas 1 eV , o feixe é considerado monocromático². Alterando a orientação dos dois cristais de Silício é possível selecionar diferentes valores de energia, e assim, pode-se analisar uma amostra com diferentes valores de energia ao longo de um largo intervalo de energia.

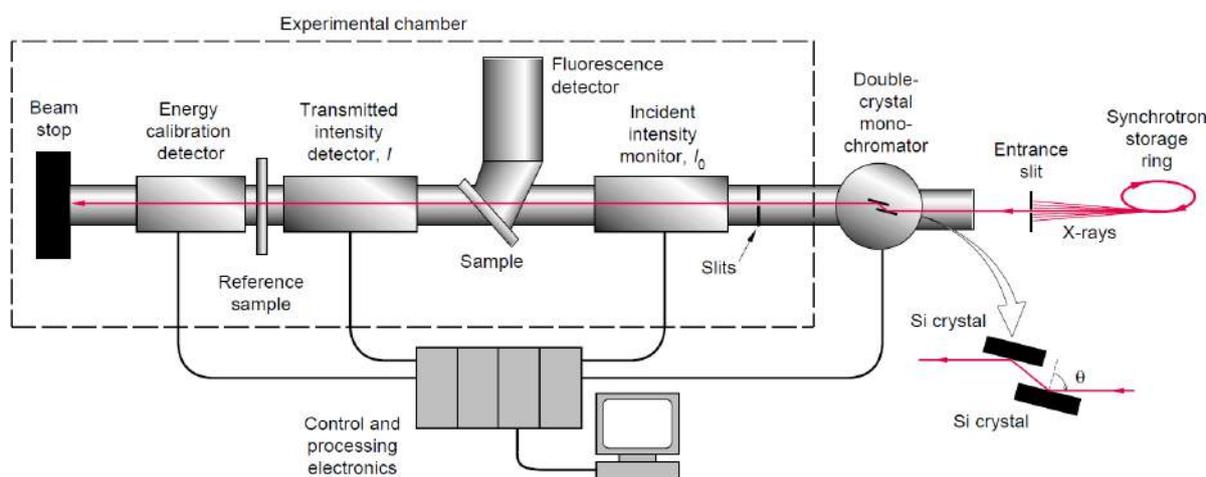


Figura 3.8: Arranjo experimental típico da técnica de XAFS, adaptado da referência [34].

A intensidade do feixe incidente, I_0 , é monitorada por um detector (usualmente uma câmara de ionização) antes de o feixe incidir sobre a amostra. Quando realizado no modo de transmissão, o arranjo experimental de XAFS conta com um segundo detector (câmara ionizante) após a amostra para monitorar a intensidade I do feixe transmitido. O feixe transmitido obedece a lei de Beer:

$$I = I_0 e^{-\mu(E)L}, \quad (3.15)$$

²No caso do experimento de XAFS utilizado no presente trabalho a resolução ($\Delta E/E$) é da ordem de $1,31 \times 10^{-4}$ [35].

sendo $\mu(E)$ o coeficiente de absorção em função da energia da radiação que incide sobre a amostra, L a espessura da amostra e E a energia do feixe de raios X incidente. Usualmente, $\mu(E)$ decresce com E^{-3} com o aumento da energia do raio X [34]. Entretanto, em energias específicas, saltos abruptos de absorção podem ser observados, figura 3.9 c. Esses saltos de absorção são usualmente denominados *bordas de absorção* e ocorrem sempre que a energia do feixe incidente coincide com a energia de ligação de um elétron em algum dos elementos presentes na amostra. Desta forma, a energia das bandas de absorção são únicas e características para cada elemento e estão diretamente relacionadas às transições eletrônicas exemplificadas na figura 3.10. No processo de absorção, a excitação dos elétrons $1s$ é denominada *borda K*, enquanto que átomos em estados menos ligados $2s$, $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$ pertencem a *borda L₁*, *L₂* e *L₃*, respectivamente.

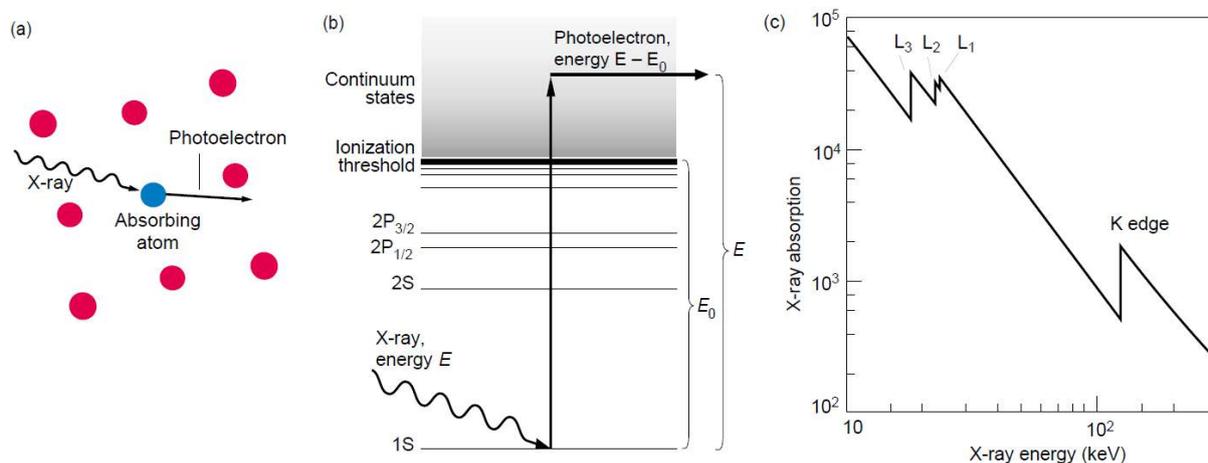


Figura 3.9: *Espectro de absorção de raios X. A absorção de raios X da amostra diminui com o aumento da energia da radiação incidente e , em determinados valores de energia, sobre aumentos abruptos de absorção a qual corresponde a energia característica da ligação de um elétron pertencente à um dado orbital de um átomo específico. (a) Esquema pictórico do fenômeno de absorção de raios X/emissão do fotoelétron pelo átomo absorvedor; (b) Salto de energia do elétron provocado pela absorção do raio X; (c) Espectro de absorção de raios X com as bandas de absorção K e $L_{1,2,3}$ de um determinado átomo. Figura adaptada da referência [34].*

Durante um experimento de XAFS, a energia do feixe de raios X é variada em torno de uma das bandas de absorção de um dado elemento da amostra e, comparando

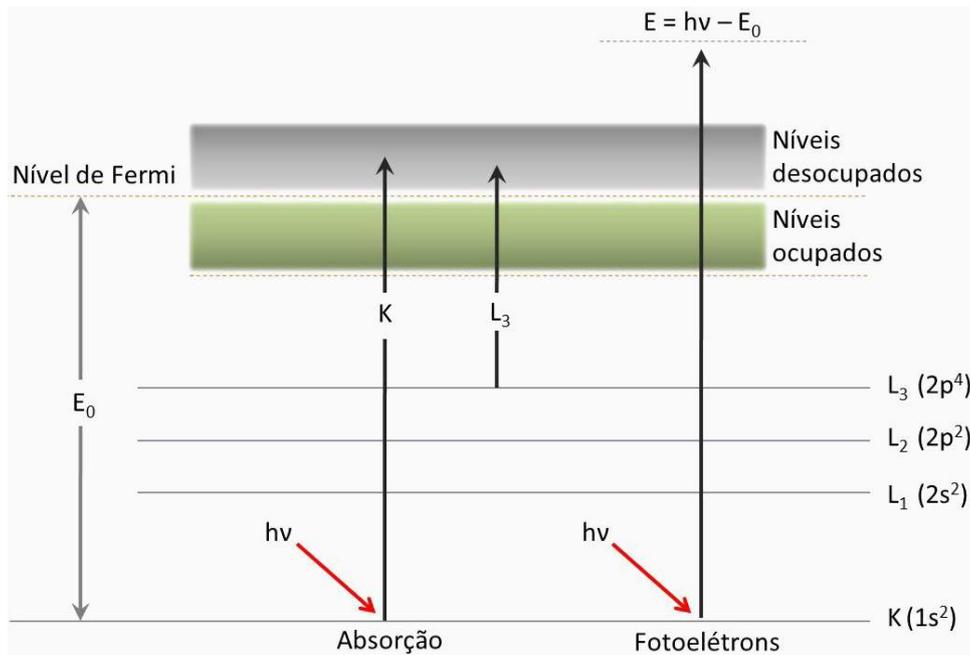


Figura 3.10: Relação entre as bordas de absorção e o estado quântico do elétron absorvedor, adaptado da referência [36].

I e I_0 , o comportamento da absorção $\mu(E)$ em função da energia é adquirido resultando em um espectro de absorção semelhante ao observado na figura 3.11.

Durante o processo de absorção, um elétron é movido do seu estado inicial, ligado, para um estado não ligado que se encontra acima do potencial de ionização de energia E_0 do átomo excitado, figura 3.9 b. Esse elétron liberado é usualmente denominado de fotoelétron, uma vez que ele é resultado do processo de absorção do fóton de raio X, figura 3.9 a. Se assumirmos que um único elétron absorve toda a energia do fóton incidente, o fotoelétron é removido do átomo absorvedor com uma energia cinética igual a $(E - E_0)$.

Depois de ser arrancado do átomo absorvedor, o fotoelétron pode percorrer diversos caminhos até retornar ao átomo original, e estes possíveis trajetos que o fotoelétron pode percorrer são denominados "caminhos de espalhamento" ou, simplesmente, "caminhos". Esses caminhos podem ser classificados de acordo com o número de vizinhos com os quais o fotoelétron interage. Caminhos de espalhamento simples são aqueles em que o fotoelétron é retroespalhado por apenas um átomo vizinho e retorna ao átomo absorvedor, enquanto que os caminhos de espalhamentos múltiplos são aqueles em que os fotoelétrons são espalhados por mais de um átomo antes de retornarem ao átomo absorvedor, figura

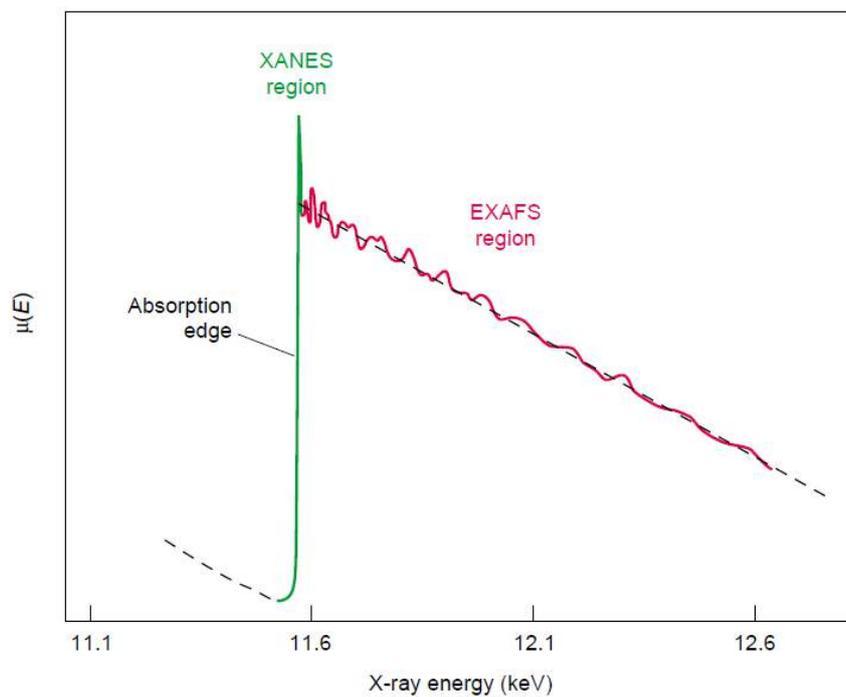


Figura 3.11: Típico espectro de absorção de raios X, em função da energia do feixe de raios X incidente. Observa-se de forma aproximada, as regiões de XANES, EXAFS e a borda de absorção. Adaptado da referência [34].

3.12.

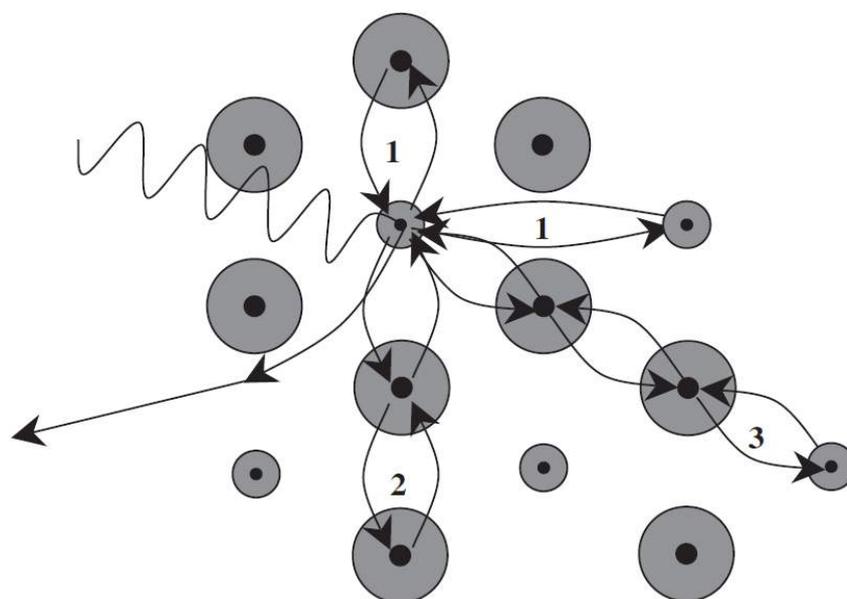


Figura 3.12: Esquema ilustrativo de espalhamentos simples (1) e espalhamentos múltiplos (2 e 3), adaptado da referência [37].

Ao analisar-se um sinal típico de XAFS, figura 3.11, este pode ser dividido nas regiões de XANES (do inglês "X-ray Absorption Near-Edge Structure", estrutura próxima à borda de absorção de raios X) e EXAFS (do inglês "Extended X-ray Absorption Fine Structure", estrutura fina de absorção de raios X estendido). A região de XANES se estende da região de pré-borda ($E < E_0$) até aproximadamente 30 eV acima da borda de absorção, onde começa a região de EXAFS, cujo limite superior é determinado pela razão sinal-ruído ou pela próxima borda de absorção. Entretanto, o limite entre a região de XANES e EXAFS não figura como uma fronteira bem definida, pois possui um caráter mais convencional, podendo ser encontrado, na literatura, valores de 30 [34, 38] ou até mesmo 50 – 100 eV [39] para dividir as duas regiões. Uma forma prática de estipular o limite entre os sinais de XANES e EXAFS é aproximar esse para o valor de energia em que o comprimento de onda do fotoelétron é igual à distância entre o átomo absorvedor e o átomo vizinho mais próximo.

3.6.1 Estrutura próxima à borda de absorção de raios X (XANES)

Os princípios físicos que regem a região de XANES e EXAFS são bem similares. Entretanto, na região de XANES o fotoelétron possui menos energia cinética que na região de EXAFS, o que o confere um longo livre caminho médio e, conseqüentemente, sua interação com o ambiente local torna-se mais difícil de ser interpretado. Ainda, a dependência com e^{-k^2} do fator de Debye-Waller³ significa que este fator de amortecimento é desprezível na região de XANES. Esses fatores combinam-se para tornar a região de XANES sensível às distâncias de interação absorvedor-espalhador mais longas do que são tipicamente observadas na região de EXAFS. Por outro lado, esses fatores tendem a complicar muito a simulação da estrutura de XANES, uma vez que muitas interações e um grande número de caminhos de múltiplos espalhamentos precisam ser considerados. Todavia, a sensibilidade à múltiplos espalhamentos provê a possibilidade de extrair informações sobre a estrutura tridimensional a partir do espectro de XANES. Apesar dos grandes progressos realizados na modelagem teórica da região de XANES, a maioria

³Fator de amortecimento diretamente relacionado a vibração térmica e distorções estáticas da rede.

das simulações de XANES se mantêm qualitativas [40]. Contudo, existem três formas principais em que os espectros de XANES são utilizados: na determinação de estados de oxidação, para deduzir a estrutura tridimensional e como uma sonda de estrutura eletrônica.

XANES - Estados de Oxidação

A energia de uma borda de absorção não é exatamente definida. Na verdade ela pode ser considerada como a energia a meia altura ou, mais usualmente, como o máximo da primeira derivada em relação a energia. Entretanto, o espectro de absorção possui, frequentemente, transições não resolvidas sobrepostas à borda de absorção. Apesar da ambiguidade, a energia da borda tem se mostrado extremamente útil na determinação do estado de oxidação do átomo absorvedor. É amplamente reportado na literatura que a energia de absorção de uma borda aumenta com o aumento do estado de oxidação do átomo absorvedor. Este fato pode ser explicado utilizando um modelo eletrostático, uma vez que átomos com estado de oxidação mais alto devem ter uma carga líquida maior, será necessário um raio X mais energético para ejetar um elétron deste átomo. A correlação entre a energia da borda e o estado de oxidação é bem estabelecida na literatura e largamente utilizada pela química de coordenação [40].

3.6.2 Estrutura fina de absorção de raios X estendido (EXAFS)

Na região de EXAFS, a energia cinética do fotoelétron é alta se comparada com a energia de interação entre ele e os átomos próximos, que é da ordem de 3 eV [34]. Desta forma, o ambiente local provoca uma pequena perturbação no estado final da maioria dos fotoelétrons, permitindo a utilização da teoria de perturbação para construir a teoria por trás da análise de EXAFS. A análise de EXAFS equaciona/analisa grande parte dos parâmetros estruturais locais, tais como a distância (R) entre o átomo absorvedor e os átomos vizinhos e também o número de coordenação (N) desses átomos, bem como o seu número atômico Z .

O estudo de EXAFS se baseia na natureza ondulatória dos fotoelétrons. Quando um elétron é removido de um átomo isolado, o estado final do fotoelétron pode ser

representado por uma onda esférica em expansão. Porém, quando o átomo não se encontra isolado, o fotoelétron pode ser espalhado pelos átomos da vizinhança. Nas regiões de alta energia cinética, como na região de EXAFS, é razoável assumir que os fotoelétrons são espalhados uma única vez (aproximação de espalhamento simples). O estado final do fotoelétron trata-se, então, da superposição entre a onda de saída (assim que o fotoelétron deixa o átomo absorvedor) e as ondas espalhadas, figura 3.13.

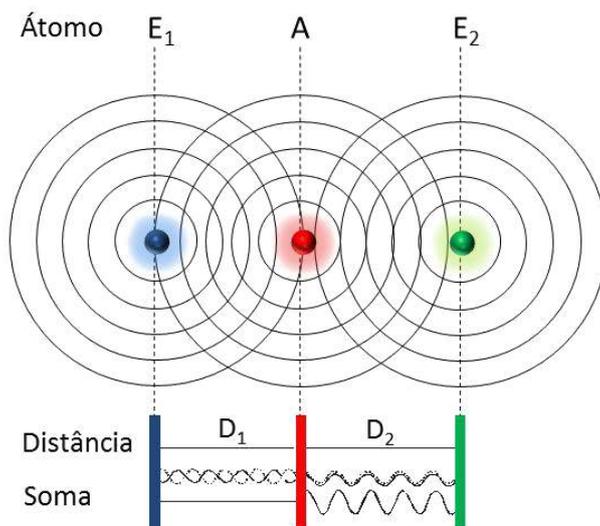


Figura 3.13: *Esquema ilustrativo da soma das ondas de saída e retroespalhadas no experimento de XAFS entre o átomo absorvedor A e os átomos espalhadores E₁ e E₂, adaptado da referência [36].*

A interferência entre essas duas componentes de onda afetam a probabilidade $P(E)$, com que o átomo alvo absorve os fótons de raios X incidentes. Em mecânica quântica a probabilidade de absorção é proporcional ao quadrado do elemento da matriz de transição que conecta o estado inicial ao estado final do elétron:

$$P(E) \sim | \langle \Psi_f | H_{int} | \Psi_i \rangle | \quad (3.16)$$

sendo Ψ_i e Ψ_f as funções de onda do estado inicial e final, respectivamente, e H_{int} é a parte da Hamiltoniana que descreve a interação entre o elétron e a radiação incidente. A matriz é calculada sobre todo o espaço, porém, é não nula somente na região em que as funções de onda do estado inicial e final se sobrepõem. Uma vez que o estado inicial Ψ_i é um dos orbitais mais internos do átomo (extremamente localizado), o elemento de

matriz depende apenas da parte da função de onda do estado final próxima ao centro do átomo absorvedor . Apenas essas porções da função de onda, que são espalhadas de volta (retroespalhada) ao átomo absorvedor, que afetam a probabilidade de absorção de raios X.

Se o fotoelétron (visto como uma partícula) é espalhado elasticamente por um átomo vizinho, então (visto como onda) a onda retroespalhada permanecerá coerente com a onda de saída, Ψ_i . Como pode ser observado na figura 3.13, as duas ondas, Ψ_i e Ψ_f , irão sofrer interferência construtiva/destrutiva no átomo absorvedor, a qual depende da amplitude e diferença de fase entre as ondas retroespalhadas. A diferença de fase, por sua vez, depende da distância entre o átomo absorvedor e os átomos espalhadores e do comprimento de onda, λ , do fotoelétron. O comprimento de onda está relacionado ao momento p do fotoelétron por meio da relação de de Broglie

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (3.17)$$

sendo h é a constante de Planck. O momento linear é função da energia cinética do elétron:

$$p = \sqrt{2m(E - E_0)} \quad (3.18)$$

sendo m é a massa do elétron. Assim, o comprimento de onda do fotoelétron depende da energia cinética, na forma:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m(E - E_0)}}. \quad (3.19)$$

Conforme a energia do feixe de raios X aumenta, o comprimento de onda do fotoelétron diminui. A fase entre a onda de partida e a onda retroespalhada é alterada e, conseqüentemente, altera-se a amplitude da função de onda do estado final. Além disso, a seção transversal de absorção de fotoelétrons do átomo absorvedor altera-se em função da energia do raio X.

Devido ao fato da amplitude da onda retroespalhada variar com a distância R do átomo retroespalhador (com R^{-2}) e o tipo do átomo (a função de espalhamento depende do número atômico Z do átomo espalhador), cada átomo do ambiente local irá modificar, de forma única, a absorção que seria observada em átomos livres. Porém, se considerarmos redes cristalinas ou moléculas, elas geralmente apresentam altas simetrias, isto é, vários

átomos idênticos estarão à uma distância comum do átomo absorvedor. Esses átomos são geralmente referenciados como átomos que ocupam uma esfera de raio R . Considerando, então, uma molécula ou uma estrutura no estado sólido/cristalino, várias esferas estarão próximas ao átomo alvo/absorvedor. Desta forma, é conveniente utilizar um modelo em que o fotoelétron é espalhado por uma esfera de átomos espalhadores e não por átomos individuais.

3.6.3 A equação de EXAFS

Ao derivar um modelo para o sinal de EXAFS, assume-se que o ambiente local perturba o coeficiente de absorção μ_0 do átomo livre. O coeficiente de absorção medido é então dado por:

$$\mu = \mu_0[1 + \chi(k)], \quad (3.20)$$

sendo $\chi(k)$ o sinal de EXAFS, e $k = 2\pi/\lambda$ é a intensidade do vetor de onda do fotoelétron. Incorporando as considerações já citadas anteriormente (isto é, a energia do fotoelétron é de ~ 30 eV ou mais, e apenas espalhamentos simples ocorrem), a expressão para o sinal de EXAFS pode ser escrita como:

$$\chi(k) = \sum_j A_j(k) e^{-\beta_j(k)} \times \text{sen}(2kR_j + \Phi_j(k)). \quad (3.21)$$

Essa equação é a soma sobre ondas senoidais amortecidas, em que cada onda representa o retroespalhamento de um elétron por uma esfera de átomos (o índice j refere-se a cada uma das esferas de átomos espalhadores).

O termo $2kR_j$ resulta da mudança de fase que o fotoelétron sofre entre sair do átomo absorvedor, ser retroespalhado pelo átomo na posição R_j , e retornar ao átomo absorvedor. A mudança de fase adicional, $\Phi_j(k)$, surge devido ao fotoelétron viajar através dos potenciais espacialmente diferentes dos átomos absorvedor e retroespalhador.

A amplitude $A_j(k)$ de cada onda é dada por

$$A_j(k) = \frac{N_j}{kR_j^2} f_j(k) S_0^2, \quad (3.22)$$

sendo N_j o número de átomos espalhadores do mesmo tipo numa mesma distância R_j do átomo absorvedor (degenerescência da esfera espalhadora) e $f_j(k)$ a amplitude da função

complexa que descreve o espalhamento, que representa a dependência da energia do espalhamento do fotoelétron pelo átomo i . E o termo S_0^2 é o fator de redução eletrônico passivo, o qual é fortemente determinado pelo átomo absorvedor, que inclui todos os elétrons passivos, com exceção do fotoelétron. Ao remover-se o fotoelétron do átomo absorvedor, os elétrons restantes passam a experimentar um novo potencial elétrico. À medida que o átomo é excitado pela remoção do elétron, a blindagem do núcleo é removida e, conseqüentemente, o núcleo provavelmente atrairá ainda mais os elétrons vizinhos, reduzindo assim suas energias. O efeito resultante dos elétrons passivos sobre o sinal de XAFS é atenuá-lo [36].

Nossa análise, até este ponto, nos permite perceber que a amplitude de cada onda é uma função dos parâmetros N_j e R_j . Além disso, $f_j(k)$, assim como a mudança de fase $\Phi_j(k)$, são funções dependentes do número atômico Z_j . Desta forma, podemos extrair esses parâmetros para cada esfera espalhadora ao analisar o espectro de EXAFS. Porém a amplitude decresce com R_j^{-2} , indicando que o sinal decresce rapidamente para átomos distantes.

O fator de amortecimento exponencial da equação 3.21 é responsável por processos adicionais que modificam a função de onda do estado final. Esse fator pode ser representado como um produto, ou seja:

$$e^{-\beta_j(k)} = e^{\frac{-2R_j}{\lambda_e}} e^{-2k^2\sigma_j^2}. \quad (3.23)$$

A primeira exponencial em 3.23 leva em conta o tempo de vida finito do estado final. O fotoelétron ao ser ejetado deixa pra trás um buraco no átomo absorvedor, e preencher este buraco com um novo elétron representa o fim do estado final. O tempo de vida típico do buraco é da ordem de 1 femtossegundo. O fotoelétron também possui um tempo de vida, uma vez que o mesmo pode ser ejetado para fora do sistema. Ambos os processos podem destruir a coerência entre as componentes da função de onda do estado final e também destruir a interferência construtiva. A forma da primeira exponencial da eq. 3.23 é fenomenológica, e é parametrizada em termos do livre caminho médio λ_e do fotoelétron. Por sua vez, a segunda exponencial da eq. 3.23 leva em conta o fato que os átomos estão em constante movimento térmico e que a posição dos átomos em uma esfera espalhadora está distribuída em torno de um raio médio, R_j . Os fotoelétrons são

espalhados com uma fase levemente diferente em cada átomo, causando um "borrão" no sinal de EXAFS. De forma análoga, deformações localizadas (desordem estática) causam um efeito similar às posições atômicas. Para modelar a agitação térmica e a desordem estática, considera-se uma distribuição gaussiana dos mesmos como termo de correção, sendo que o parâmetro σ_j atua como um fator de pares Debye-Waller entre o absorvedor e um átomo de espalhamento.

De forma geral, a equação de EXAFS pode ser escrita como:

$$\chi(k) = \sum_j S_0^2 \frac{N_j}{kR_j^2} e^{\frac{-2R_j}{\lambda_e}} e^{-2k^2\sigma_j^2} f_j(k) \text{sen}(2kR_j + \Phi_j(k)). \quad (3.24)$$

Uma vez que a equação de EXAFS é função dos vetores de onda k e não da energia, é conveniente converter o sinal de EXAFS, $\chi(k)$ em 3.24, para o espaço k utilizando a expressão

$$k = \sqrt{\frac{2m_e(E - E_0)}{\hbar^2}}. \quad (3.25)$$

Ao converter o sinal de EXAFS para o espaço dos vetores de onda é conveniente multiplicar $\chi(k)$ por um fator k^n para compensar o decaimento da amplitude de onda em altos valores de k . Na figura 3.14 apresentamos o resultado da multiplicação do sinal de EXAFS por diferentes fatores de k . Com um k^1 observamos que o sinal de EXAFS apresenta um forte decaimento com o aumento do vetor de onda, ao passo que multiplicando por um fator de k^2 as oscilações de EXAFS sofrem uma forte redução do fator de amortecimento.

A função $\chi(k)$, como citado anteriormente, é a somatória de várias funções seno de diferentes frequências. A separação dessas frequências é obtida através da aplicação da transformada de Fourier (TF) da oscilação $k^n\chi(k)$

$$TF(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{min}}^{k_{max}} W(k) k^n \chi(k) e^{i2kR} dk \quad (3.26)$$

sendo $W(k)$ é a função janela que minimiza os efeitos de borda (ondas) no início e no fim dos dados da TF devido ao intervalo finito entre k_{min} e k_{max} . k^n é utilizado para enfatizar a região de alto k de $\chi(k)$.

A TF converte o sinal de EXAFS $k^n\chi(k)$ do espaço das frequências para o espaço das distâncias (R), nos fornecendo uma pseudofunção de distribuição radial com picos próximos às distâncias entre o átomo absorvedor e o átomo espalhador. Entretanto, cada

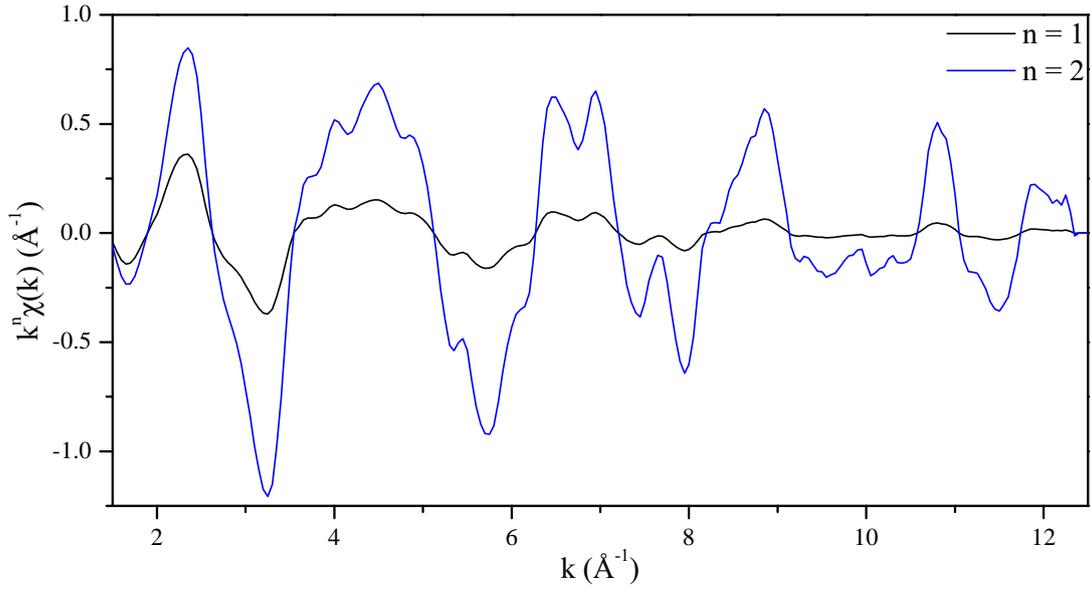


Figura 3.14: *Sinal de EXAFS para a amostra de $TbMnO_3$ (temperatura ambiente) no espaço k , com as ponderações de k^1 e k^2 .*

pico pode representar a contribuição de mais de uma esfera retroespalhadora. A TF se torna conveniente na hora de escolher entre quais caminhos de espalhamentos irão contribuir significativamente para a construção da função teórica de EXAFS.

Na equação 3.26 o fator de fase $\delta_i(k)$ não foi incluído a fim de tornar a equação mais simples. Por esse motivo o resultado é denominado pseudofunção de distribuição radial, uma vez que no resultado dessa operação as posições dos picos não correspondem exatamente às distâncias interatômicas reais. Deve-se salientar que sem a correção de fase os picos da TF no espaço R ficam deslocados entre 0,2 e 0,5 Å, aproximadamente [36].

A largura da função janela $W(k)$ está diretamente ligada à largura dos picos da TF. Um intervalo menor Δk resulta em picos mais largos e, conseqüentemente, na redução da resolução das distâncias interatômicas mais próximas. Duas esferas de espalhamento com números atômicos parecidos podem ser distinguidas na TR se elas são distintas o suficiente em frequência. Essa distinção é observada quando a diferença entre as distâncias é maior que a resolução dos picos ΔR limitada por [40]

$$\Delta R = \frac{\pi}{2\Delta k}, \quad (3.27)$$

o que nos fornece um resolução de $\Delta R \geq 0,13 \text{ \AA}$ para um intervalo de $\Delta k = 12 \text{ \AA}^{-1}$.

Desta forma, para uma alta resolução, o maior valor possível de k deve ser utilizado. Na prática, esse valor é determinado pela razão sinal/ruído e pela posição (em valores de energia) da próxima borda de absorção.

3.7 Espectroscopia de Impedância

Quando um sólido dielétrico é submetido a um campo elétrico, dois efeitos podem ser observados: polarização e/ou condução elétrica. Contudo, se o campo aplicado para polarizar o material for aplicado em modo alternado, os dipolos elétricos não são capazes de responder instantaneamente às oscilações do campo elétrico [41]. O campo oscilante aplicado sobre a amostra e a reorientação dos dipolos elétricos do material ficam desta forma defasados, originando uma dissipação de energia. Este efeito é conhecido como relaxação dielétrica, e a grandeza que quantifica este fenômeno é a permissividade dielétrica complexa dada por

$$\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \quad (3.28)$$

sendo que a parte real ε' é a permissividade relativa, e a parte imaginária ε'' é o fator de dissipação dielétrica do material. A dissipação de energia, sob a forma de calor, pode ser descrita pela expressão:

$$tg\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (3.29)$$

A técnica utilizada para estudar o comportamento da permissividade complexa, bem como a dissipação de energia é a espectroscopia de impedância. Na técnica de espectroscopia de impedância a amostra é submetida a um potencial elétrico externo alternado $V(t) = V_0 e^{-i\omega t}$, que responderá a excitação com uma corrente $I(t) = \frac{dQ(t)}{dt} = i\omega CV$, sendo C a capacitância da amostra dada por:

$$C = \varepsilon_0 \frac{A}{d} \quad (3.30)$$

Com A e d sendo a área e a espessura da amostra, respectivamente

É possível então determinar ε' e ε'' ao considerar a amostra como um circuito RC paralelo, para o qual a admitância complexa pode ser expressa como

$$Y = G + iB \quad (3.31)$$

sendo G a condutância e B a susceptância. Assim, as partes real e imaginária da constante dielétrica podem ser expressas por

$$k' = \frac{Gd}{\omega A \varepsilon_0} \quad (3.32)$$

$$k'' = \frac{Bd}{\omega A \varepsilon_0} \quad (3.33)$$

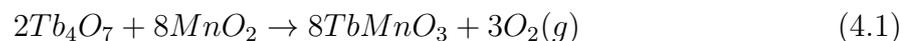
A técnica de espectroscopia de impedância consiste em submeter a amostra a ser analisada a um campo elétrico alternado $V(t) = V_0 e^{i\omega t}$ com frequência variável, $\omega = 2\pi f$, e pequena amplitude. A amostra por sua vez, responde com uma corrente alternada $I(t) = I_0 e^{i(\omega t + \theta)}$. Registra-se, então, um espectro de impedância em função da frequência f ou da frequência angular ω . Vários fatores intrínsecos, como a composição química, estrutura molecular ou cristalina, homogeneidade, presença e tipo de portadores de cargas, afetam o espectro obtido. Outras variáveis extrínsecas, como temperatura e pressão, podem ser controladas e seus efeitos sobre a amostra são estudados através dessa técnica.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 Processamentos dos Pós Cerâmicos

Os pós utilizados nas análises e fabricação dos corpos cerâmicos de $TbMnO_3$ foram processados a partir de pós de Tb_4O_7 (*Alfa Aesar* 99,9%) e MnO_2 (*Alfa Aesar* 99,9%) misturados estequiometricamente segundo a proporção

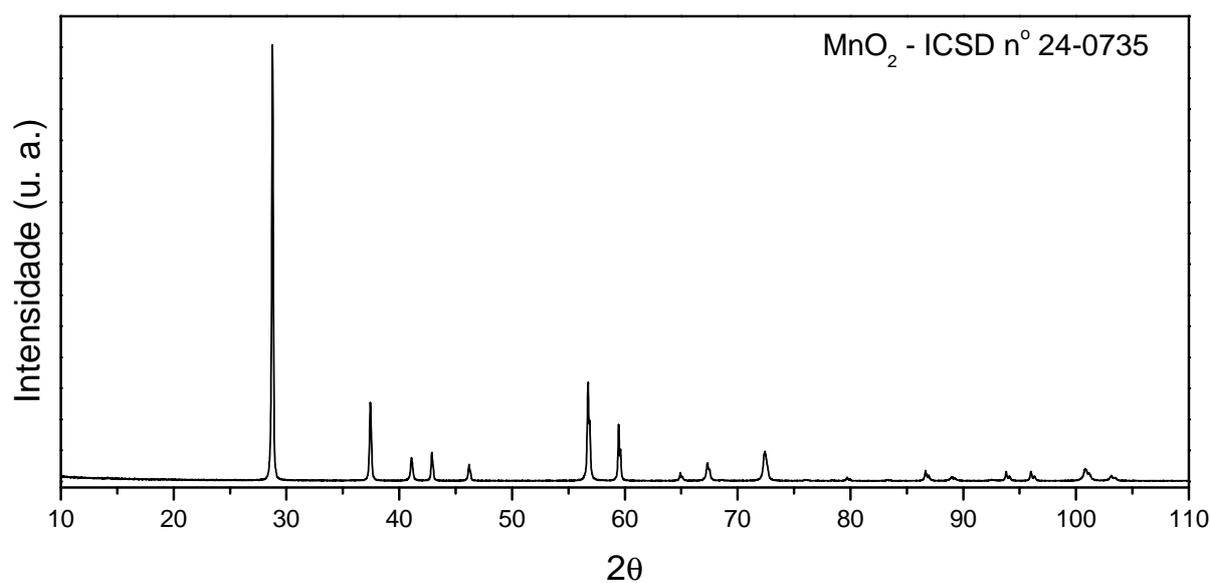


Os pós de Tb_4O_7 e MnO_2 foram pesados em balança analítica de precisão (*Shimadzu AUW220D*, 10^{-5} g) e depois, misturados/moídos em um moinho planetário de bolas de altas energias (*Retsch PM100*). Utilizou-se vaso de moagem de zircônia e esferas de zircônia, com 3 mm de diâmetro, com razão entre a massa de amostra e a massa de esferas de 1 : 2. Os pós foram submetidos ao processo de moagem durante 12 h, subdividido em 12 etapas de 1 hora cada, intercaladas com 10 minutos de pausa. Tais parâmetros foram estabelecidos por R. A. M. Gotardo em um trabalho realizado no presente grupo de pesquisa [32]. Após o processo de moagem o pó obtido foi caracterizado por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura¹.

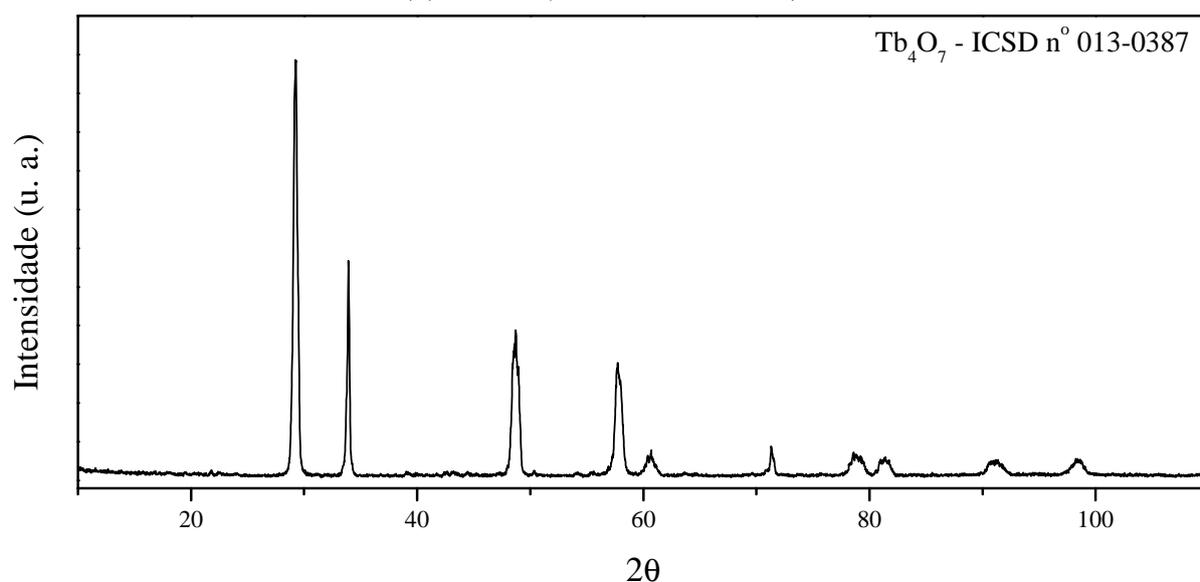
Nas figuras 4.1a e 4.1b apresentamos as análises de difração de raios X obtidas para os precursores de MnO_2 e Tb_4O_7 , respectivamente. Ambos precursores apresentaram apenas as fases MnO_2 e Tb_4O_7 , respectivamente, sem a presença de fases secundárias e/ou

¹Todos os resultados de microscopia eletrônica de varredura foram adquiridos em um microscópio *Shimadzu Superscan SSX-550* utilizando elétrons secundários para construção das imagens.

contaminantes.



(a) *MnO₂* (Alfa Aesar, 99,9%).

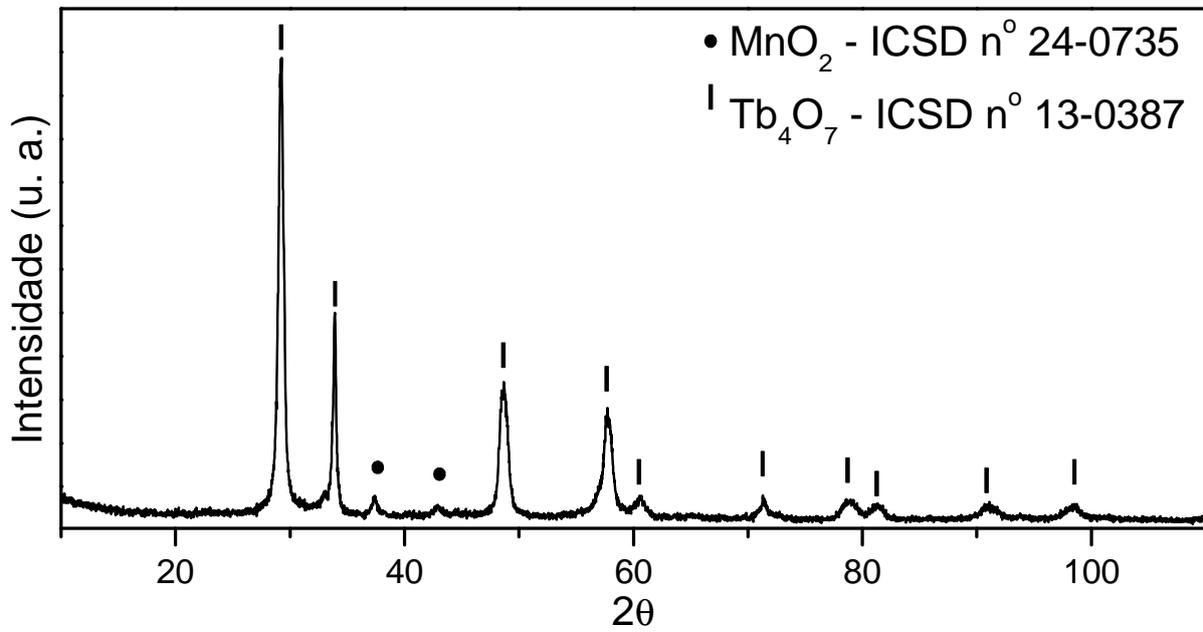


(b) *Tb₄O₇* (Alfa Aesar, 99,9%).

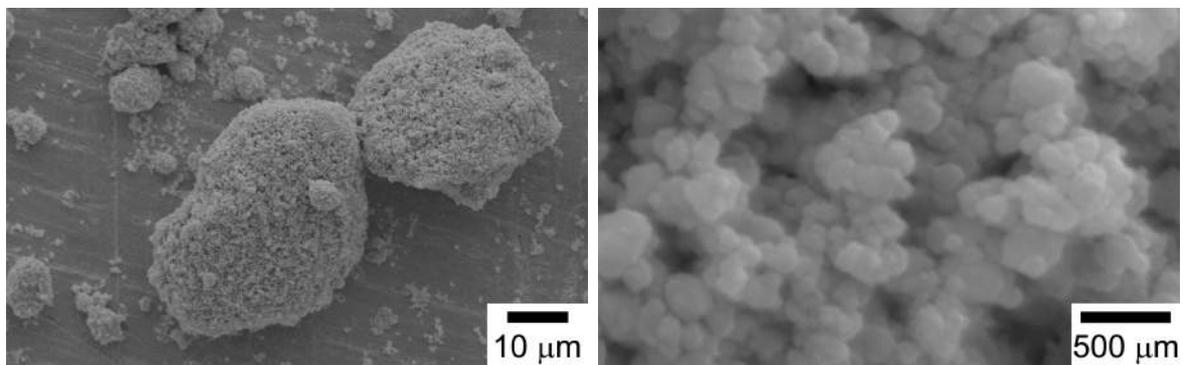
Figura 4.1: Perfis de difração de raios X obtidos para os precursores de *MnO₂* e *Tb₄O₇*. Apenas picos de difração referentes as fases principais dos pós precursores foram observadas.

Na figura 4.2a apresenta-se os resultados obtidos por difração de raios X realizados na amostra moída por 12 h e sem tratamento térmico pós-moagem, que revelaram que o processo de moagem empregado não foi suficiente para a formação da fase desejada,

$TbMnO_3$, esse pó é constituído apenas de uma mistura dos dois precursores de partida. Já nas figuras 4.2b e 4.2c observa-se os resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura da mesma amostra, a qual consiste de grandes aglomerados, da ordem de dezenas de micrômetros, compostos por pequenas partículas com diâmetros da ordem de dezenas de nanômetros, com morfologia preferencialmente esférica.



(a)



(b)

(c)

Figura 4.2: Resultados de (a) difração de raios X, (b) e (c) microscopia eletrônica de varredura da amostra $Tb_4O_7 + MnO_2$, após moagem de altas energias de 12 h, sem tratamento térmico.

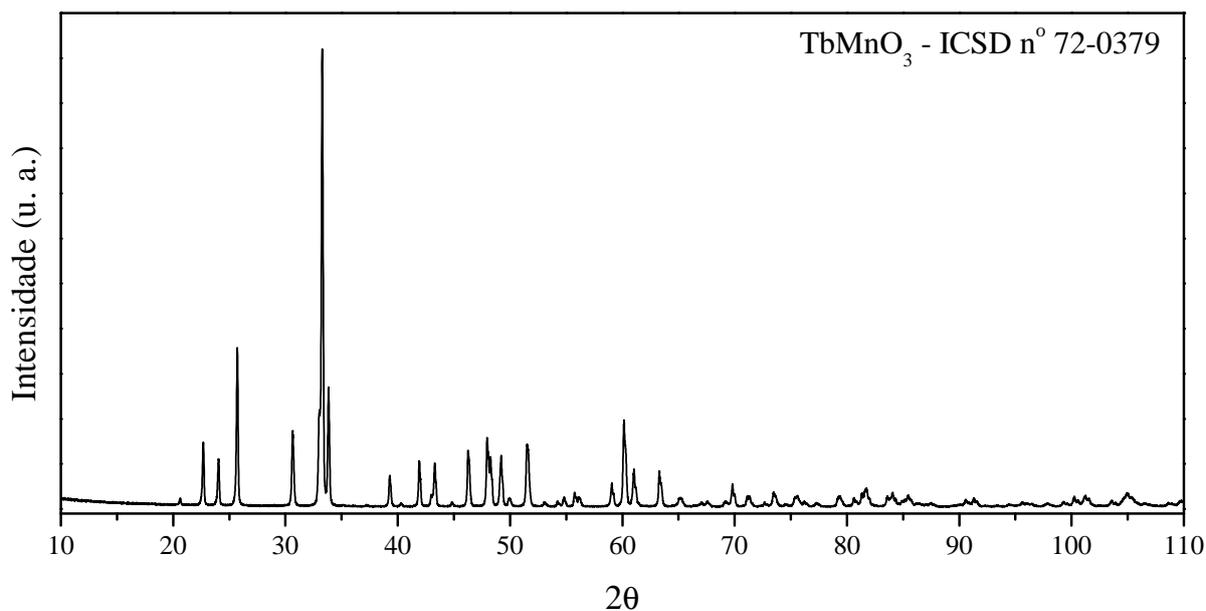
Após o processo de moagem o pó foi submetido a um tratamento térmico em forno resistivo em atmosfera livre. Esse tratamento térmico consistiu de uma rampa de aque-

cimento a uma taxa de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, seguida de um patamar de 1 h em $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, e finalizado com o resfriamento conforme a inércia térmica do forno utilizado. Esse procedimento, por sua vez, foi determinado em um estudo anterior realizado no presente grupo de pesquisa [32]. A figura 4.3a apresenta o perfil de difração de raios X obtido para a amostra tratada termicamente, todos os picos apresentados foram indexados com a ficha n° 72 – 0379 do banco de dados cristalográficos "Inorganic Crystal Structural Database"(ICSD), que é referente ao composto $TbMnO_3$, de simetria ortorrômbica e pertencente ao grupo espacial $Pbnm$. Nenhum traço de fase secundária ou mesmo presença de resíduos de precursores foi observado.

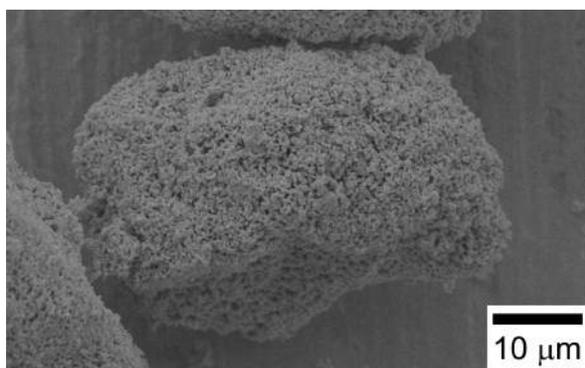
Nas figuras 4.3b e 4.3c apresentam-se os resultados de microscopia eletrônica de varredura da amostra tratada termicamente. Observou-se um grande aumento do tamanho das partículas, passando de algumas dezenas de nanômetros, figura 4.2c, para centenas de nanômetros, figura 4.3c. O que também pode ser observado é o início do processo de sinterização das partículas, figura 4.3c, caracterizada pela formação de "pescoços" responsáveis pelo início do fluxo de massa entre as partículas.

Como os pós processados destinam-se à produção de corpos cerâmicos de alta densidade, a microestrutura apresentada pelos pós após o tratamento térmico não se mostra favorável ao bom empacotamento e densificação de corpos cerâmicos. Desta forma, foi necessário a redução do tamanho de partículas, bem como a eliminação dos grandes aglomerados observados de forma abundante no pó após tratamento térmico. Assim, realizou-se um acompanhamento por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X do pó tratado frente ao emprego de diferentes tempos de remoagem (15, 30, 60, 120, 300, 720, 1080, 1440, 2160 e 2880 minutos). Tais análises serviram para acompanhar a redução do tamanho de partículas e aglomerados/agregados, bem como a possível alteração da estrutura cristalina das amostras.

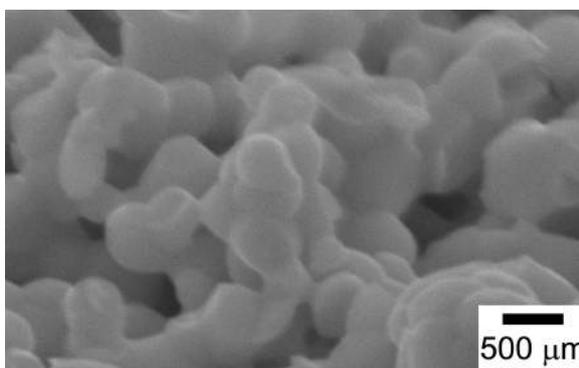
Na figura 4.4 apresenta-se os resultados obtidos da análise de MEV em função do tempo de remoagem. Observa-se uma redução no tamanho das partículas bem como a redução do tamanho e quantidade de aglomerados/agregados com o aumento do tempo de remoagem. Com apenas 15 minutos de remoagem não se observa uma mudança considerável no tamanho médio das partículas e aglomerados, ou mesmo na presença desses aglomerados e da estrutura de "pescoços", figuras 4.4a e 4.4b. A partir de 60 minutos



(a)



(b)

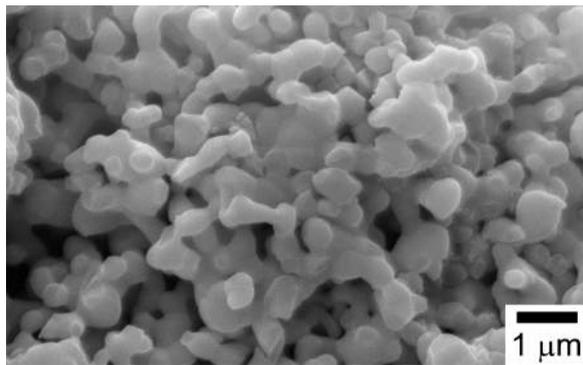


(c)

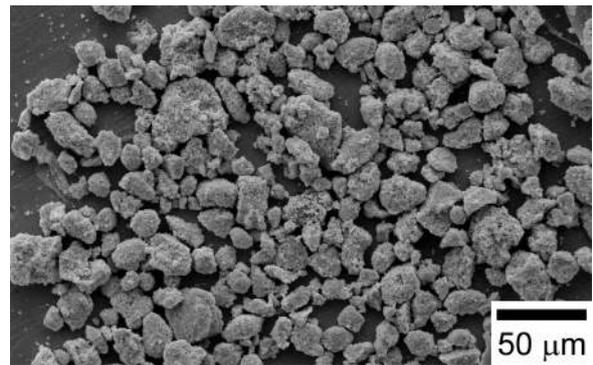
Figura 4.3: Resultados de (a) difração de raios X, (b) e (c) microscopia eletrônica de varredura do pó de $Tb_4O_7 + MnO_2$, após tratamento térmico a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h, em atmosfera livre. Todos os picos observados coincidem com aqueles presentes na ficha n° 72 – 0379, $TbMnO_3$, do banco de dados cristalográficos ICSD.

de remoagem, figuras 4.4c e 4.4d, já se observa que a estrutura de "pescoços" formados durante o processo de tratamento térmico começam a ser quebradas. No que tange aos aglomerados, eles sofrem uma considerável redução na quantidade e tamanho. Com o aumento do tempo de moagem observa-se uma diminuição do tamanho das partículas e da quantidade/tamanho dos aglomerados estabilizando após aproximadamente 1440 minutos (24 horas) de moagem, figuras 4.4o e 4.4p. Um ótimo resultado, com vista à

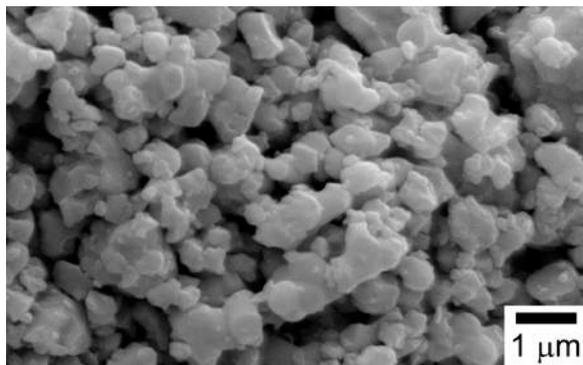
densificação dos corpos cerâmicos, obtido no processo de remoagem dos pós cerâmicos trata-se da quase completa eliminação dos aglomerados de partículas, como pode ser observado nas imagens das amostras de 1440 e 2880 minutos, figuras 4.4p e 4.4r. Em ambos os tempos de remoagem observa-se a presença de uma quantidade extremamente reduzida de aglomerados, e mesmo estes tratam-se de aglomerados de até $5\ \mu\text{m}$ de diâmetro e pouco porosos, ao contrário dos aglomerados observados na amostra moída por apenas 15 minutos, figuras 4.4a e 4.4b.



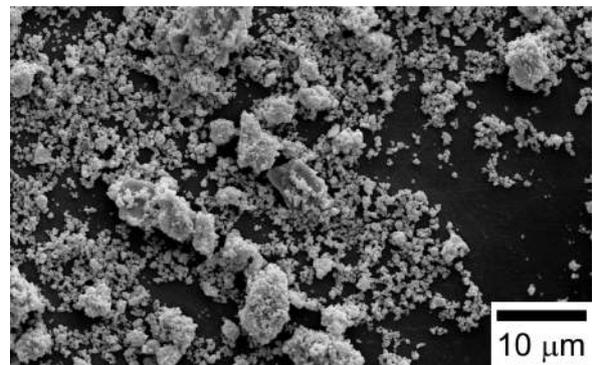
(a) 15 minutos.



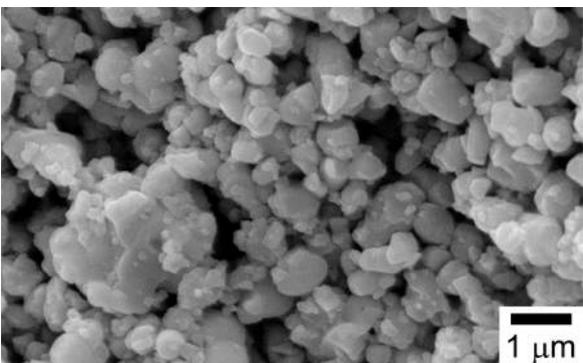
(b) 15 minutos.



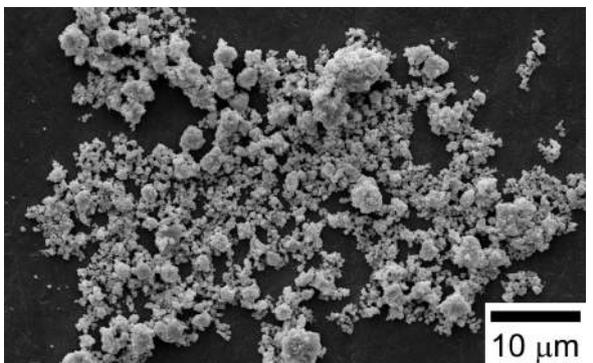
(c) 30 minutos.



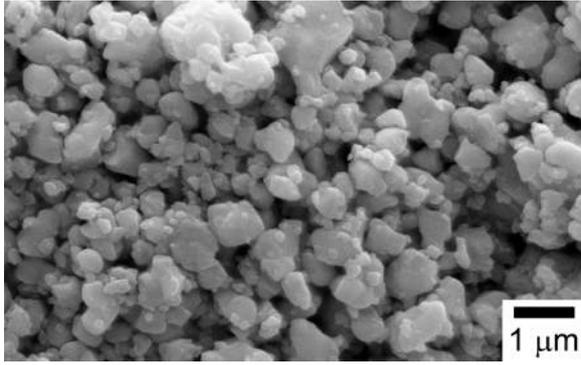
(d) 30 minutos.



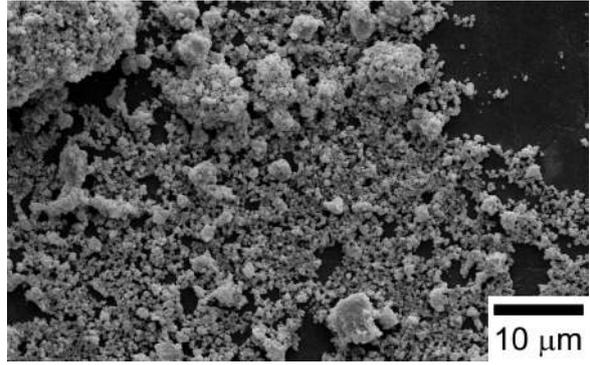
(e) 60 minutos.



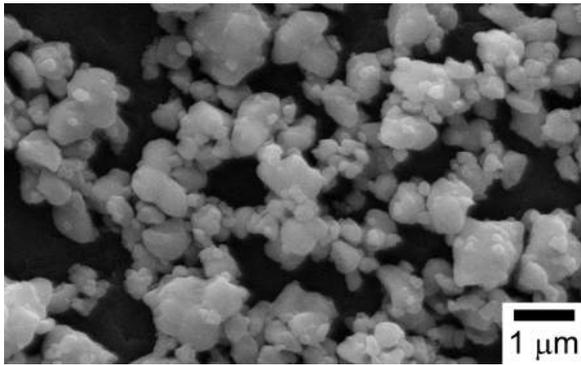
(f) 60 minutos.



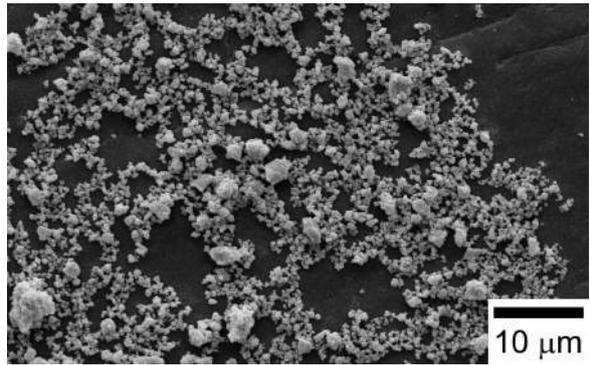
(g) 120 minutos.



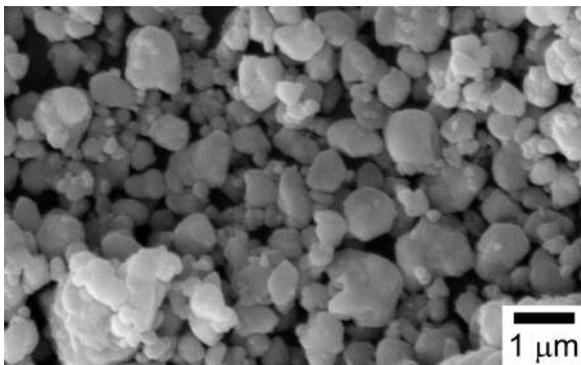
(h) 120 minutos.



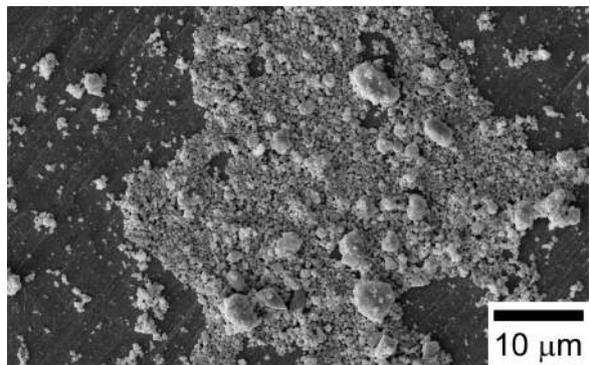
(i) 300 minutos.



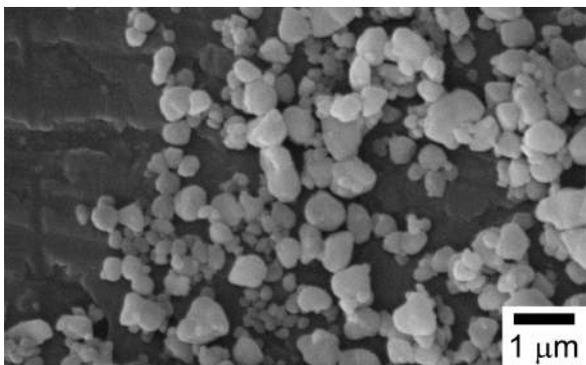
(j) 300 minutos.



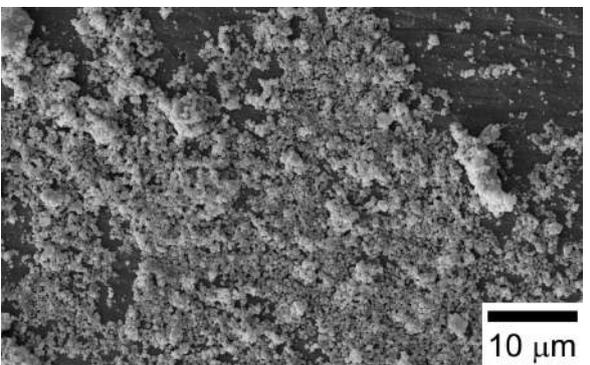
(k) 720 minutos.



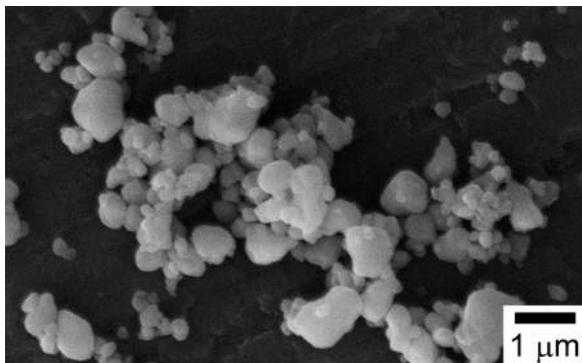
(l) 720 minutos.



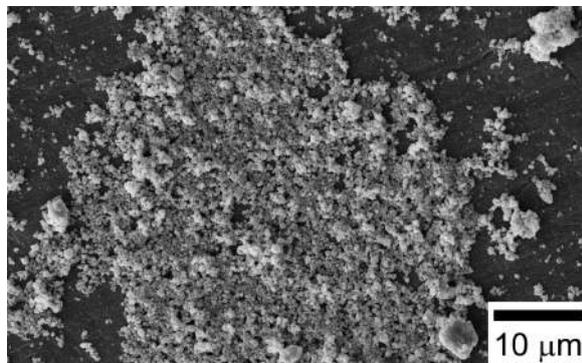
(m) 1080 minutos.



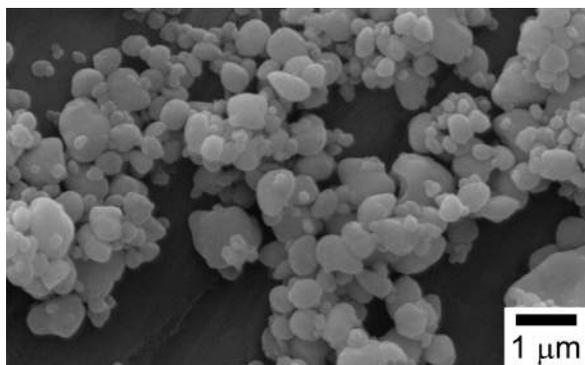
(n) 1080 minutos.



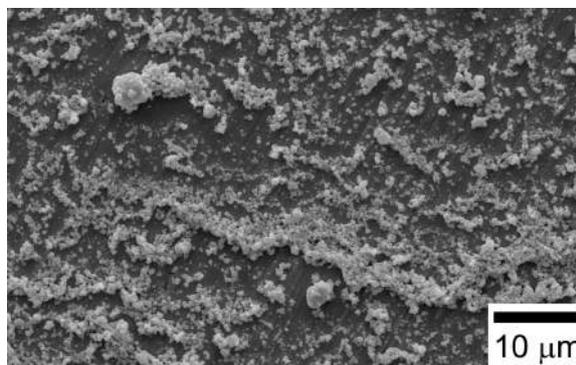
(o) 1440 minutos.



(p) 1440 minutos.



(q) 2880 minutos.



(r) 2880 minutos.

Figura 4.4: *Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, em diferentes magnificações, dos pós de $TbMnO_3$, remoídos durante 15, 30, 60, 120, 300, 720, 1080, 1440 e 2880 minutos após tratamento térmico.*

Segundo C. Suryanarayana "*Durante o processo de moagem de altas-energias de pós as partículas são repetidamente achatadas/laminadas, soldadas a frio, fraturadas e ressoldadas.*"[23]. Contudo, observando a evolução da microestrutura do pó, figuras 4.4a a 4.4r, não observa-se todos estes processos ao longo da moagem, verifica-se apenas a presença do processo de fratura ao longo do processo de moagem. Os outros três processos (achatamento/laminação, soldagem a frio e ressoldagem) parecem não ocorrer no processo de remoagem, o processo de achatamento pode ser descartado uma vez que as partículas observadas a partir de 60 minutos de moagem mantiveram-se preferencialmente esféricas e o processo de solda/ressolda poderia ser cogitado se em algum momento do processo de ressoldagem fosse observado um aumento do tamanho de partículas, mas isto não foi observado em nenhuma das micrografias adquiridas.

Uma evolução semelhante à evolução do tamanho das partículas pode ser observada ao acompanhar o tamanho médio de cristalito, figura 4.5, obtidos a partir do refinamento dos perfis de difração apresentados para cada amostra, figura 4.6, e da equação de Scherrer [42]. Para a amostra moída durante 15 minutos, verificou-se a presença de cristalitos com tamanho médio em torno de 300 nm. Com o aumento do tempo de moagem observa-se uma queda abrupta do tamanho médio desses cristalitos até 60 minutos de moagem, seguido de uma suave redução até estabilizar-se em torno de 78 nm, após 2160 minutos (36 horas) de moagem.

Outro fator importante observado ao longo do processo de remoagem dos pós de $TbMnO_3$, foi que esta manteve sua estrutura cristalina. Não se observou mudanças estruturais, tais como amorfização, ou mesmo mudanças de simetria ao longo de todo o processo de remoagem, como pode ser observado nos perfis de difração obtidos para cada tempo de remoagem, expostos na figura 4.6.

Ao contrastar todos os resultados obtidos do estudo de remoagem dos pós de $TbMnO_3$, escolheu-se 1440 minutos (24 horas) de remoagem como tempo a ser utilizado na preparação desses pós. Essa escolha advém do fato de se observar uma estabilização do tamanho das partículas a partir de 1440 minutos, redução do tamanho e quantidade de aglomerados de partículas, figura 4.4, e também início da estabilização do tamanho médio de cristalito, figura 4.5.

A seguir apresenta-se os resultados dos estudos de densificação dos corpos cerâmi-

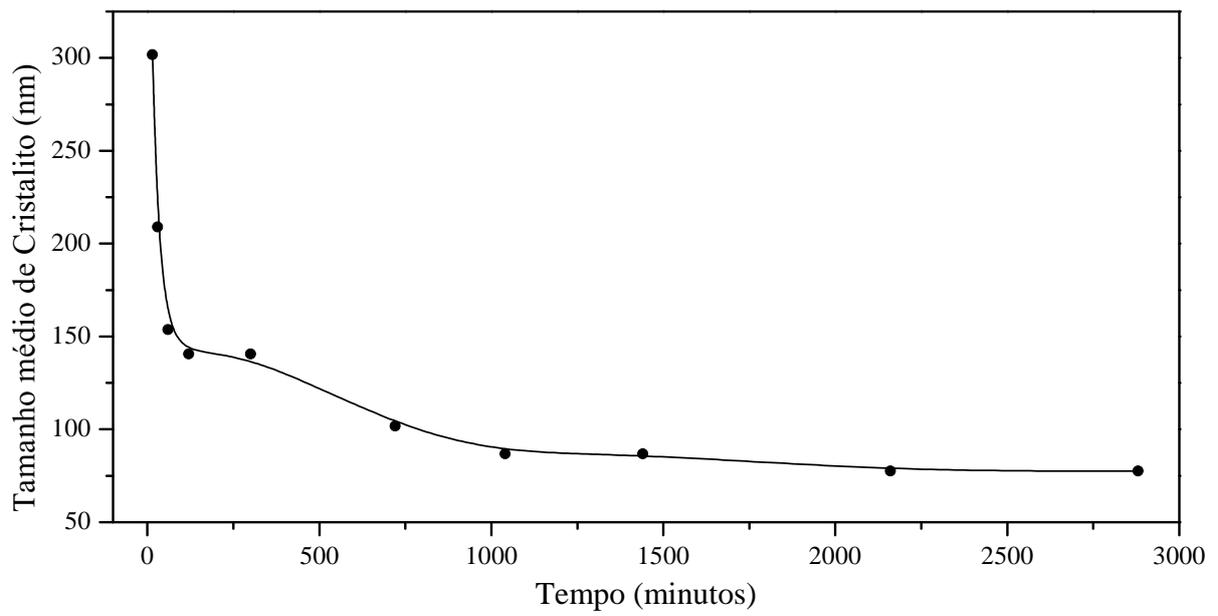


Figura 4.5: *Tamanho médio de cristalito em função do tempo de remoagem, determinados a partir da equação de Scherrer [42] e dos dados da análise de difração de raios X, para os pós de TbMnO₃.*

cos a partir dos pós obtidos nos estudos de remoagem.

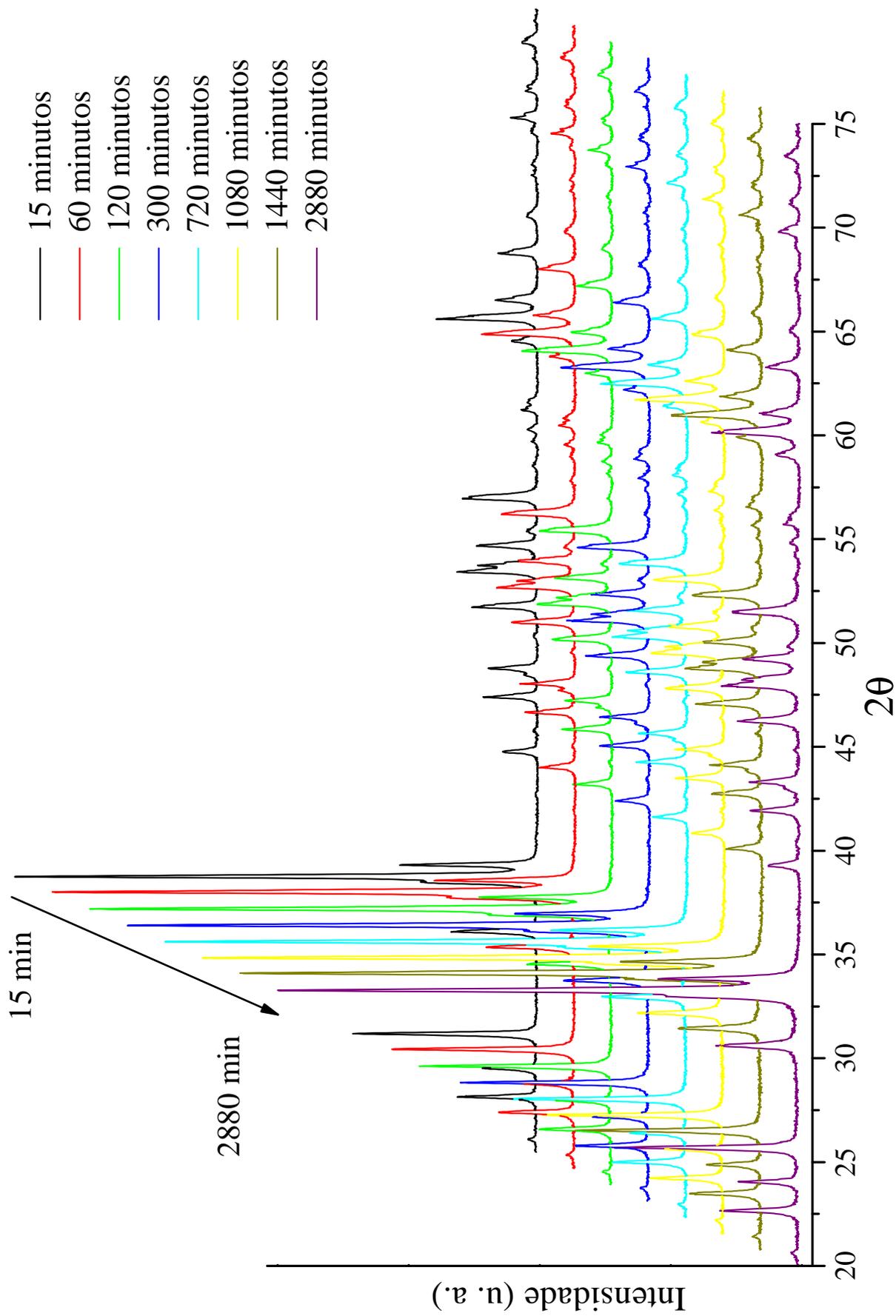


Figura 4.6: Perfil de difração do pó $TbMnO_3$ em função do tempo de moagem.

4.2 Estudo de Densificação dos Corpos Cerâmicos

Com o objetivo de determinar os parâmetros de sinterização para produção dos corpos cerâmicos, estudos de contração linear em função da temperatura foram realizados para a determinação das temperaturas iniciais de sinterização. Para as medidas de dilatométrica, um cilindro de $TbMnO_3$, com aproximadamente 6 mm de diâmetro por 15 mm de comprimento, foi conformado uniaxialmente e em seguida prensado à aproximadamente 148 MPa em prensa isostática. A resposta da contração linear, figura 4.7, foi adquirida ao longo de uma rampa de aquecimento de 3 °C/min de 20 °C até 1400 °C.

Observando a derivada da contração linear em função da temperatura, figura 4.7, é possível identificar dois vales de máxima taxa de contração em torno de 1265 °C e 1340 °C. Visando a máxima taxa de contração linear, amostras foram sinterizadas nessas respectivas temperaturas. Duas amostras de $TbMnO_3$ foram conformadas uniaxialmente no formato de discos com aproximadamente 10 mm de diâmetro por 5 mm de comprimento, e em seguida prensadas isostaticamente à 148 MPa em temperatura ambiente. A curva de temperatura de sinterização das amostras consistiu de uma rampa de aquecimento a uma taxa de 3 °C/min seguida de um patamar de 10 h, tempo baseado em estudos realizados por Y. Cui e colaboradores [43], e finalmente resfriadas acompanhando a inércia térmica do forno resistivo.

Nas figuras 4.8a e 4.8b, podemos observar a microestrutura resultante da sinterização da amostra de $TbMnO_3$ à 1265 °C durante 10 horas. Observa-se que a temperatura utilizada no tratamento térmico não foi suficiente para a máxima densificação dos corpos cerâmicos. A amostra apresentou um aumento do tamanho de partículas, de uma distribuição de tamanho em torno de 500 nm para diâmetros superiores a 1 μm, e estruturas de pescoços característica do processo de sinterização.

Nas figuras 4.9a e 4.9b observa-se a microestrutura da superfície da amostra sinterizada à 1350 °C durante 10 horas. Em relação a amostra sinterizada à 1265 °C observa-se uma grande evolução na densificação do corpo cerâmico. A superfície da amostra apresenta uma quantidade menor de poros, porém, esses poros são da ordem de 1 μm, o que resultou em uma densidade relativa² inferior a 90%. Outra característica observada ao

²Densidade relativa determinada pelo método de imersão, utilizando o princípio de Arquimedes.

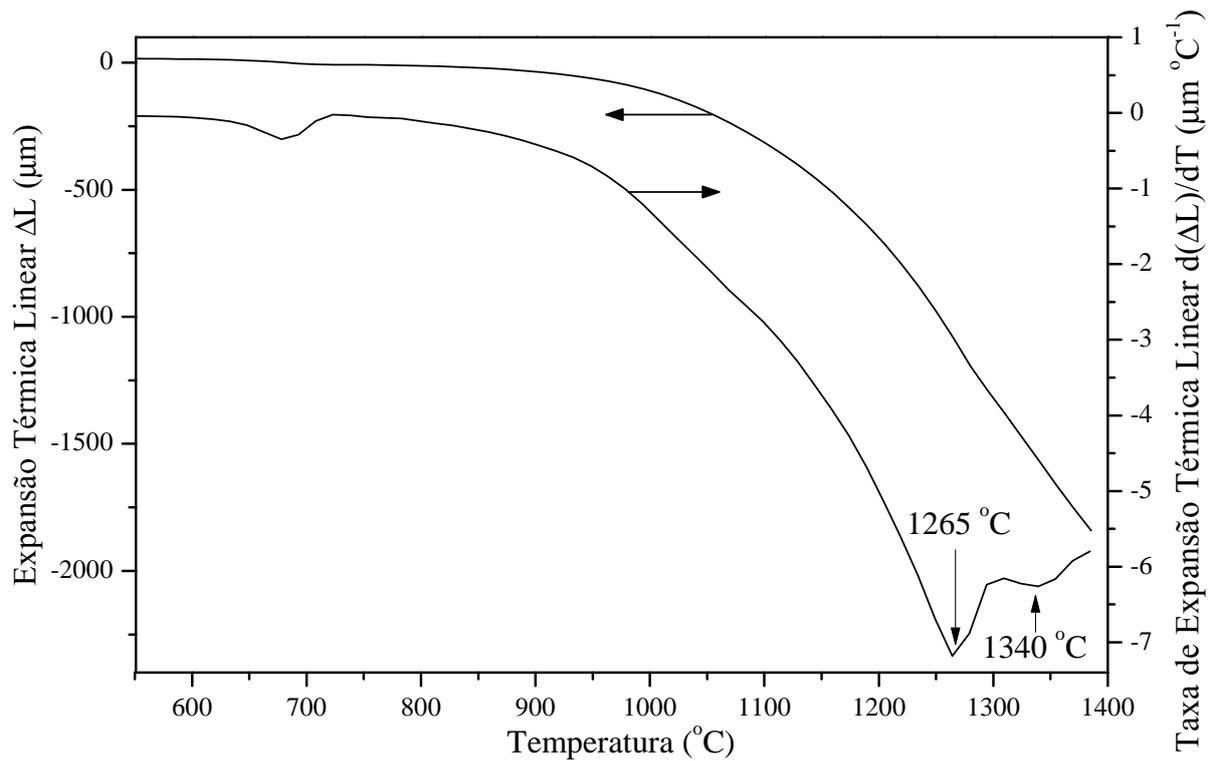
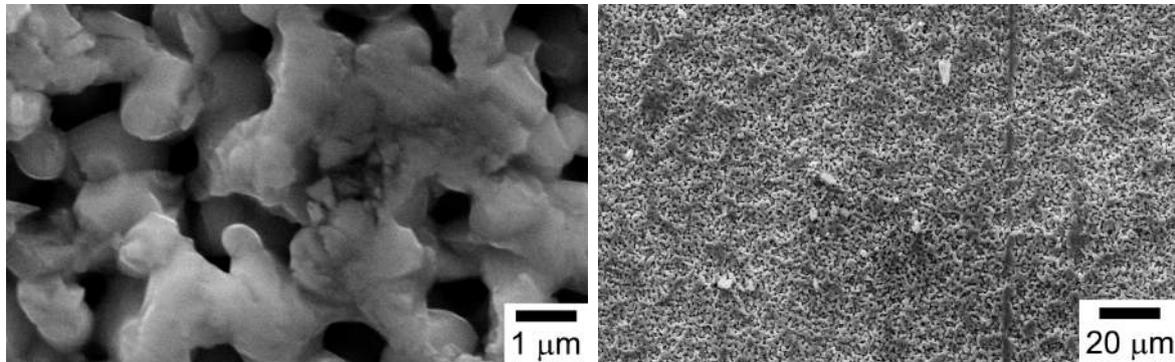


Figura 4.7: *Expansão linear e taxa de expansão linear em função da temperatura para o $TbMnO_3$.*



(a)

(b)

Figura 4.8: *Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície da amostra de $TbMnO_3$, como sinterizada, à 1265 °C, por 10 h.*

longo de toda a superfície da amostra foi a presença de microtrincas intergranulares³ e transgranulares⁴.

³Microtrincas que ocorrem ao longo dos contornos de grãos separando-os.

⁴Microtrincas que ocorrem ao longo do grão dividindo um único grão em dois ou mais pedaços.

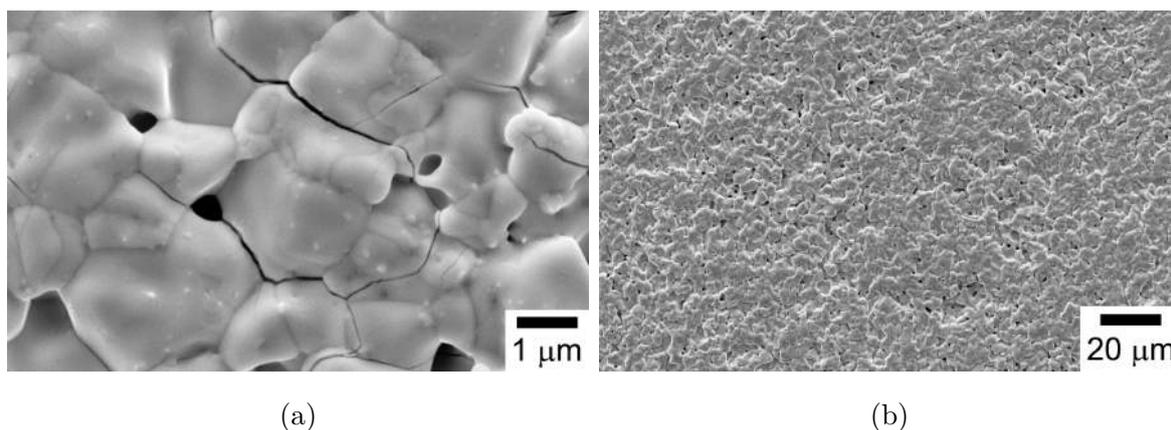


Figura 4.9: *Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície da amostras de $TbMnO_3$, como sinterizada, à 1350 °C, por 10 h.*

Em função das baixas densificações obtidas para as amostras tratadas à 1265 e 1350 °C, uma terceira amostra de $TbMnO_3$ foi sinterizada à 1400 °C durante 5 horas⁵, figura 4.10. Com o aumento da temperatura de sinterização, observou-se uma evolução positiva no processo de densificação que resultou na quase completa eliminação de poros, atingindo uma densidade relativa em torno de 96%. Observa-se novamente ao longo de toda a superfície da amostra microtrincas intergranulares e transgranulares. Do ponto de vista estrutural a amostra de $TbMnO_3$ sinterizada à 1400 °C apresentou estrutura ortorrômbica pertencente ao grupo espacial $Pbnm$ sem a presença de fases secundárias, como pode ser observado no perfil de difração de raios X, figura 4.11.

⁵A duração do patamar de sinterização utilizado para a temperatura de 1400 °C foi reduzido de 10 h para 5 h pois observou-se o surgimento de picos de difração referentes a uma fase rica em Térbio, resultante da decomposição da fase de $TbMnO_3$ como provável resultado da volatilização de Manganês.

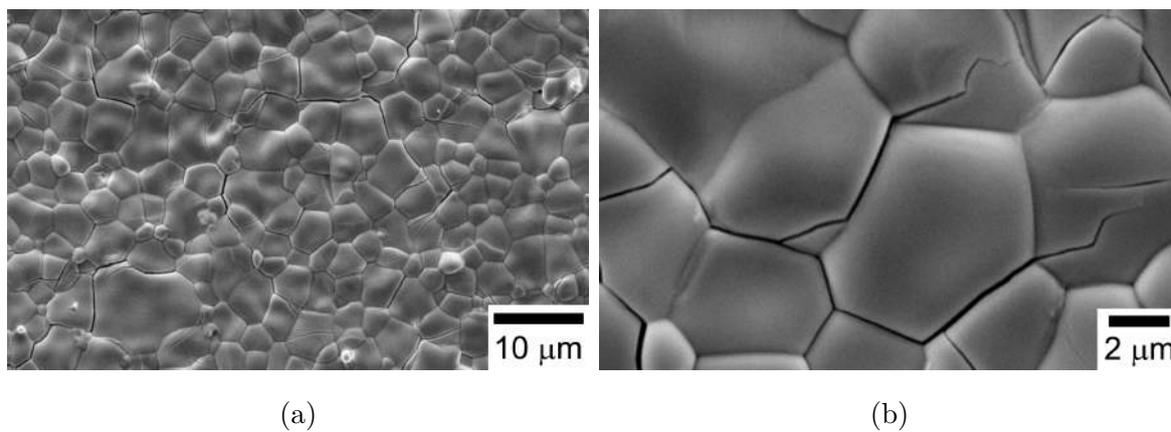


Figura 4.10: *Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra de $TbMnO_3$ sinterizada à 1400 °C, por 5 h.*

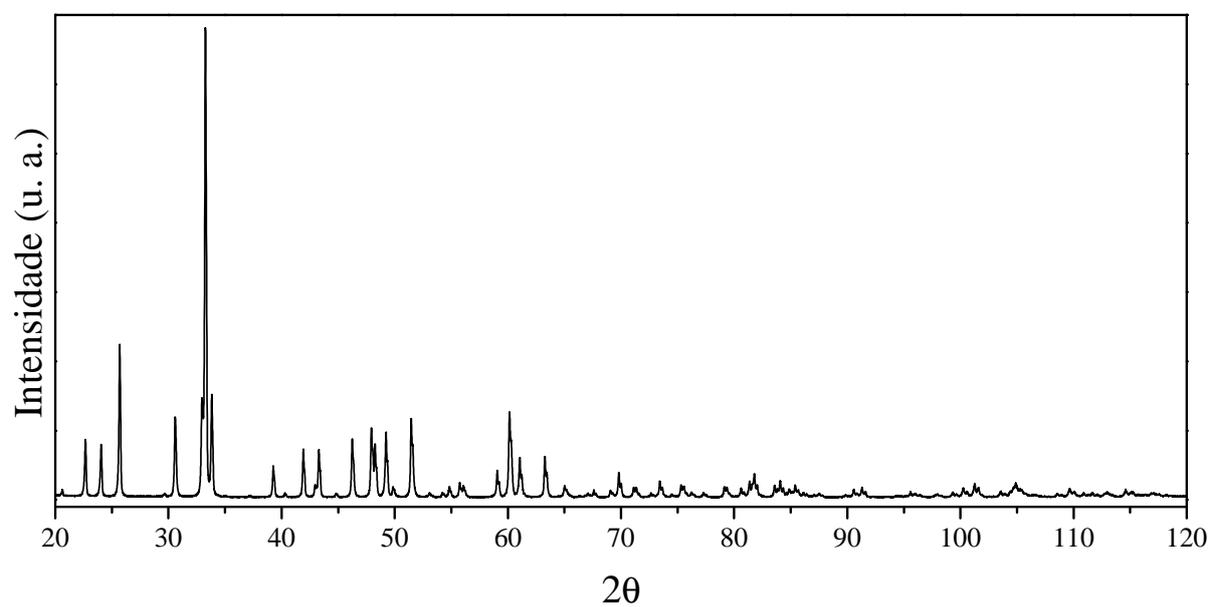


Figura 4.11: *Perfil de difração obtido para a amostra de $TbMnO_3$ sinterizada à 1400 °C durante 5 horas.*

4.3 Sinterização dos Corpos Cerâmicos de $TbMnO_3$ em Função da Atmosfera de Tratamento Térmico

Para o estudo de efeito de atmosfera de calcinação e sinterização dos corpos cerâmicos $TbMnO_3$, foram utilizadas 3 diferentes condições. As amostras foram calcinadas/sinterizadas em fluxo de argônio, fluxo de oxigênio e sem controle de atmosfera (doravante denominadas $TMO - A$, $TMO - O$ e $TMO - AL$, respectivamente), ou seja, sem fluxo de gás no interior do forno utilizado para os tratamentos térmicos.

O processo de preparação dos corpos cerâmicos consistiu das seguintes etapas:

1. Moagem dos pós precursores ($Tb_4O_7 + MnO_2$), 12 horas a 400 *RPM* com uma razão entre a massa de amostra e massa de esferas de 1 : 2;
2. Calcinação do pó cerâmico moído, em atmosfera controlada (oxigênio, atmosfera livre e argônio);
3. Remoagem do pó calcinado por 1440 minutos (24 h)⁶;
4. Conformação dos corpos cerâmicos e prensagem isostática a frio (pressão ~ 148 *MPa*);
5. Sinterização dos corpos cerâmicos a 1400 °C durante 5 horas em diferentes atmosferas (oxigênio, atmosfera livre e argônio).

As amostras sinterizadas apresentaram densidade relativa de 96,8%, 95,6% e 92,5% para as amostras $TMO - A$, $TMO - AL$ e $TMO - O$, respectivamente. Na figura 4.12 apresenta-se os resultados de microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras de $TbMnO_3$. Observa-se que as micrografias apresentadas nessa figura estão em boa concordância com os resultados obtidos para a densidade relativa dos corpos cerâmicos, uma vez que todas as amostras apresentaram uma superfície bem densificada com a presença de poucos poros.

Um fato recorrente em todas as amostras de $TbMnO_3$ sinterizadas ao longo deste trabalho é a presença de microtrincas ao longo da superfície das amostras, independente

⁶Admitiu-se que os resultados de remoagem não seriam consideravelmente diferentes.

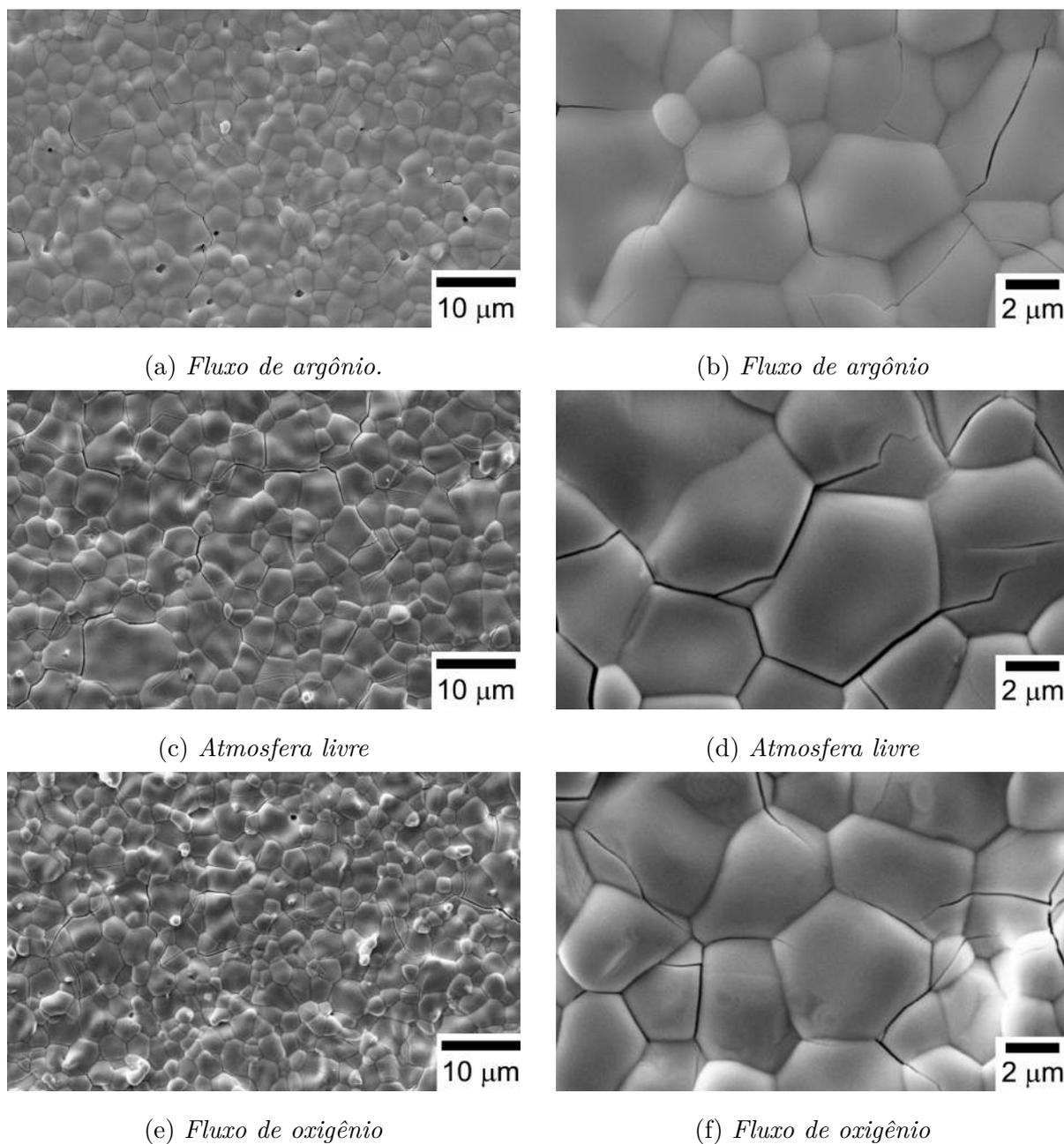


Figura 4.12: *Microscopia eletrônica de varredura das amostras de $TbMnO_3$ sinterizadas à 1400 °C, por 5 h, em diferentes atmosferas.*

da atmosfera de síntese. As microtrincas observadas tem um caráter intergranular e transgranular e se estendem ao longo de vários grãos, figura 4.12 b, d e b. Considerando-se os parâmetros de rede da célula unitária do $TbMnO_3$ ($a \sim 5.30 \text{ \AA}$, $b \sim 5.83 \text{ \AA}$ e $c \sim 7.40 \text{ \AA}$) constata-se uma diferença considerável entre os parâmetros de rede a e b em relação ao parâmetro c da célula unitária ortorrômbica do $TbMnO_3$ ($a/c \sim 39\%$, $b/c \sim 27\%$ e

$a/b \sim 10\%$). Esta diferença de parâmetros de rede pode ser responsável por uma tensão mecânica intensa nas paredes de acoplamento entre os cristalitos resultando nas fissuras observadas ao longo de toda a superfície das amostras.

4.4 Caracterização Estrutural: Difração de Nêutrons e Raios X de Alta Resolução

A estrutura cristalina das amostras de $TbMnO_3$ foram submetidas à análise por difração de nêutrons e difração de raios X de alta resolução. As análises por difração de nêutrons foram realizadas no difratômetro de alta resolução de pós [30], linha $E9$, instalado no reator *BERII* do instituto *Hahn-Meitner* pertencente ao *Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie*, enquanto que as análises por difração de raios X foram realizadas nas instalações do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS - Campinas, mais especificamente na linha XPD situada no dipolo $D10$ do anel de armazenamento [44].

As análises por difração de nêutrons foram realizadas com um feixe incidente com comprimento de onda de $1,798 \text{ \AA}$, com um intervalo angular de $2\theta = 20^\circ - 140^\circ$. As temperaturas para as quais se realizou as análises de difração de nêutrons se encontram listadas na tabela 4.1a.

Para as análises por difração de raios X utilizou-se um feixe incidente com energia de 8 keV e comprimento de onda de $1,54956 \text{ \AA}$ ⁷. Os difratogramas foram coletados no intervalo angular de $2\theta = 18^\circ - 130^\circ$ para as três diferentes atmosferas em diversas temperaturas, tal como lista a tabela 4.1b.

Os pós submetidos à análise de difração de nêutrons e difração de raios X de alta resolução foram obtidos seguindo uma rotina de preparação semelhante à discutida na seção 4.3 (passos 1 a 3). Contudo, aplicou-se um tratamento térmico à $500 \text{ }^\circ\text{C}$, por 1 h , nas respectivas atmosferas de sintetização, após as 24 h de remoagem, para reduzir possíveis tensões mecânicas geradas pelo processo de remoagem.

⁷Comprimento de onda determinado a partir do padrão de Alumina em pó 676a-NIST fornecido pelo laboratório de medições de padrão NIST - *National Institute of Standards and Technology*.

Tabela 4.1: Amostras/temperaturas em que foram realizadas as análises de difração de raios X e nêutrons.

(a) Difração de Nêutrons		(b) Difração de Raios X		
Argônio	Oxigênio	Argônio	Atm. Livre	Oxigênio
(K)	(K)	(K)	(K)	(K)
4	4	12	12	12
--	15	--	--	20
20	--	35	--	35
30	--	50	--	50
50	50	--	100	100
--	100	--	--	200
180	--	300	300	300

4.4.1 Difração de Nêutrons de Alta Resolução

Os perfis de difração obtidos foram refinados utilizando como parâmetros iniciais aqueles relativos a uma estrutura ortorrômbica pertencente ao grupo espacial $Pbnm$, conforme constam na ficha nº 72–0379 do banco de dados cristalográficos *ICSD*. Os refinamentos estruturais Rietveld foram conduzidos utilizando o pacote de análise estrutural *FullProf* com a função de perfil de picos *Pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hastings*, uma vez que essa função proporciona o ajuste de possíveis assimetrias dos picos de difração que, devido à alta resolução inerente à radiação proveniente de aceleradores síncrotrons, são mais evidentes à baixos ângulos [45].

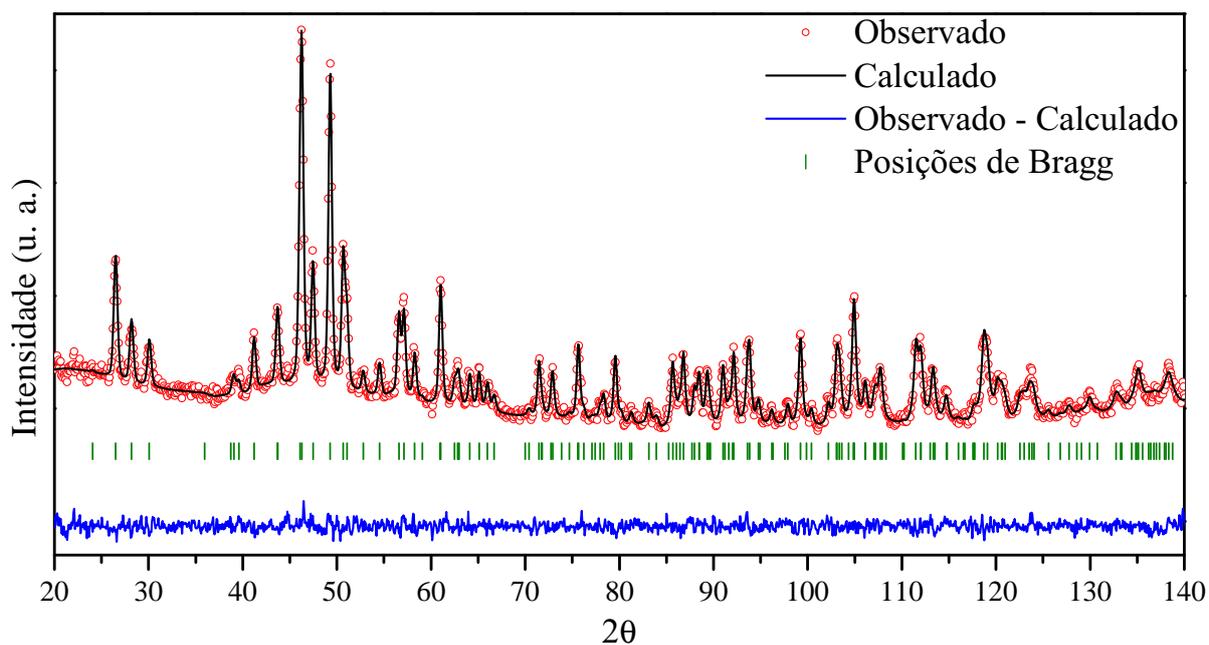
Os parâmetros de ajuste utilizados para refinar a estrutura foram, na ordem listada, os seguintes:

1. 2θ - Zero;
2. Fator de escala;
3. Parâmetros de Rede (a , b e c);
4. Largura a meia altura dos picos por meio dos parâmetros U , V e W ;

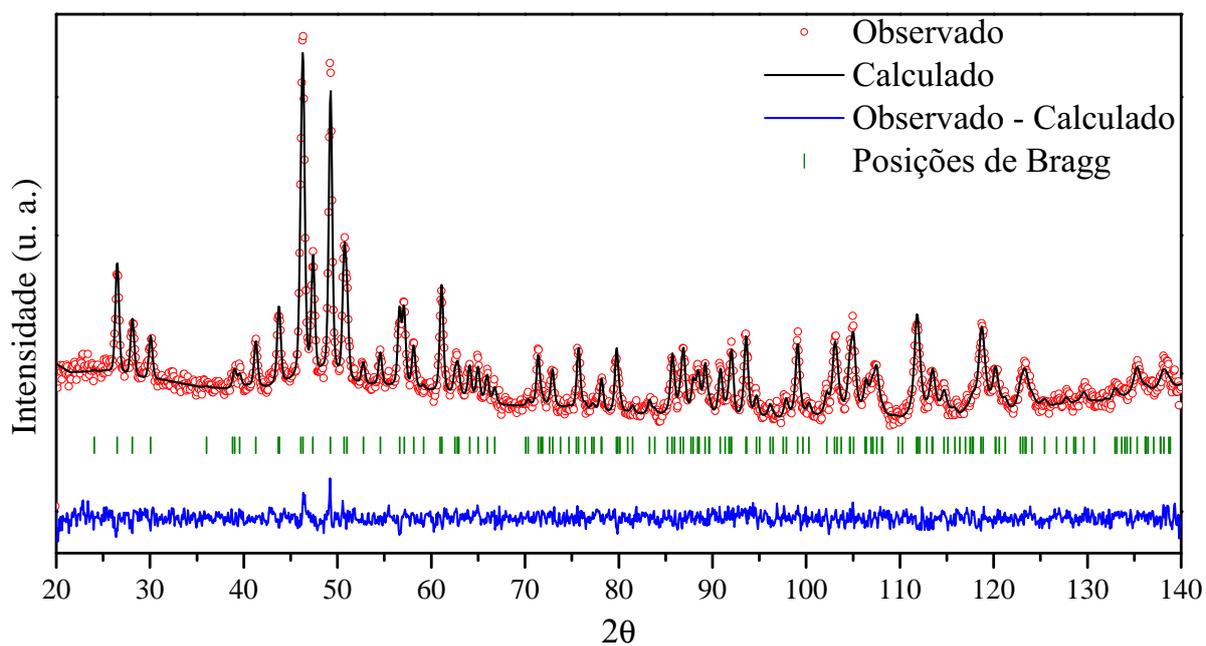
5. Parâmetros da função de perfil de pico;
6. Posições dos átomos de térbio;
7. Posições dos átomos de oxigênio;
8. Ocupação dos sítios de térbio, manganês e oxigênio.

Nas figuras 4.13a e 4.13b encontram-se dois exemplos dos resultados de refinamento Rietveld, puramente estrutural, dos dados de difração de nêutrons das amostras $TMO-A$ e $TMO-O$, adquiridos em 50 K. Os refinamentos apresentaram boa concordância com o modelo proposto como pode ser constatado pela concordância entre o perfil de difração medido e calculado, e os parâmetros de ajuste listados na tabela 4.2. Os parâmetros estruturais, com suas respectivas incertezas experimentais⁸, são apresentados nas tabelas 4.3 e 4.4.

⁸As incertezas experimentais apresentadas são aquelas obtidas dos resultados do refinamento estrutural Rietveld.



(a) *Argônio*



(b) *Oxigênio*

Figura 4.13: Refinamento estrutural Rietveld dos perfis de difração de nêutrons das amostras de $TbMnO_3$, dados adquiridos a 50 K.

Tabela 4.2: *Fatores de qualidade dos refinamentos estruturais Rietveld dos perfis de difração de nêutrons para as amostras de TbMnO₃ sintetizadas em atmosfera de argônio e oxigênio.*

(a) *Argônio*

Temperatura	χ	R_p	R_{wp}	R_e	$R_{\text{magnético}}$
20	1,07	19,5	17,5	16,9	17,8
30	0,91	20,1	17,7	18,6	14,2
50	0,88	16,1	15,3	17,4	–
180	0,93	15,8	15,1	16,2	–

(b) *Oxigênio*

Temperatura	χ	R_p	R_{wp}	R_e	$R_{\text{magnético}}$
15	0,86	22,4	19,6	21,2	26,4
50	0,93	20,6	18,9	20,2	–
100	0,95	18,7	18,2	19,0	–

Tabela 4.3: Resultados dos parâmetros estruturais obtidos para a estrutura de $TbMnO_3$, a partir dos refinamentos estruturais Rietveld dos perfis de difração de nêutrons.

(a) *Argônio*

T	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>Tb_x</i>	<i>Tb_y</i>	<i>O1_x</i>	<i>O1_y</i>	<i>O2_x</i>	<i>O2_y</i>	<i>O2_z</i>	<i>Volume</i>
(K)	(Å)	(Å)	(Å)								(Å ³)
20	5,313(4)	5,825(5)	7,386(4)	-0,017(2)	0,079(0)	0,106(8)	0,467(1)	-0,296(1)	0,326(5)	0,051(2)	228,6(4)
30	5,311(4)	5,824(4)	7,384(4)	-0,016(3)	0,078(5)	0,106(0)	0,467(6)	-0,295(7)	0,326(8)	0,050(8)	228,4(4)
50	5,310(1)	5,826(3)	7,386(3)	-0,016(8)	0,78(6)	0,104(8)	0,466(1)	-0,295(4)	0,326(9)	0,052(0)	228,5(2)
180	5,300(5)	5,846(2)	7,393(9)	-0,018(6)	0,080(4)	0,105(4)	0,465(6)	-0,296(6)	0,327(9)	0,051(5)	229,1(2)

(b) *Oxigênio*

T	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>Tb_x</i>	<i>Tb_y</i>	<i>O1_x</i>	<i>O1_y</i>	<i>O2_x</i>	<i>O2_y</i>	<i>O2_z</i>	<i>Volume</i>
(K)	(Å)	(Å)	(Å)								(Å ³)
15	5,315(1)	5,811(9)	7,398(9)	-0,016(7)	0,078(9)	0,104(8)	0,468(2)	-0,296(7)	0,325(1)	0,051(3)	228,5(6)
50	5,312(7)	5,813(9)	7,400(7)	-0,016(2)	0,079(9)	0,107(1)	0,466(7)	-0,296(4)	0,323(1)	0,052(5)	228,5(9)
100	5,307(3)	5,821(4)	7,402(8)	-0,017(4)	0,079(9)	0,107(6)	0,465(2)	-0,296(7)	0,323(8)	0,053(0)	228,7(2)

Tabela 4.4: Resultado para o refinamento estrutural Rietveld dos perfis de difração de nêutrons, em função da temperatura, dos parâmetros de ocupação dos átomos do compostos $TbMnO_3$ sintetizados em atmosfera de argônio e oxigênio.

(a) Argônio

Temperatura (K)	Tb	Mn	O1	O2
50	0,50(2)	0,49(6)	0,49(8)	1,00(0)
180	0,50(6)	0,49(6)	0,49(9)	1,00(1)

(b) Oxigênio

Temperatura (K)	Tb	Mn	O1	O2
50	0,50(0)	0,48(7)	0,50(1)	1,00(7)
100	0,49(5)	0,48(6)	0,51(1)	1,00(4)

Como discutido na seção 3.5 o valor do parâmetro de qualidade χ deve ser próximo a 1 e nunca inferior a 1, sendo que valores inferiores a 1 devem estar relacionados a problemas no modelo utilizado [31]. Segundo J. W. Richardson Jr. [31], as contribuições da linha de base podem ser filtradas (com o objetivo de serem subtraídas, como contribuição da linha de base, do perfil de difração observado) por meio da transformada de Fourier das intensidades residuais para produzir uma função de correlação relacionada à função de distribuição radial para os espalhadores não cristalinos, sendo que os máximos de correlação correspondem às distâncias predominantes da parte não cristalina. Na figura 4.14 apresentam-se os mesmos resultados exibidos na figura 4.13, porém no espaço das distâncias (d), na tentativa de observar contribuições de background e verificar possíveis "picos" de intensidade da linha de base e verificar o comprimento de correlação associado. Verifica-se, na região compreendida entre 1,6 e 2,8 Å e na região para distâncias inferiores a 1,15 Å, um aumento na contribuição da linha de base. Estas variações foram todas subtraídas ao serem descontadas as contribuições de linha de base e podem estar relacionadas, tal como descrito por R. A. Young [31], à contribuições de partes amorfas da amostra, geradas durante o processo de remoagem a que os

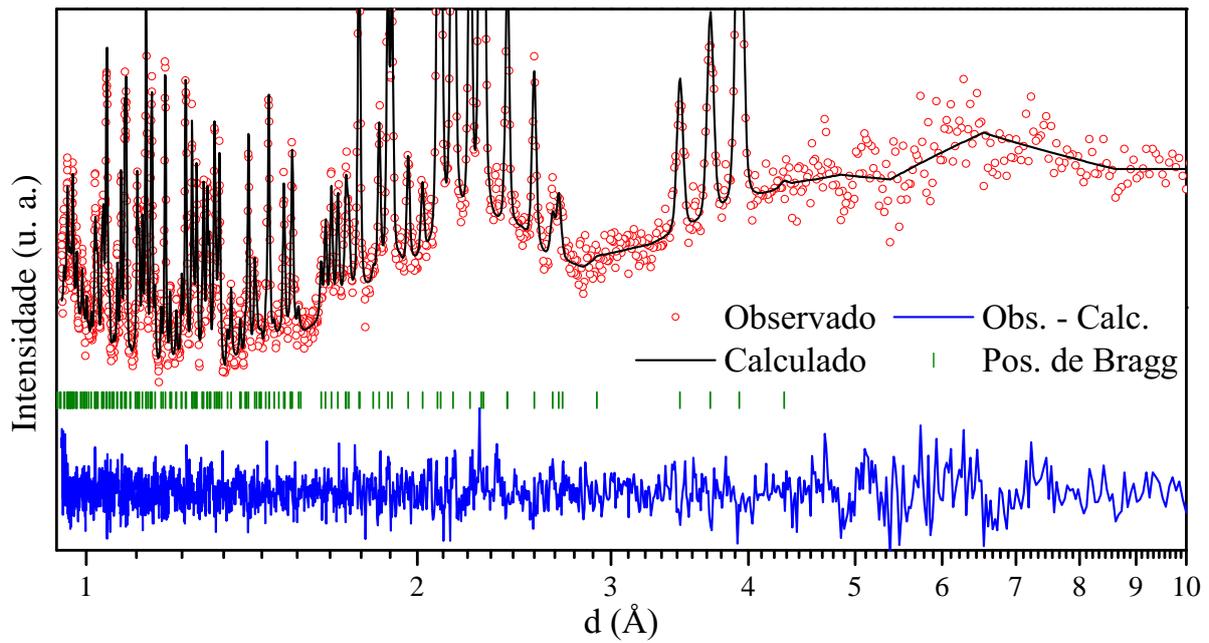
pós de $TbMnO_3$ foram submetidos para redução do tamanho de partícula e eliminação de aglomerados. Entretanto, verifica-se que a 4 K (figuras 4.15 e 4.16) a contribuição entre $1,6$ e $2,8\text{ \AA}$ (37° - 39°) sofre um aumento considerável. Desta forma, outro fator que deve ser levado em consideração é a forte competição entre as interações de supertroca entre NN e NNN dos íons de manganês que, abaixo de 41 K , quando a energia térmica é suficientemente baixa, são responsáveis pelo ordenamento magnético e conseqüentemente pelo ordenamento ferroelétrico. Levanta-se aqui a hipótese de essas interações, à temperaturas superiores as temperaturas as quais se observa o surgimento dos ordenamentos magnéticos, possam estar contribuindo de forma incoerente para o aumento da linha de base dos difratogramas.

Analisando os parâmetros estruturais obtidos por refinamento estrutural Rietveld das amostras de $TbMnO_3$, tabelas 4.3a e 4.3b, esses se encontram próximos aos resultados reportados na literatura [46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54], com pequenas variações do volume da célula unitária, oscilando entre $228,76\text{ \AA}^3$, reportado por J. A. Alonso e colaboradores [54], a $230,92\text{ \AA}^3$, reportado por W. Bazela e colaboradores [51]. Entretanto, ressalta-se que as variações observadas para o volume da célula unitária se devem, majoritariamente, às variações do parâmetro de rede b . Como resultado das pequenas variações dos parâmetros de rede da célula unitária ver-se-ão fortes influências nas propriedades dielétricas e magnéticas do composto $TbMnO_3$, apresentados nas seções seguintes do presente trabalho.

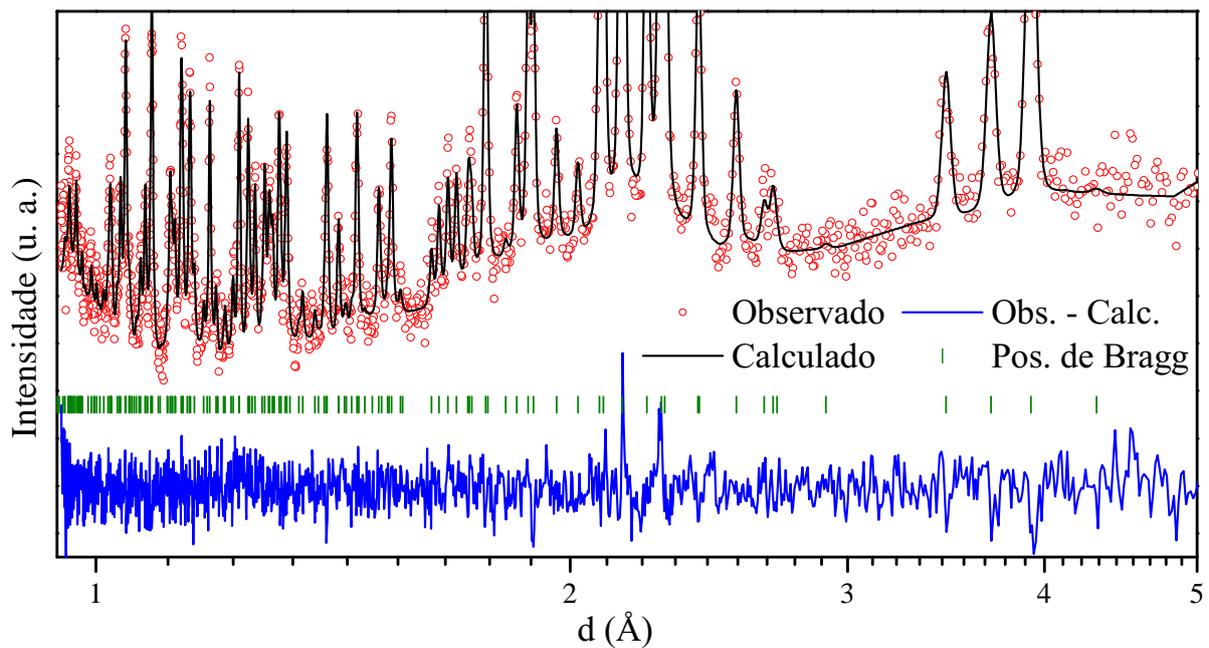
Na tabela 4.4, em que apresentam-se os resultados de ocupação para cada um dos sítios das amostras $TMO - A$ e $TMO - O$, observa-se que para a amostra $TMO - A$, considerando a incerteza do refinamento, as ocupações dos átomos encontram-se na configuração esperada para uma amostra de $TbMnO_3$. Contudo, para a amostra $TMO - O$ observa-se um déficit de átomos de manganês, possivelmente causado pela alta temperatura e/ou longo tempo de tratamento térmico ($1200\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h).

Considerando os estados de oxidação 3+ para os íons de térbio e manganês⁹, e 2- para os íons de oxigênio, e considerando a ocupação média obtida entre os resultados de ocupação para os dois pontos de temperatura, 50 e 100 K, para a amostra $TMO - O$,

⁹Esta consideração quanto ao estado de oxidação do íon manganês será confirmada/discutida ao longo da análise de XANES da seção 4.5.



(a) Argônio



(b) Oxigênio

Figura 4.14: Refinamento estrutural Rietveld dos perfis de difração de nêutrons no espaço d das amostras de $TbMnO_3$, dados adquiridos a 50 K.

temos um excesso de 1 "elétron" a cada 55 células unitárias. Essa deficiência de cátions pode estar diretamente ligada à contração da célula unitária da amostra $TMO - O$ em

relação à $TMO - A$, como veremos nos resultados de difração de raios X, seção 4.4.2. Essa contração, conseqüentemente, causará forte influência nas propriedades dielétricas, resultando em diferença significativa entre o comportamento dielétrico das amostras $TMO - A$, $TMO - AL$ e $TMO - O$, como será apresentado e discutido mais adiante.

Os refinamentos estruturais Rietveld conduzidos para os difratogramas de nêutrons com contribuições magnéticas também levaram em consideração uma célula unitária de simetria ortorrômbica pertencente ao grupo espacial $Pbnm$. No composto $TbMnO_3$ os íons de Mn ocupam um sítio de Wyckoff $4b$, que pode ser descrito pelas 4 posições: $Mn_1(1/2, 0, 0)$, $Mn_2(1/2, 0, 1/2)$, $Mn_3(0, 1/2, 1/2)$ e $Mn_4(0, 1/2, 0)$. Desta forma, quatro modos magnéticos seriam possíveis, um ferromagnético: $F = m_1 + m_2 + m_3 + m_4$ e três arranjos antiferromagnéticos: $A = m_1 - m_2 - m_3 + m_4$, $C = m_1 + m_2 - m_3 - m_4$ e $G = m_1 - m_2 + m_3 - m_4$ [51, 55]. Os íons de Tb , por sua vez, ocupam as seguintes posições da célula unitária: $Tb_5(x, y, 1/4)$, $Tb_6(\bar{x}, \bar{y}, 3/4)$, $Tb_7(1/2 + x, 1/2 - y, 3/4)$ e $Tb_8(1/2 - x, 1/2 + y, 1/4)$. E, conseqüentemente, semelhante a rede de Mn , 4 diferentes modos magnéticos podem ser definidos: um ferromagnético $F = m_5 + m_6 + m_7 + m_8$ e três antiferromagnéticos: $A = m_5 - m_6 - m_7 + m_8$, $C = m_5 + m_6 - m_7 - m_8$ e $G = m_5 - m_6 + m_7 - m_8$ [51, 55]. Essas possíveis configurações, bem como as operações de simetria que as originam, foram determinadas com o auxílio do programa *BasIreps*, integrante do pacote de programas *FullProf*, e utilizadas no refinamento das contribuições da estrutura magnética observada para as amostras de $TMO - A$ e $TMO - O$.

Os perfis de difração das amostras de $TMO - A$ e $TMO - O$, para o intervalo de temperaturas em que se observa o ordenamento magnético dos spins de Mn e Tb , são apresentados nas figuras 4.15 e 4.16, respectivamente, e os picos referentes às contribuições magnéticas são evidenciados na figura 4.17, na qual apresenta-se a diferença entre os difratogramas obtidos abaixo de 50 K, em relação ao coletado a 50 K, uma vez que acima de 41 K apenas contribuições estruturais são observadas para o composto $TbMnO_3$ [5, 50, 51, 56].

Observando-se o perfil de difração de nêutrons da amostra $TMO - A$ coletado a 30 K, figura 4.15, verifica-se a presença de picos de difração ($14, 8^\circ$, $27, 4^\circ$ e $33, 4^\circ$) referentes a estrutura magnética dos íons de Mn . Nessa temperatura a amostra apresentou estrutura magnética senoidal colinear do tipo A_y , figura 4.19, com vetor de propagação

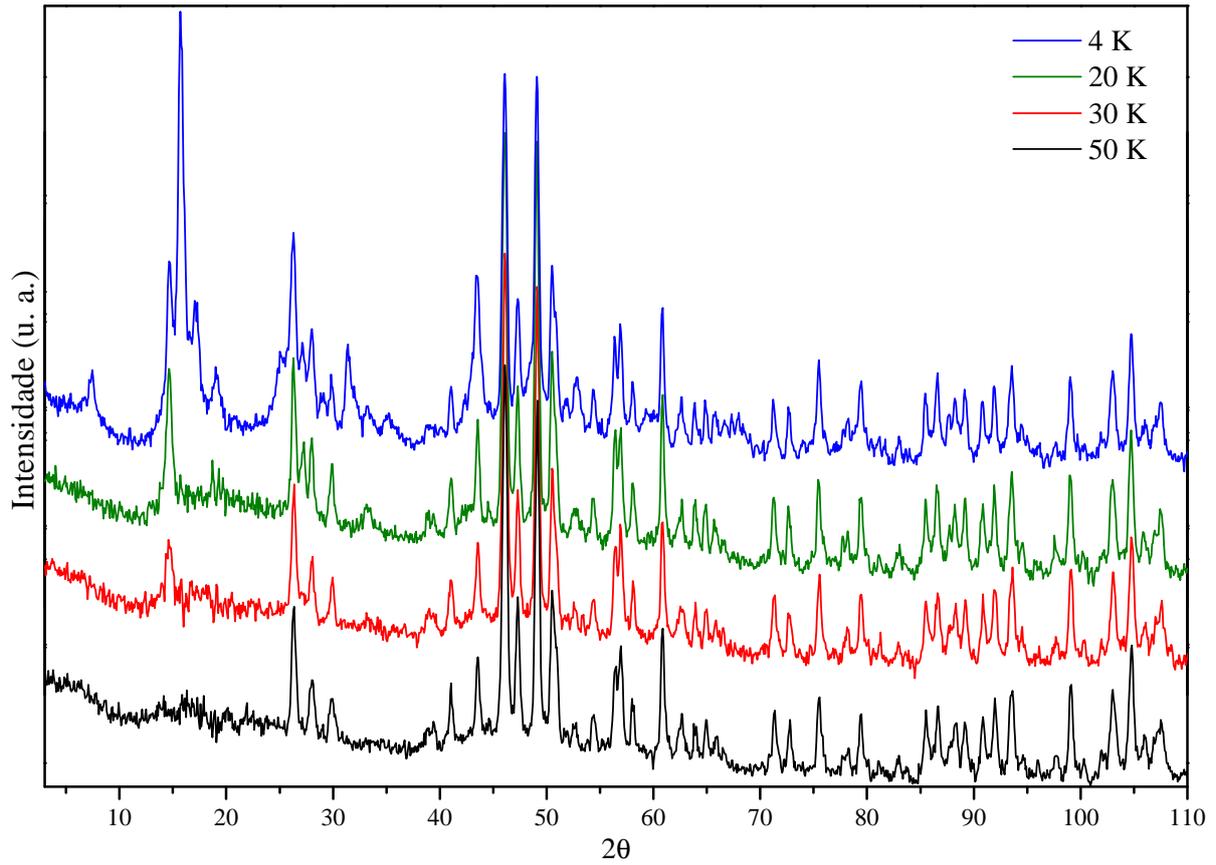


Figura 4.15: Perfis de difração de nêutrons das amostras de $TbMnO_3$ sintetizadas em atmosfera de Argônio em função da temperatura. Difrátogramas com contribuições estruturais e magnéticas (4, 20 e 30 K) e puramente estruturais (50 K).

$k = (0, 0, 280(5), 0)$ e momento magnético $\mu_y = 2,5(0) \mu_B$. A estrutura magnética (A_y) se encontra em comum acordo com estruturas reportadas na literatura para amostras de $TbMnO_3$ policristalinas [51] e monocristais [47]. Para as temperaturas de 20 K (fig. 4.20), $TMO-A$, e 15 K (fig. 4.21), $TMO-O$, um pico adicional é observado em torno de 19° referente a um ordenamento do tipo G ao longo do eixo c . Esse novo pico magnético se deve ao ordenamento magnético cicloidal não colinear dos íons de Mn que são descritos por um ordenamento magnético do tipo $A_y G_z$ (fig. 4.22) com os momentos magnéticos com componentes fora do eixo b . Para estas temperaturas de análises foram observados vetores de propagação $k = (0, 0, 279(2), 0)$ e $k = (0, 0, 287(6), 0)$ para as amostras $TMO-A$ e $TMO-O$, respectivamente. Enquanto que o momento magnético observado para cada amostra foi de $\mu_y = 2,50 \pm 0,35 \mu_B$, $\mu_z = 0,79 \pm 0,11 \mu_B$ e $\mu_y = 2,50 \pm 0,45$

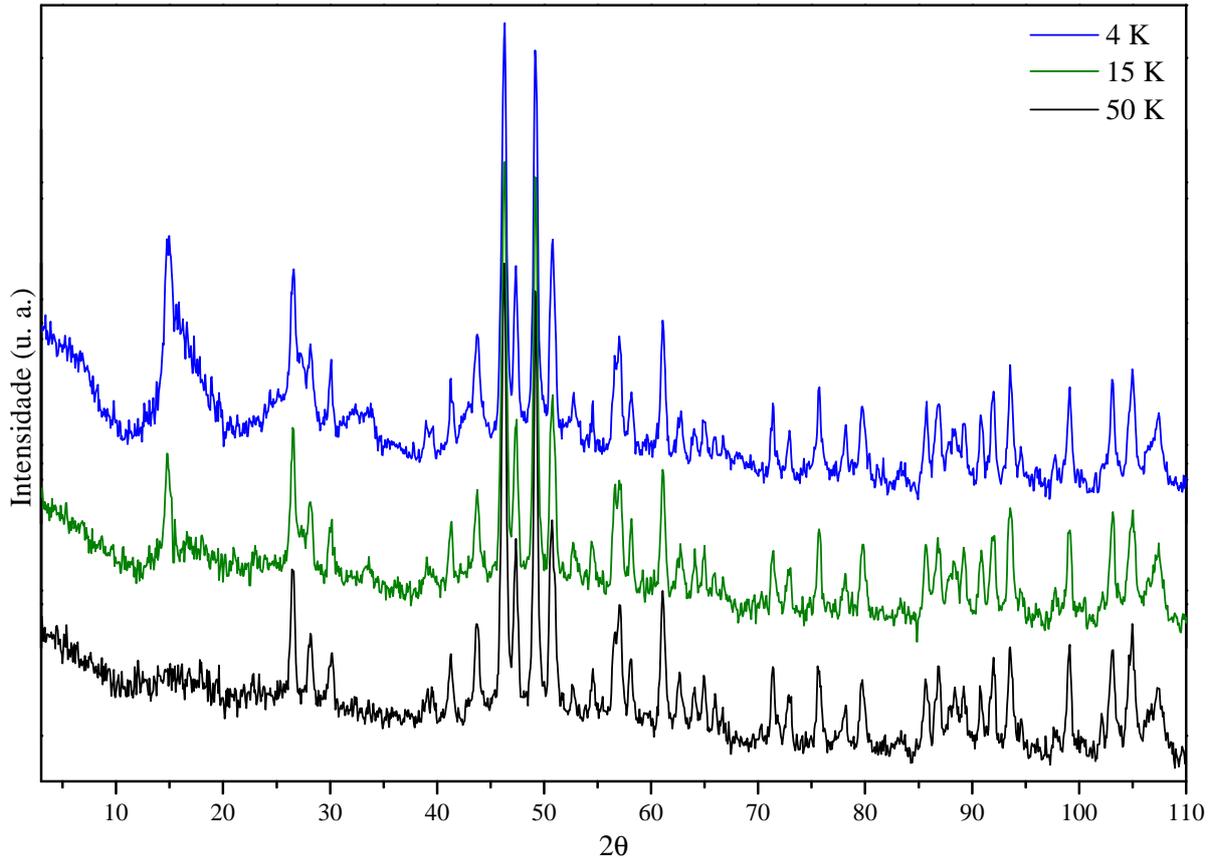


Figura 4.16: Perfis de difração de nêutrons das amostras de $TbMnO_3$ sintetizadas em atmosfera de oxigênio em função da temperatura. Difrátogramas com contribuições estruturais e magnéticas (4 e 15 K) e puramente estruturais (50 K).

μ_B , $\mu_z = 0,87 \pm 0,17 \mu_B$ para as amostras $TMO - A$ e $TMO - O$, respectivamente. Os fatores de qualidade e os parâmetros estruturais obtidos estão listados nas tabelas 4.3 e 4.2, respectivamente.

Abaixo de 7 K, tanto para monocristais [5, 12] quanto para amostras policristalinas [46, 51, 53], o composto $TbMnO_3$ passa a apresentar ordenamento magnético dos íons de Tb . Indícios desse ordenamento podem ser observados nas figuras 4.15, 4.16 e 4.17 por meio dos picos de difração em torno, por exemplo, de $7,5^\circ$, $15,84^\circ$, $31,6^\circ$, entre outros, para a amostra $TMO - A$, e por contribuições menos intensas onde picos de difração seriam esperados (em $15,3^\circ - 20,0^\circ$, $23,9^\circ - 26,0^\circ$ e $31,2^\circ - 32,2^\circ$) para a amostra $TMO - O$. Esse comportamento é de fato semelhante ao observado por W. Bazela e colaboradores [51] para nanopartículas de $TbMnO_3$ obtidas por rota química pelo método de sol-gel [46],

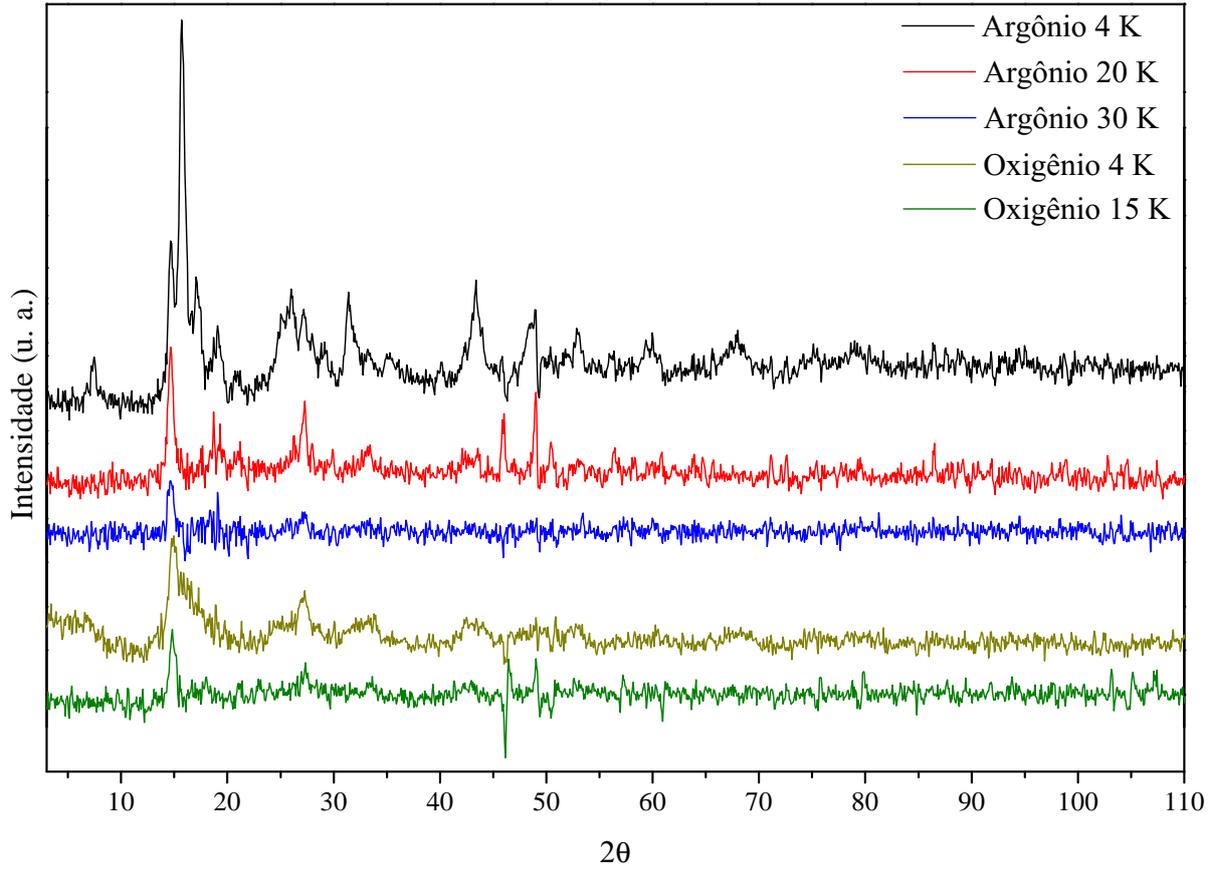


Figura 4.17: *Contribuição magnética dos perfis de difração da amostra TMO – A e TMO – O em função da temperatura. Dados obtidos a partir da diferença dos perfis de difração de nêutrons coletados a 4, 15, 20 e 30 K em relação aos dados coletados à 50 K (puramente estrutural).*

o qual foi reportado pelos autores como sendo um ordenamento de clusters magnéticos.

Até ao presente momento de discussão e aprofundamento dos estudos de difração de nêutrons não se conseguiu estabelecer/determinar e principalmente implementar a rotina de refinamento Rietveld dos perfis de difração para as amostras *TMO – A* e *TMO – O* obtidas a 4 K. Contudo, W. Bazela e colaboradores [51] apontam que a 5 K o composto $TbMnO_3$ policristalino apresenta um ordenamento do tipo $G_x A_y F_z$, com vetores de onda dados por $k = (0, k_y, 0)$, com $k_y \sim 0,280(2)$ para a rede magnética dos íons de *Mn* e $k_y = 0,432(1)$ para a rede magnética dos íons de *Tb*. Estudos iniciais realizados pelo método de refinamento Le Bail, ou seja, sem a presença de um modelo magnético, para a amostra *TMO – A*, apresentaram um vetor de onda com componente $k_y = 0,264(6)$ para

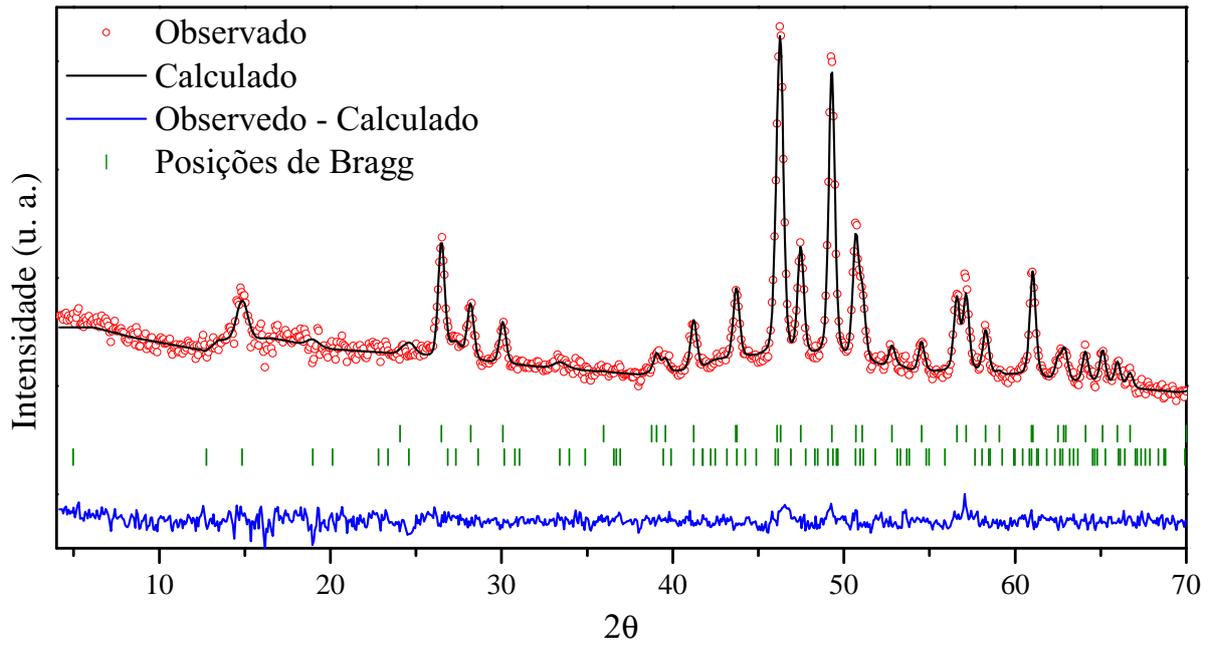


Figura 4.18: Refinamento estrutural Rietveld do perfil de difração de nêutrons da amostras TMO – A adquirido a 30 K.

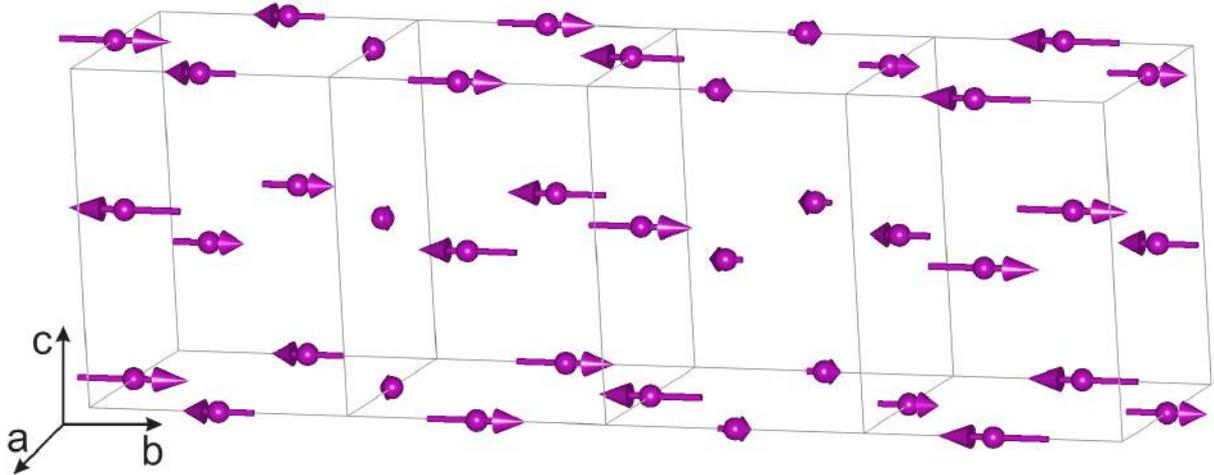


Figura 4.19: Estrutura magnética senoidal colinear incomensurável ($k = (0; 0, 280(5); 0)$) do tipo A_y dos íons de Mn com momento magnético por átomo de $\mu = 2,5(0) \mu_B$, dados coletados a 30 K.

a rede magnética dos íons de Mn e $k_y = 0,420(6)$ para a rede magnética dos íons de Tb. A amostra TMO – O por sua vez apresentou $k_y = 0,273(1)$ e $k_y = 0,429(2)$ para as redes magnéticas dos íons de Mn e Tb, respectivamente. Contudo, estudos mais criteriosos voltados à determinação da estrutura magnética presente nessas amostras, assim como

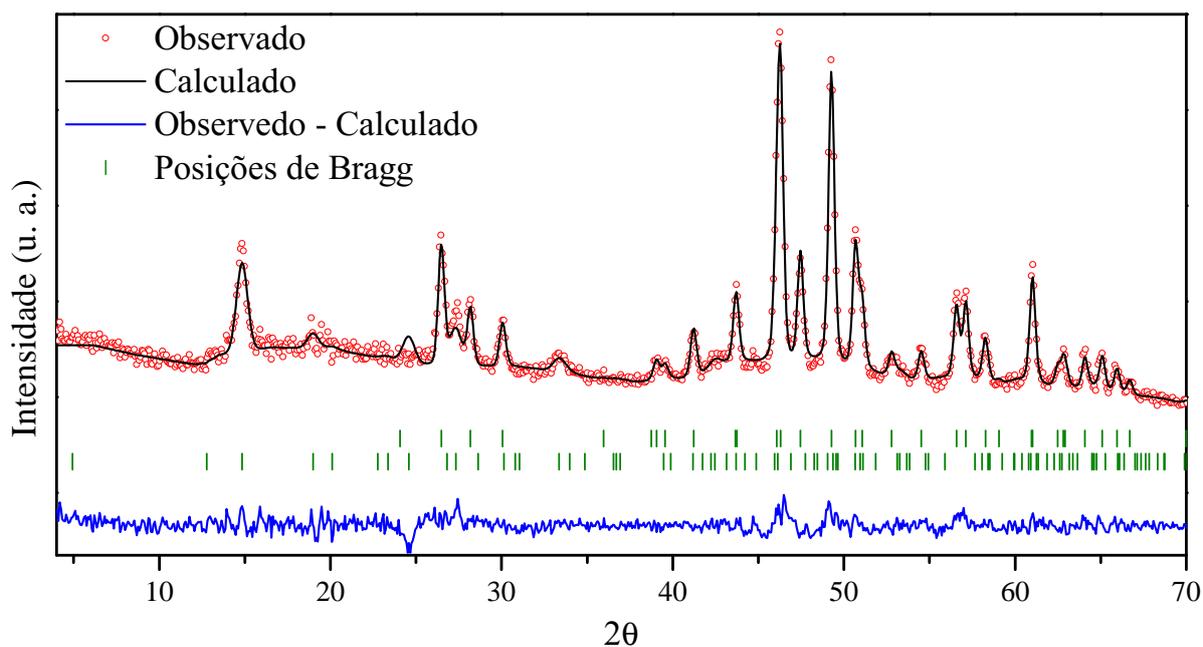


Figura 4.20: Refinamento estrutural Rietveld do perfil de difração de nêutrons da amostras TMO – A adquirido a 20 K.

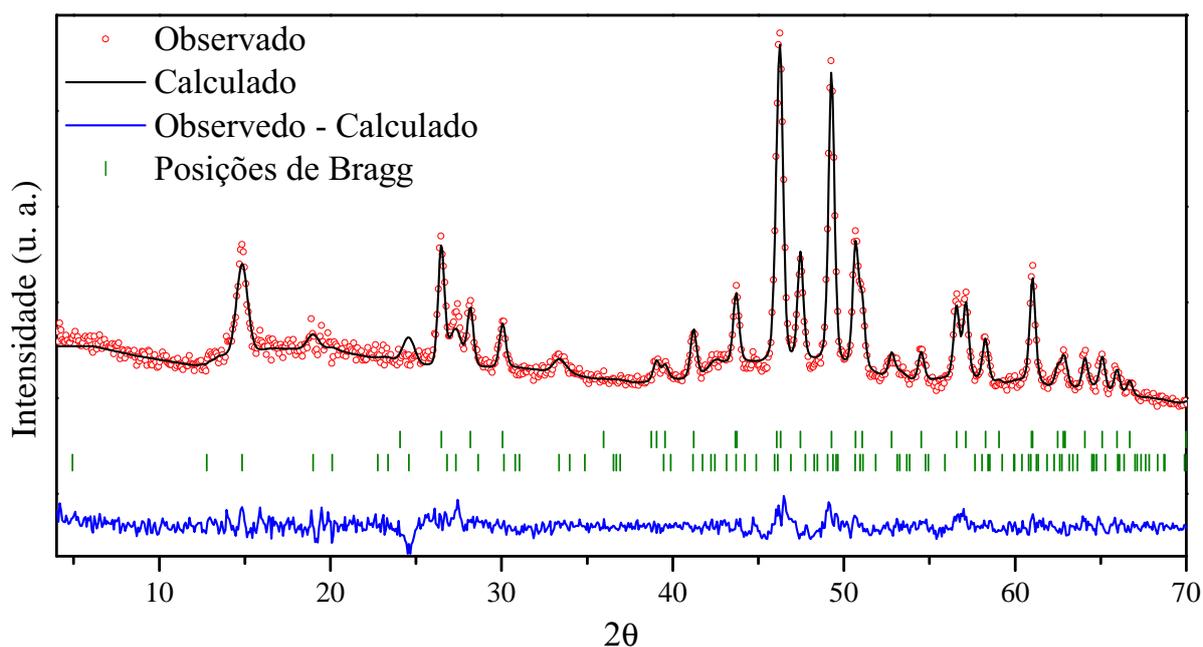


Figura 4.21: Refinamento estrutural Rietveld do perfil de difração de nêutrons da amostras TMO – O adquirido a 15 K.

para a determinação exata tanto da estrutura cristalina quanto magnética a 4 K, ainda se fazem necessários.

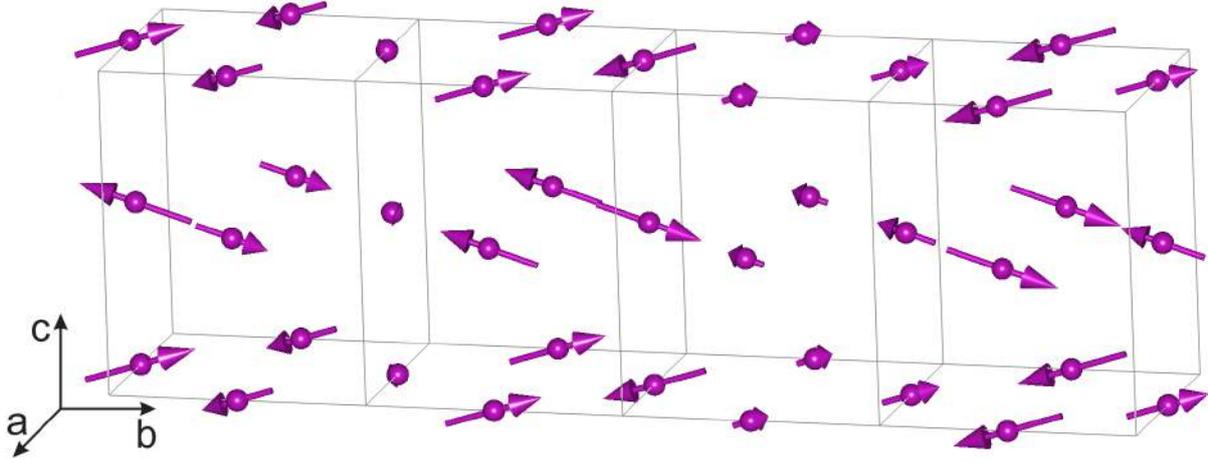


Figura 4.22: Estrutura magnética cicloidal não colinear comensurável do tipo $A_y G_z$ dos íons de Mn , obtida para os difratogramas das amostras de $TMO - A$ (20 K) e $TMO - O$ (15 K).

A ocorrência de uma estrutura magnética senoidal como o primeiro estado ordenado para o $TbMnO_3$ é consequência da competição entre interações magnéticas que dão origem a um certo grau de frustração [57]. As interações entre os momentos magnéticos dos íons de Mn (figura 4.23) fundamentadas em integrais de troca foram discutidas por E. F. Bertaut [55] e aplicadas ao caso do $YMnO_3$ (ortorrômbico) e $HoMnO_3$ (ortorrômbico) por S. Quezel e colaboradores [58] e H. W. Brinks e colaboradores [57], respectivamente. O auto-valor correspondente ao modo A , ao longo da direção $\mathbf{k} = k_y \mathbf{b}^*$, pode ser escrito como

$$\lambda_A(0, k_y, 0) = 2(J_{11a} - J_{12}) + 2J_{11b} \cos(2\pi k_y) - 4(2J_{13} - J_{14}) \cos(\pi k_y). \quad (4.2)$$

O primeiro estado magnético ordenado corresponde ao máximo dos autovalores das integrais de troca. Assim, a derivada de λ_A em relação a k_y :

$$\frac{\partial \lambda_A}{\partial k_y} = 4\pi \sin(\pi k_y) [-2J_{11b} \cos(\pi k_y) + 2J_{13} - J_{14}] \quad (4.3)$$

deve ser igual a zero para um máximo de λ_A .

De acordo com Quezel [58], a condição para que o modo A seja mais estável que o modo G é que $2J_{13} - J_{14} < 0$. Desde que esta condição seja satisfeita, λ_A será máximo para $k_y = 0$ ou para $\cos(\pi k_y) = (2J_{13} - J_{14}) / (2J_{11b})$. A primeira solução corresponde a estrutura antiferromagnética colinear do tipo A , que é observada para as manganitas de

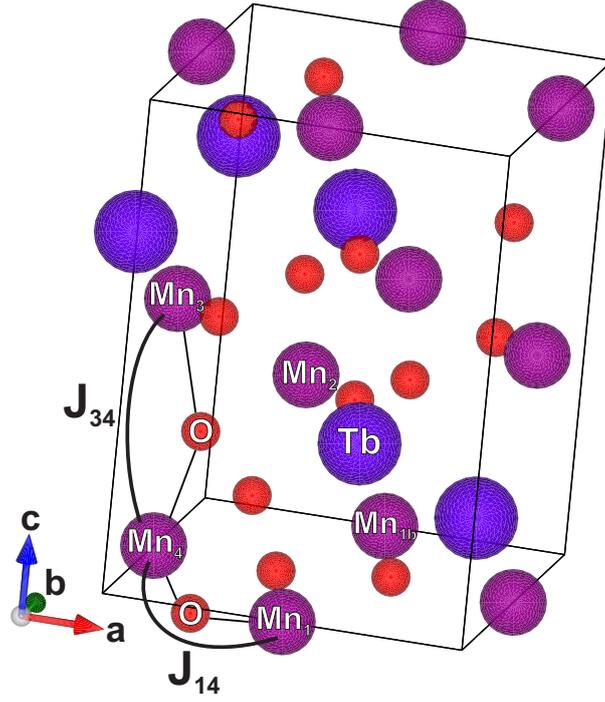


Figura 4.23: Representação da célula unitária do $TbMnO_3$ com identificação dos íons de Mn responsáveis pelas interações de supertroca J_{ij} .

terras-raras leves, e a segunda solução conduz a uma estrutura senoidal ou a uma estrutura cicloidial/espiral que existe somente se $0 < 2J_{13} - J_{14} < 1$, e se J_{11b} for negativo, as quais são observadas para o composto $TbMnO_3$. Segundo H. W. Brinks e colaboradores [57], o aumento de k_y significa que $(2J_{13} - J_{14})/2(J_{11b})$ diminui, o que pode estar correlacionado a redução de J_{14} causada pela mudança do ângulo $Mn_1 - O_2 - Mn_4$ ou pelo aumento da integral de troca J_{11b} pelo mecanismo de super-supertroca ao longo do eixo b . No caso da amostra $TMO - O$ em relação a amostra $TMO - A$, a redução do parâmetro b pode indicar um aumento da integral de troca J_{11b} . Além disso, a redução do ângulo $Mn_1 - O_2 - Mn_4$ observado para a amostra $TMO - O$ conduz a redução de J_{14} . Esses resultados podem estar diretamente relacionados ao comportamento magnético observado para as amostras $TMO - A$ e $TMO - O$, que serão apresentados em seções posteriores.

O estudo de espalhamento inelástico de nêutrons realizado por D. Senff e colaboradores [59] resultou em um valor positivo para a interação de troca no plano ab ($J_{14} = 0,15(1) \text{ meV}$) e um valor negativo ($J_{13} = -0,31(2) \text{ meV}$) ao longo do eixo c . Desta forma, o ordenamento do tipo A observado para as amostras $TMO - A$ e

$TMO - O$, considerando os resultados obtidos por D. Senff [59], era esperado.

4.4.2 Difração de Raios X de Alta Resolução

Na presente seção, apresentar-se-á a evolução estrutural em função da temperatura das amostras de $TbMnO_3$ sintetizadas em atmosfera de argônio, atmosfera livre e oxigênio obtidos por difração de raios X de alta resolução. Tal como realizado para as análises de difração de nêutrons, o refinamento estrutural Rietveld dos perfis de difração de raios X foram todos conduzidos considerando-se numa célula unitária ortorrômbica pertencente ao grupo espacial $Pbnm$, utilizando a função de perfil *Pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hastings*.

Como discutido na seção 3.4 (pág. 33), a observação de átomos leves, tal como átomos de oxigênio, por intermédio da difração de nêutrons é tão eficiente quanto a observação de átomos pesados. A intensidade de espalhamento de nêutrons não sofre grandes variações, ou mesmo não as apresenta, em função do ângulo de incidência do feixe de nêutrons e do peso atômico do átomo espalhador. Diante deste fato, escolheu-se como procedimento a utilização dos resultados de refinamento estrutural de difração de nêutrons como parâmetros iniciais para os refinamentos estruturais dos perfis de difração de raios X em função da temperatura e a fixação do parâmetro de ocupação de sítio tal como obtidos na difração de nêutrons. No caso específico da amostra $TMO - AL$, foram utilizados como parâmetros iniciais de ajuste os resultados obtidos para a difração de nêutrons da amostra sintetizada em atmosfera de oxigênio, por apresentarem uma célula unitária de tamanho semelhante à observada para a amostra $TMO - O$. Os parâmetros variados durante o refinamento estrutural dos perfis de difração de raios X foram os mesmos utilizados para os refinamentos dos perfis de difração de nêutrons, seção 4.4.1, com exceção do parâmetro de ocupação de cada sítio que foram mantidos fixos, tal como obtidos pelos refinamentos da difração de nêutrons.

As figuras 4.24, 4.25 e 4.26 são três exemplos de refinamentos obtidos, neste caso, os três para a temperatura de 12 K, para as três diferentes atmosferas de síntese. Todos os refinamentos apresentaram boa concordância com o modelo proposto, como pode ser observado pela boa concordância entre o perfil de difração experimental e o perfil de

difração calculado (linha azul, diferença entre os dados observados e o modelo proposto) e pelos parâmetros de convergência presentes na tabela 4.5. Ressalta-se aqui que os valores mais elevados apresentados pelos parâmetros de qualidade de refinamento da amostra $TMO - AL$ podem estar relacionados ao fato de não dispor-se de valores de partida obtidos por difração de nêutrons e, principalmente, carecer de dados referentes à ocupação de cada sítio para a amostra $TMO - AL$. O refinamento dos parâmetros de ocupação para a amostra $TMO - AL$ obtidos por meio dos resultados de difração de raios X não fornecem valores reais/plausíveis, resultando, por exemplo, em ocupações com valores em torno de 1,15 para o sítio 2 do oxigênio, quando valores bem próximos de 1 eram esperados. Portanto, optou-se por utilizar os valores obtidos para a amostra $TMO - O$, uma vez que os parâmetros de rede (consequentemente o volume da célula unitária) da amostra $TMO - AL$ se encontram mais próximos aos da amostra $TMO - O$.

Observando o parâmetro χ , obtido para cada um dos difratogramas analisados (tabela 4.5), verifica-se que, novamente, estes apresentaram valores abaixo do valor limite/"ideal", igual a 1, indicando possíveis problemas no modelo e/ou método de refinamento estrutural proposto, sendo que possíveis erros de determinação da linha de base e o ajuste de ruídos experimentais estão ocorrendo. Analisando com maior detalhe a linha de base apresentada pelos difratogramas para as diferentes atmosferas de síntese, em particular para a amostra $TMO - O$ (figura 4.27), mas que se repete para as demais, pode-se observar uma contribuição considerável da linha de base para o perfil de difração. Verifica-se em regiões específicas (1,81 a 2,03 Å, 2,73 a 2,94 Å e 3,00 a 3,56 Å) alguns "picos" na linha de base que coincidem com as distâncias interatômicas observadas entre os átomos que constituem a célula unitária do $TbMnO_3$. Entretanto, observa-se para a região compreendida entre 0,84 a 1,12 Å uma contribuição de linha de base com "pico" centrado em aproximadamente 1,00 Å, comprimento esse inferior a menor distância interatômica observada ($\sim 1,81$ Å para a ligação $Mn - O_{2_{short}}$) para a amostra $TMO - O$.

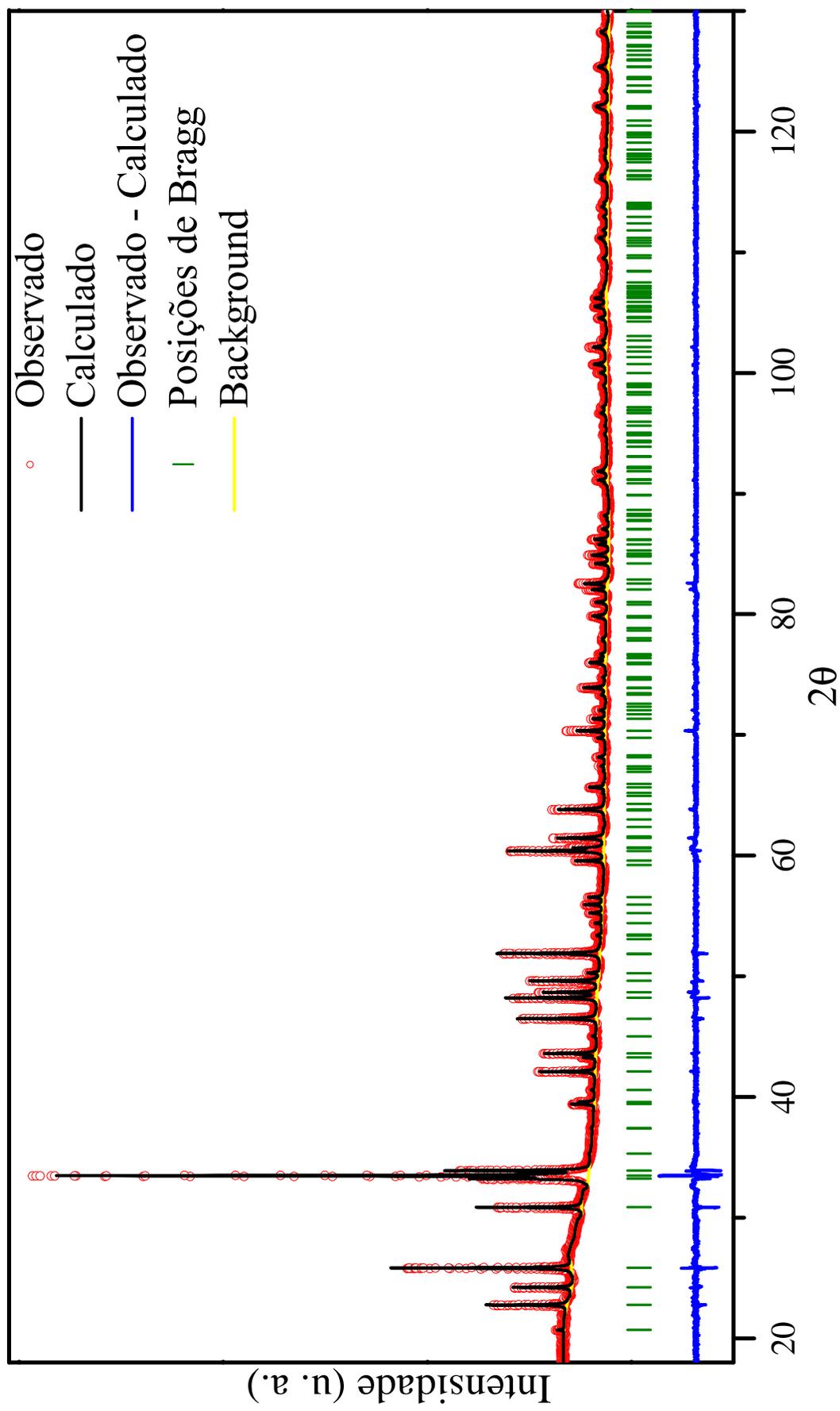


Figura 4.24: Refinamento estrutural Rietveld do difratograma de raios X da amostra de TbMnO₃ sintetizada em atmosfera de argônio, dados coletados a 12 K.

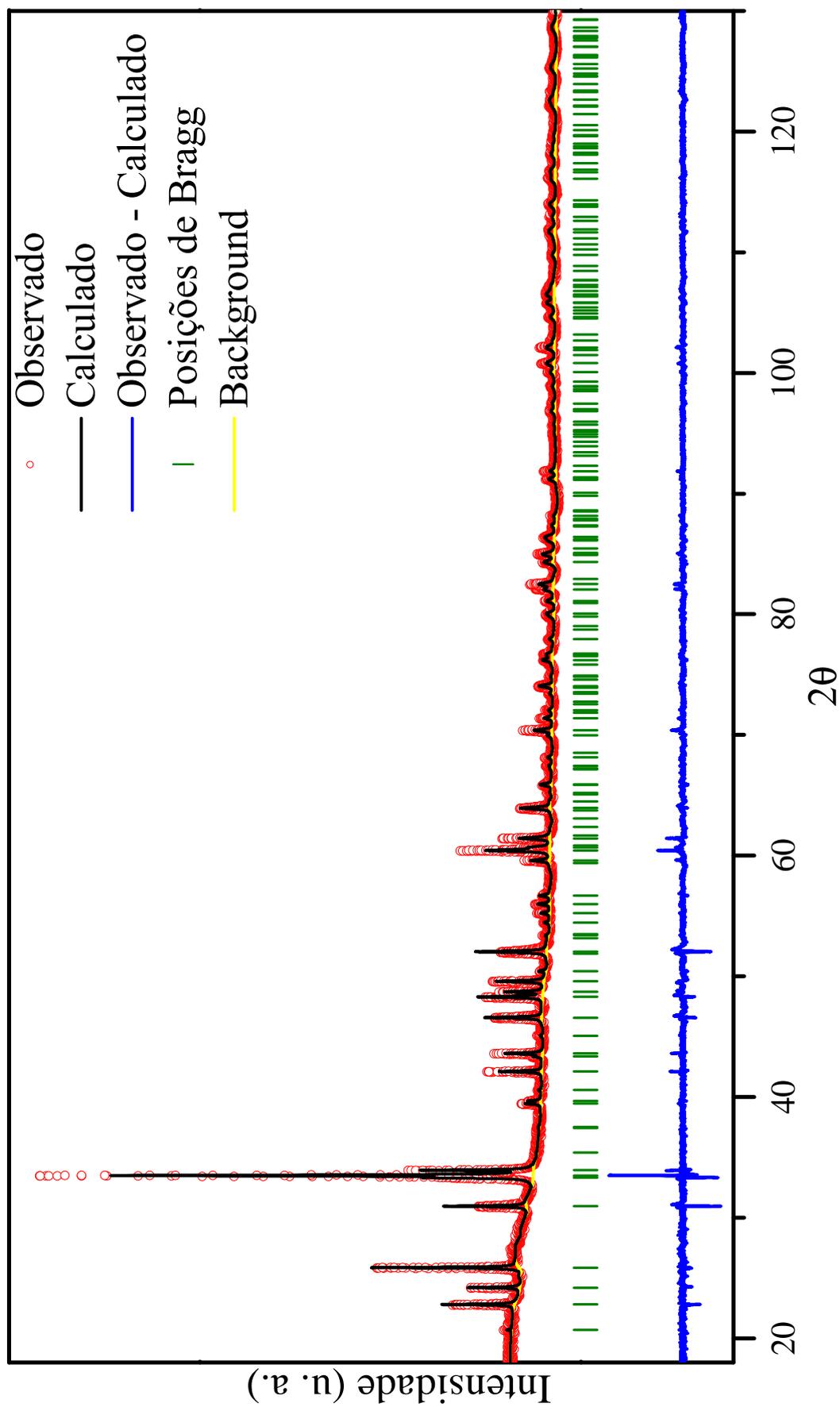


Figura 4.25: Refinamento estrutural Rietveld do difratograma de raios X da amostra de TbMnO₃ sintetizada em atmosfera livre, dados coletados a 12 K.

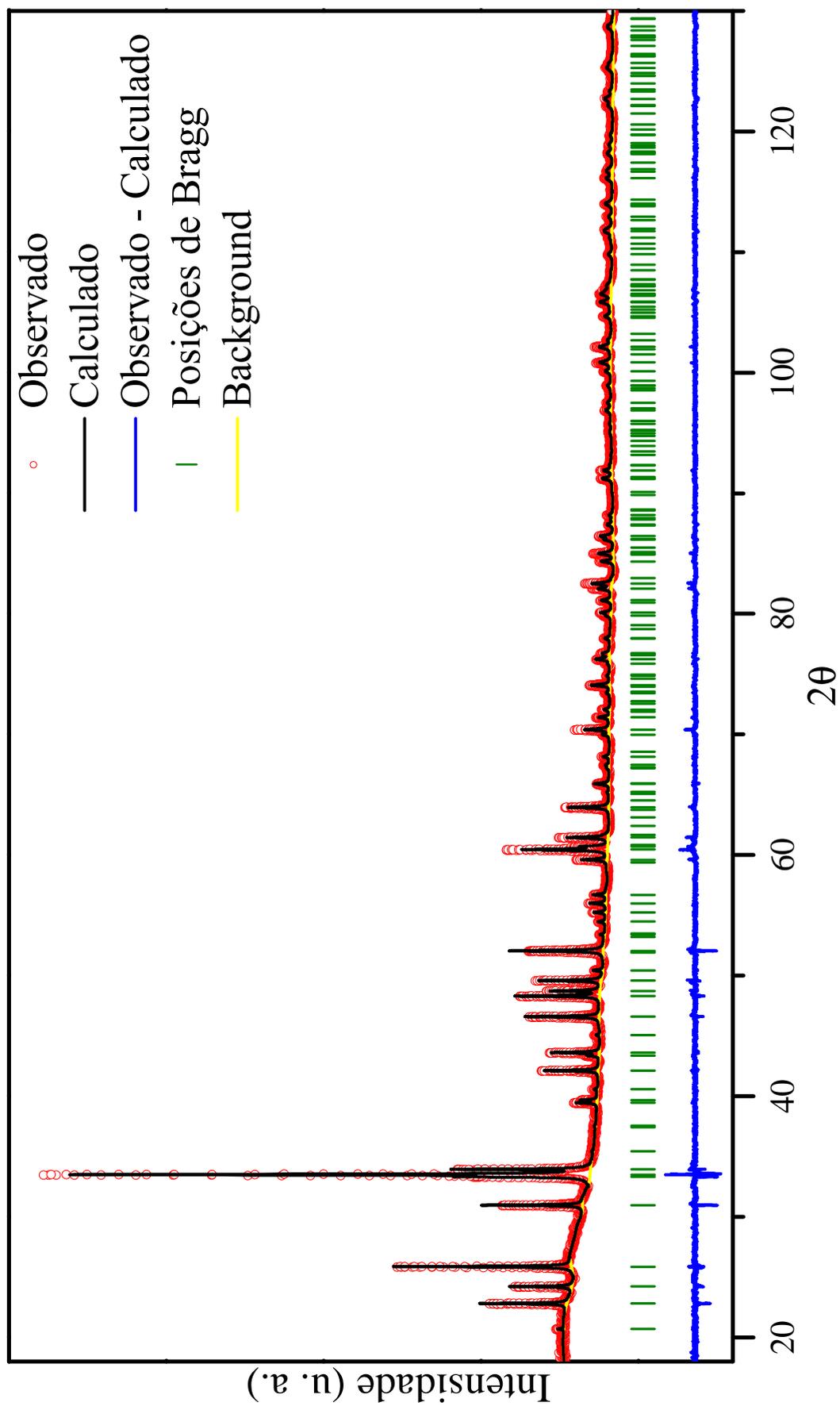


Figura 4.26: Refinamento estrutural Rietveld do difratograma de raios X da amostra de TbMnO₃ sintetizada em atmosfera de oxigênio, dados coletados a 12 K.

Tabela 4.5: χ^2 , R_p , R_{wp} e R_e para os refinamentos estruturais Rietveld dos difratogramas de raios X em função da temperatura, para as amostras de $TbMnO_3$ processadas em fluxo de oxigênio, atmosfera livre e fluxo de argônio.

Temperatura	Argônio				Atm. Livre				Oxigênio			
	R_{wp}	R_p	R_e	χ	R_{wp}	R_p	R_e	χ	R_{wp}	R_p	R_e	χ
12	18,1	13,7	23,9	0,57	29,4	22,8	35,2	0,65	17,2	13,2	20,6	0,64
20									17,5	13,3	21,9	0,61
35	18,3	13,8	24,9	0,56					18,2	13,8	23,3	0,59
50	18,6	13,8	26,0	0,53					19,0	14,4	25,3	0,57
100					30,1	23,4	36,2	0,65	22,1	16,9	28,9	0,58
200									23,1	17,6	31,1	0,57
300	17,0	13,1	21,3	0,62	33,3	25,1	15,6	1,61	19,9	15,1	28,7	0,53

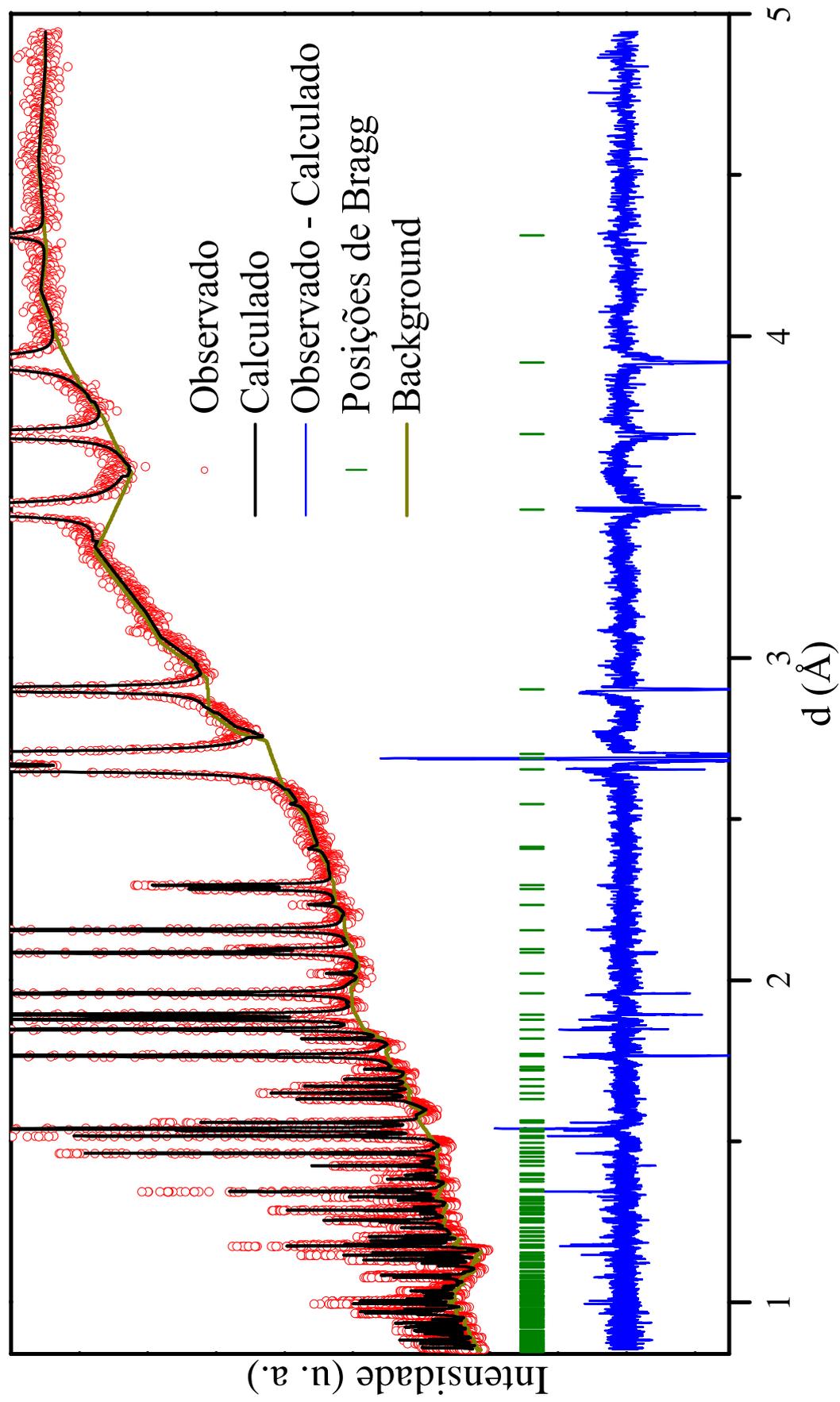
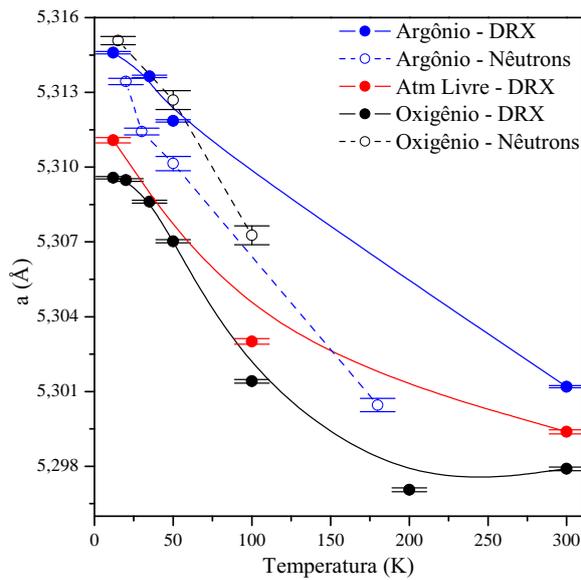
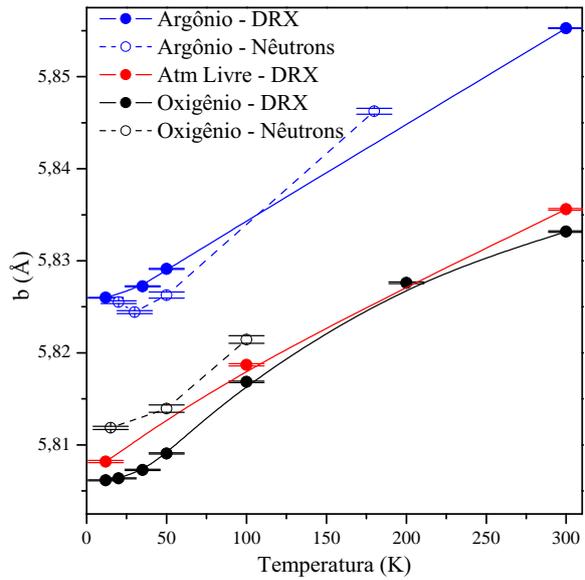


Figura 4.27: Refinamento estrutural Rietveld do difratograma de raios X em função das distâncias interplanares (d) da amostra de $TbMnO_3$ sintetizada em atmosfera de oxigênio, dados coletados a 12 K.

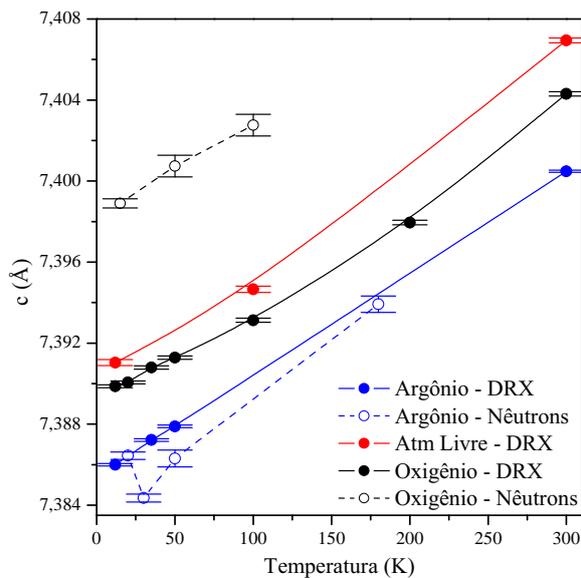
Nas figuras 4.28 a 4.32 e tabelas 4.6 a 4.9 apresentam-se os resultados obtidos por difração de raios X para todos os parâmetros estruturais refinados das amostras de $TbMnO_3$ em função da temperatura de análise e atmosfera de síntese. No que tange aos parâmetros de rede, figuras 4.28 a – c, observa-se a forte influência da atmosfera de tratamento térmico. Constata-se o aumento dos parâmetros de rede a e b e uma contração do parâmetro c , para um mesmo ponto de temperatura, quando passa-se de uma atmosfera oxidante ($TMO - O$), fluxo de oxigênio, para uma redutora ($TMO - A$), fluxo de argônio, o que resulta em uma célula unitária com um maior volume para a amostra $TMO - A$ em relação à amostra $TMO - O$, figura 4.28d. Poderíamos intuir que devido à presença de uma atmosfera redutora, ou seja, o fluxo de argônio, estar-se-ia provocando o surgimento de vacâncias de oxigênio (largamente reportadas para estruturas perovskitas [13, 60]), o que resultaria na expansão da célula unitária da amostra $TMO - A$ devido a um desbalanço de cargas. Porém, deve-se lembrar que os resultados de ocupação de sítio obtidos por difração de nêutrons indicam um comportamento diferente, tabela 4.4. Como discutido anteriormente, observa-se uma célula unitária quase perfeita (ocupações muito próximas dos valores ideais) para a amostra $TMO - A$, enquanto que, para a amostra $TMO - O$, há um excesso de 1 elétron a cada 55 células unitárias, se considerarmos os estados de oxidação Tb^{3+} , Mn^{3+} e O^{2-} . Essa deficiência de íons de manganês pode estar diretamente ligada à alta temperatura, 1200 °C, e longo tempo, 1 h, de patamar de tratamento térmico.



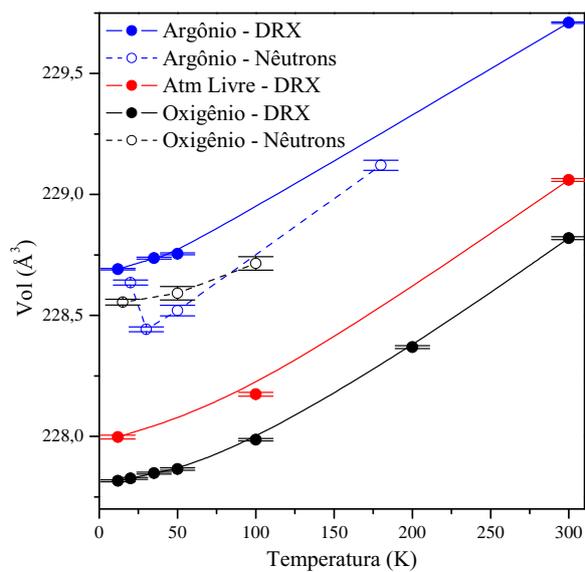
(a) Parâmetro de rede a .



(b) Parâmetro de rede b .



(c) Parâmetro de rede c .



(d) Volume da célula unitária.

Figura 4.28: Variação dos parâmetros de rede e volume da célula unitária das amostras de $TbMnO_3$ em função da atmosfera de tratamento térmico e temperatura utilizada para as análises de difração de nêutrons (símbolos abertos com linhas tracejadas) e difração de raios X (símbolos fechados com linhas contínuas). As linhas são apenas guias para os olhos, para facilitar a análise comparativa.

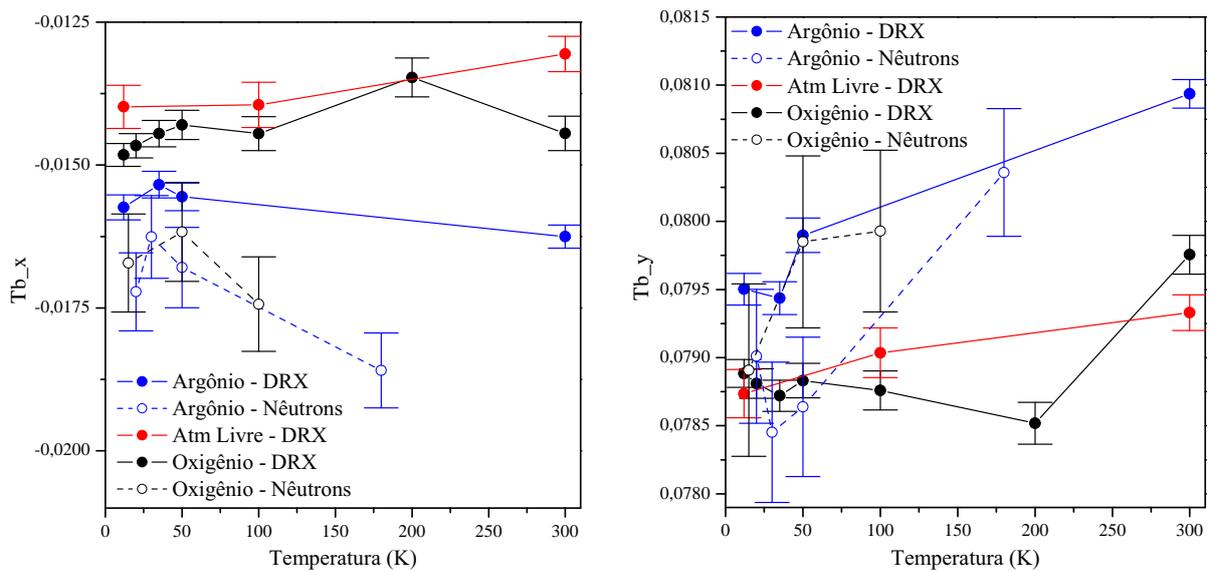


Figura 4.29: Variação da posição do íon de térbio das amostras de $TbMnO_3$ em função da atmosfera de tratamento térmico e temperatura utilizada para as análises de difração de nêutrons (símbolos abertos com linhas tracejadas) e difração de raios X (símbolos fechados com linhas contínuas). As linhas são apenas guias para os olhos, para facilitar a análise comparativa.

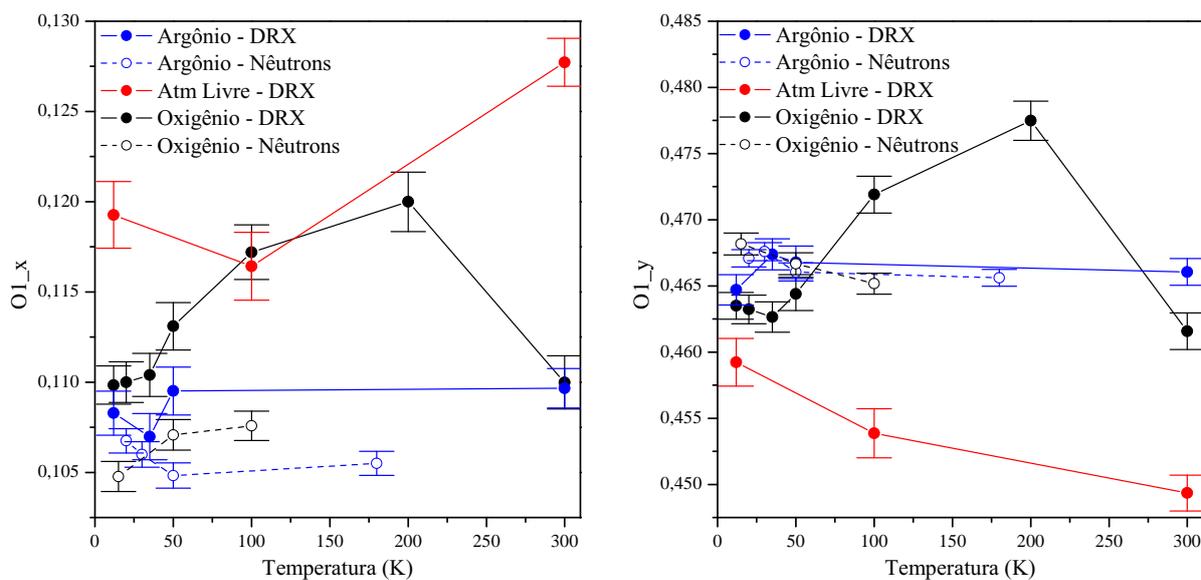


Figura 4.30: Variação da posição do íon de oxigênio do sítio 1 das amostras de $TbMnO_3$ em função da atmosfera de tratamento térmico e temperatura utilizada para as análises de difração de nêutrons (símbolos abertos com linhas tracejadas) e difração de raios X (símbolos fechados com linhas contínuas). As linhas são apenas guias para os olhos, para facilitar a análise comparativa.

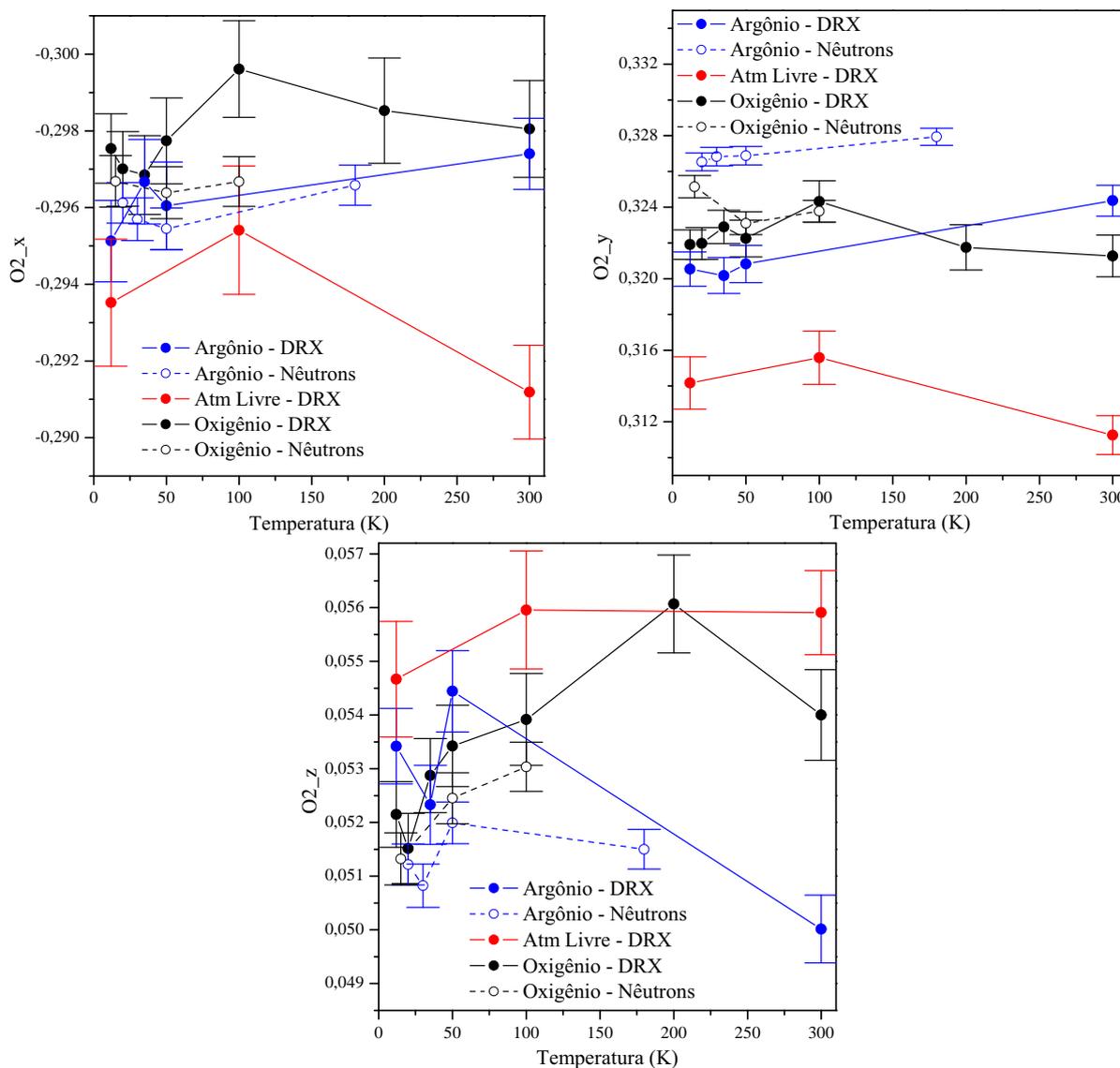


Figura 4.31: *Variação da posição do íon de oxigênio do sítio 2 das amostras de TbMnO₃ em função da atmosfera de tratamento térmico e temperatura utilizada para as análises de difração de nêutrons (símbolos abertos com linhas tracejadas) e difração de raios X (símbolos fechados com linhas contínuas). As linhas são apenas guias para os olhos, para facilitar a análise comparativa.*

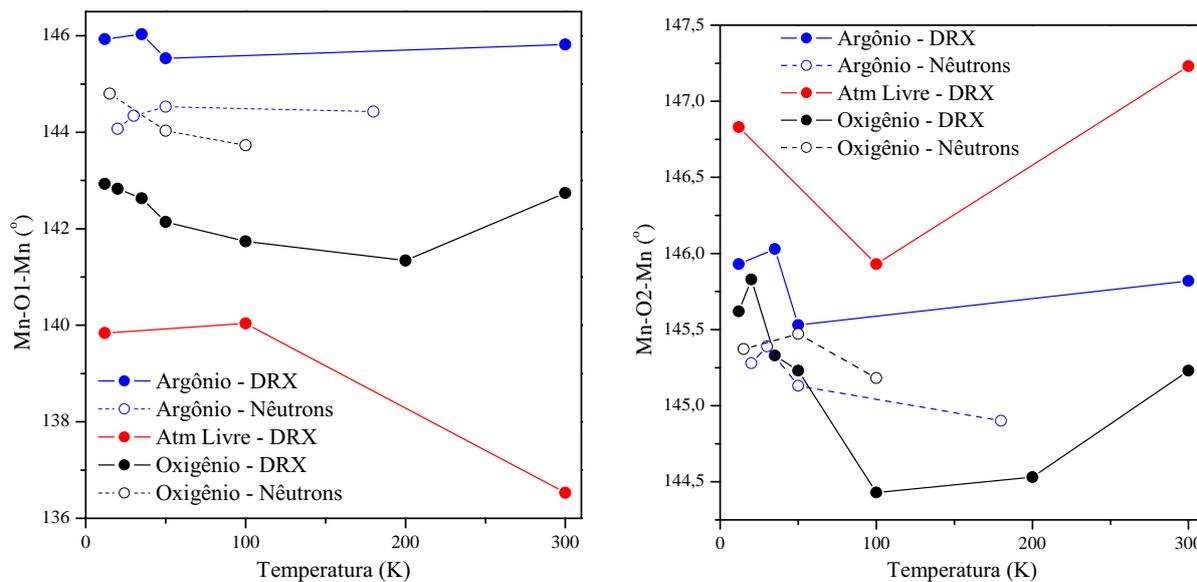


Figura 4.32: Variação do ângulo da ligação (incertezas da ordem de 10^{-2} graus) entre os átomo de oxigênio e os íons de manganês das amostras de $TbMnO_3$ em função da atmosfera de tratamento térmico e temperatura utilizada para as análises de difração de nêutrons (símbolos abertos com linhas tracejadas) e difração de raios X (símbolos fechados com linhas contínuas). As linhas são apenas guias para os olhos, para facilitar a análise comparativa.

Tabela 4.6: Parâmetros de rede e ângulos de ligação obtidos a partir do refinamento estrutural Rietveld dos difratogramas de raios X da amostra de $TbMnO_3$ sintetizada em atmosfera de argônio.

T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)	$Mn - O1 - Mn$ (°)	$Mn - O2 - Mn$ (°)
12	5,3145(9)	5,8259(9)	7,3860(0)	228,69(1)	143,43	145,93
35	5,3136(4)	5,8272(3)	7,3872(2)	228,73(7)	144,04	146,03
50	5,3118(6)	5,8291(3)	7,3878(9)	228,75(5)	143,34	145,53
300	5,3012(0)	5,8552(6)	7,4004(9)	229,71(0)	143,33	145,82

Tabela 4.7: Parâmetros de rede e ângulos de ligação obtidos a partir do refinamento estrutural Rietveld dos difratogramas de raios X da amostra de $TbMnO_3$ sintetizada em atmosfera livre.

T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)	$Mn - O1 - Mn$ (°)	$Mn - O2 - Mn$ (°)
12	5,311(1)	5,808(2)	7,391(0)	227,99(7)	139,84	146,83
100	5,303(0)	5,818(7)	7,394(7)	228,17(4)	140,04	145,93
300	5,2993(8)	5,8355(9)	7,406(9)	229,06(0)	136,53	147,23

Tabela 4.8: Parâmetros de rede e ângulos de ligação obtidos a partir do refinamento estrutural Rietveld dos difratogramas de raios X da amostra de $TbMnO_3$ sintetizada em atmosfera de oxigênio.

T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)	Mn – O1 – Mn (°)	Mn – O2 – Mn (°)
12	5,3095(7)	5,8061(5)	7,3898(6)	227,81(6)	142,93	145,62
20	5,3094(8)	5,8063(6)	7,3900(6)	227,82(6)	142,83	145,83
35	5,3086(2)	5,8072(9)	7,3907(9)	227,84(8)	142,63	145,33
50	5,3070(3)	5,8090(7)	7,3912(8)	227,86(5)	142,14	145,23
100	5,3014(1)	5,8168(5)	7,393(1)	227,98(6)	141,74	144,43
200	5,2970(6)	5,8276(1)	7,398(0)	228,36(9)	141,34	144,53
300	5,2979(0)	5,8331(6)	7,404(3)	228,81(9)	142,74	145,23

Tabela 4.9: *Posições atômicas dos íons de térbio e oxigênio obtidos a partir do refinamento estrutural Rietveld dos difratogramas de raios X das amostras de TbMnO₃ sinterizadas em diferentes atmosferas.*

(a) *Argônio*

T(K)	Tb_x	Tb_y	$O1_x$	$O1_y$	$O2_x$	$O2_y$	$O2_z$
12	-0,015(7)	0,079(5)	0,10(8)	0,46(5)	-0,29(5)	0,320(5)	0,053(4)
35	-0,015(3)	0,079(4)	0,10(7)	0,46(7)	-0,29(7)	0,32(0)	0,052(3)
50	-0,015(6)	0,079(9)	0,11(0)	0,46(7)	-0,29(6)	0,32(1)	0,054(4)
300	-0,016(3)	0,080(9)	0,11(0)	0,46(6)	-0,29(4)	0,324(4)	0,050(0)

(b) *Atmosfera Livre*

T(K)	Tb_x	Tb_y	$O1_x$	$O1_y$	$O2_x$	$O2_y$	$O2_z$
12	-0,014(0)	0,078(7)	0,11(9)	0,45(9)	-0,29(3)	0,31(4)	0,05(5)
100	-0,013(9)	0,079(0)	0,11(6)	0,45(4)	-0,29(5)	0,31(6)	0,05(6)
300	-0,013(1)	0,079(3)	0,12(8)	0,44(9)	-0,29(1)	0,31(1)	0,055(9)

(c) *Oxigênio*

T(K)	Tb_x	Tb_y	$O1_x$	$O1_y$	$O2_x$	$O2_y$	$O2_z$
12	-0,014(8)	0,078(9)	0,11(0)	0,46(3)	-0,29(5)	0,321(9)	0,052(2)
20	-0,014(7)	0,078(9)	0,11(0)	0,46(3)	-0,29(0)	0,322(0)	0,051(5)
35	-0,014(5)	0,078(7)	0,11(0)	0,46(3)	-0,29(7)	0,322(9)	0,052(9)
50	-0,014(3)	0,078(8)	0,11(3)	0,46(4)	-0,29(8)	0,32(2)	0,053(4)
100	-0,014(5)	0,078(8)	0,11(7)	0,47(2)	-0,30(0)	0,32(4)	0,053(9)
200	-0,013(5)	0,078(5)	0,12(0)	0,47(7)	-0,29(9)	0,32(2)	0,056(1)
300	-0,014(4)	0,079(8)	0,11(0)	0,46(2)	-0,29(8)	0,32(1)	0,054(0)

Ao analisar a evolução dos parâmetros de rede com a temperatura, observa-se a expansão dos parâmetros de rede b e c , com o aumento da temperatura, enquanto que um comportamento anômalo (contração) do parâmetro a é observado. De fato, esses comportamentos também foram anteriormente observados [47, 48]. Como resultado da variação dos parâmetros de rede observa-se a redução do volume da célula unitária com

a redução da temperatura, figura 4.28 *d*. Em termos de valores observados, verifica-se que os resultados observados para a amostra $TMO - A$ encontram-se em bom acordo com a literatura [47, 48, 49], ao passo que os parâmetros de rede da amostra $TMO - O$ apresentam valores próximos aos reportados por J. M. Chen e colaboradores [49] para amostras de $TbMnO_3$ submetidas à pressões da ordem de 1 *GPa*. Logo, pode-se pensar na amostra $TMO - O$ como um amostra sujeita a uma pressão química resultante do deficit de manganês, compensado por um excesso de oxigênio, que resulta em uma célula unitária menor, majoritariamente na direção *b* que, devido à simetria magnética observada para o $TbMnO_3$, será extremamente influenciada do ponto de vista da resposta magnética, e diferenças no comportamento dielétrico em relação à amostra $TMO - A$.

Nas figuras 4.29, 4.30 e 4.31 apresenta-se a variação das posições dos átomos de térbio e oxigênio em função da atmosfera de tratamento térmico e temperatura de análise. Para os átomos de térbio nenhuma grande mudança é observada, figura 4.29, tanto em função da atmosfera de tratamento térmico quanto em função da temperatura de análise. Observam-se valores ligeiramente diferentes para a amostra $TMO - A$, com variações inferiores a 0,005 Å em relação a amostra $TMO - O$ tanto na direção *x* quanto na direção *y* da célula unitária.

Para a posição do íon de oxigênio do sítio 1, figura 4.30, observa-se uma alteração de até 0,05 Å na região compreendida entre as temperaturas de 50 e 300 *K* para a amostra $TMO - O$. A presença dessa alteração para a amostra $TMO - A$ não pode ser identificada devido ao fato de não terem sido realizadas análises de difração de raios X nessa região de temperatura. Logo, para a amostra $TMO - A$ as alterações na posição do sítio 1 de oxigênio são quase desprezíveis, pois estão praticamente dentro da variação dos erros dos refinamentos. Para a amostra $TMO - AL$ observa-se um comportamento diferente do observado para as amostras $TMO - A$ e $TMO - O$, porém poucas análises de difração de raios X em diferentes temperaturas foram realizadas e o modelo utilizado carece de valores iniciais, tais como os obtidos por difração de nêutrons para as amostras $TMO - A$ e $TMO - O$, tornando-se questionável o comportamento obtido a partir dos refinamentos dos perfis de difração de raios X.

Analisando-se o comportamento do sítio 2 dos átomos de oxigênio, figura 4.31, no que tange às variações ao longo da direção *x* e *y* da célula unitária, nenhuma variação,

além da incerteza experimental do refinamento, foi constatada. Por outro lado, uma amplitude de variação em torno de $0,34 \text{ \AA}$ entre 20 e 200 K é observada ao longo do eixo z da célula unitária da amostra $TMO - O$. Para a amostra $TMO - A$ observa-se também uma grande variação ($0,33 \text{ \AA}$). Porém nenhuma tendência ou comportamento, com os poucos pontos de temperatura disponíveis, pôde ser determinada.

Por fim apresenta-se a evolução dos ângulos das ligações $Mn - O_1 - Mn$ e $Mn - O_2 - Mn$ em função da atmosfera de tratamento térmico e da temperatura, figura 4.32. Os ângulos de ligação para a amostra $TMO - O$ apresentaram uma variação de $1,6^\circ$ e $1,4^\circ$ para as ligações $Mn - O_1 - Mn$ e $Mn - O_2 - Mn$, respectivamente, seguindo o comportamento apresentado pela variação das posições dos íons de oxigênio, figuras 4.30 e 4.31. Ao passo que, para a amostra $TMO - A$, uma variação de apenas $0,5^\circ$ foi observada para ambos os ângulos $Mn - O_1 - Mn$ e $Mn - O_2 - Mn$. Entretanto, mais uma vez, carece-se de pontos de temperatura dentro do intervalo 50 – 300 K , que poderiam mostrar uma amplitude maior na variação dos ângulos de ligação para a amostra $TMO - A$. Comparando-se as amostras $TMO - A$ e $TMO - O$ verifica-se uma diferença de cerca de 3° para o ângulo de ligação $Mn - O_1 - Mn$. Vale ressaltar, ainda, que para o ângulo $Mn - O_2 - Mn$, observa-se valores ligeiramente superiores para a amostra $TMO - A$ em relação a amostra $TMO - O$ que deve resultar, como veremos ao longo das caracterizações magnéticas, em respostas magnéticas diferentes uma vez que a interação de supertroca responsável pelo ordenamento magnético do $TbMnO_3$ está diretamente relacionada a esse ângulo de ligação.

4.5 Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAFS)

As amostras de $TbMnO_3$ submetidas à análise por espectroscopia de absorção de raios X (XAFS) foram as mesmas utilizadas na caracterização estrutural por difração de nêutrons/raios X de alta resolução, sintetizadas tal como descrito nas seção 4.4, página 74. Na tabela 4.10 encontram-se listadas as temperaturas nas quais foram realizadas as medições de XAFS bem como, novamente, as temperaturas de análise por difração de raios X, uma vez que os resultados de refinamento estrutural Rietveld dos perfis de difração de raios X foram utilizados como parâmetros iniciais para os ajustes dos espectros da estrutura fina de absorção de raios X estendido (EXAFS).

Os espectros de absorção de raios X foram coletados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS - Campinas, mais especificamente, na linha XAFS1 localizada no dipolo DB04 do anel de armazenamento. As aquisições foram realizadas em modo de transmissão em torno da borda de absorção do íon de manganês (6539 eV), com intervalo de energia em torno de 6370 eV a 7200 eV . No mínimo três varreduras em cada ponto de temperatura foram realizadas para melhorar a estatística dos dados.

Tabela 4.10: *Lista das amostras de $TbMnO_3$ e respectivas temperaturas nas quais foram realizadas as análises por difração de raios X de alta resolução e espectroscopia de absorção de raios X.*

Temperaturas de Análise (K)			
Difração de Raios X			XAFS
Oxigênio	Atm. Livre	Argônio	
12	12	12	12
20	--	--	--
35	--	35	35
50	--	50	50
100	100	--	100
--	--	--	150
200	--	--	200
--	--	--	250

Com o objetivo de determinar o estado de valência dos átomos de manganês, três padrões de manganês também foram analisados. Os espectros de XAFS dos padrões de Mn^{2+} (MnO), Mn^{3+} (Mn_2O_3) e Mn^{4+} (Mn_2O_4) foram coletados à temperatura ambiente e utilizados para comparação com os espectros das amostras de $TbMnO_3$.

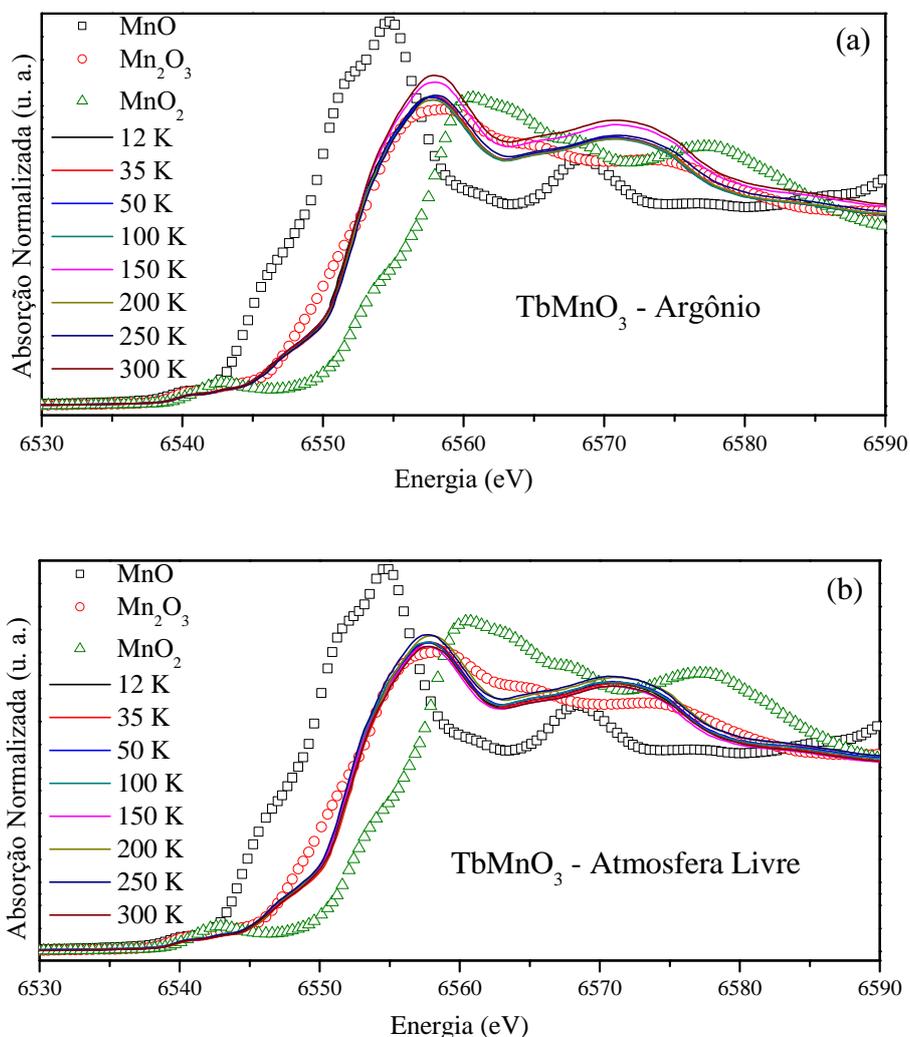
4.5.1 Estrutura Próxima à Borda de Absorção de Raios X - XANES

Nas figuras 4.33 (a), (b) e (c) estão ilustrados os espectros de absorção de raios X para todos os padrões de manganês, todas as amostras e todas as temperaturas de análise com enfoque na região de XANES das amostras/padrões. Todos os espectros apresentados representam a média de, no mínimo, três varreduras.

Como pode ser observado pelos espectros de XAFS, todas as amostras de $TbMnO_3$ apresentam borda de absorção sobreposta a borda de absorção do padrão Mn_2O_3 (Mn^{3+}), sem mudanças aparentes frente a variação de temperatura e atmosfera de síntese. Uma das vantagens de se utilizar a técnica de absorção de raios X é a possibilidade de se analisar quantitativamente a porcentagem de cada estado de valência do átomo absorvedor. Utilizando o pacote *Demeter* [61] de tratamento de dados de XAFS, mais especificamente o programa *Athena*, é possível realizar o ajuste, por combinação linear, dos espectros de absorção para os padrões de manganês 2+, 3+ e 4+, e determinar a proporção entre esses estados de oxidação presentes na amostra. Na figura 4.34, apresenta-se um dos resultados de combinação linear realizado para a amostra $TMO - A$ analisada à 12 K. O resultado da combinação linear resultou, para essa e também para as amostras $TMO - AL$ e $TMO - O$, em uma concentração de 100% de Mn^{3+} . Logo, fica validada a consideração a cerca da valência dos íons de manganês realizada na discussão sobre o balanço de cargas da célula unitária do $TbMnO_3$ na seção de difração de nêutrons, seção 3.4 (pág. 33). Verifica-se, então, que apesar da deficiência de íons de manganês e/ou um possível excesso de íons de oxigênio, esses não foram capazes de provocar uma mudança significativa, dentro do limite experimental, na valência dos íons de manganês de 3+ para 4+.

revelando a alta estabilidade química do composto $TbMnO_3$.

Ao observar com maior riqueza de detalhes a região de XANES das amostras de $TbMnO_3$, figura 4.35, constata-se quatro diferentes regiões/contribuições na região de XANES do espectro de absorção de raios X. A região de pré-borda A , composta pelas contribuições A_1 e A_2 , são creditadas à coexistência de uma transição local (transições para estados do mesmo átomo [62]) quadrupolar fraca $Mn\ 1s - 3d$, a transição dipolar $Mn\ 1s - Mn\ 3d$ e a uma transição dipolar não local (transição para estados de átomos vizinhos [62]) $Mn\ 1s - Mn'\ 3d$ mediada por estados $O\ 2p$ previamente reportadas por J. M. Chen e colaboradores [11]. A contribuição da região B é atribuída à hibridização entre os estados $4p$ do Mn e os orbitais $5d$ do Tb . O pico C está relacionado à transições $1s - 4p$ do Mn , enquanto que a região D está relacionada ao ganho de intensidade gerado



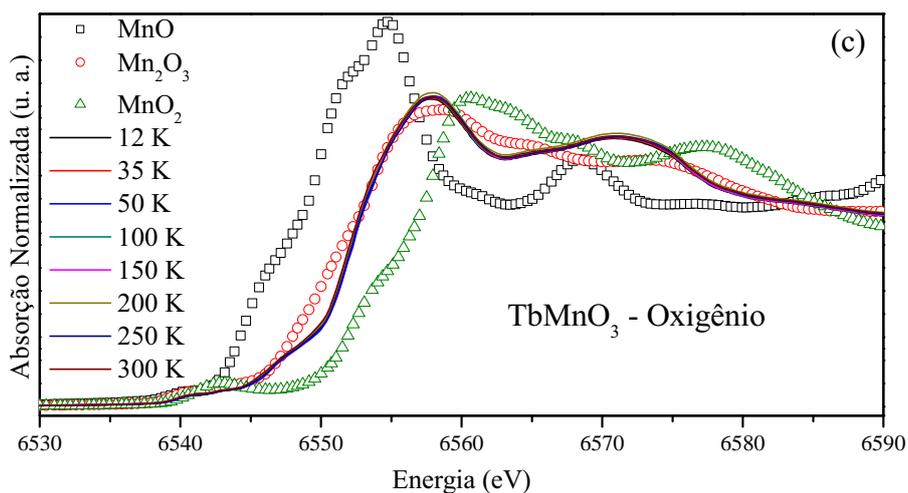


Figura 4.33: Espectros de absorção de raios X na região de XANES para os padrões de MnO , Mn_2O_3 e MnO_2 e as amostras de $TbMnO_3$ sintetizadas em atmosfera de (a) fluxo de argônio, (b) atmosfera livre e (c) fluxo de oxigênio.

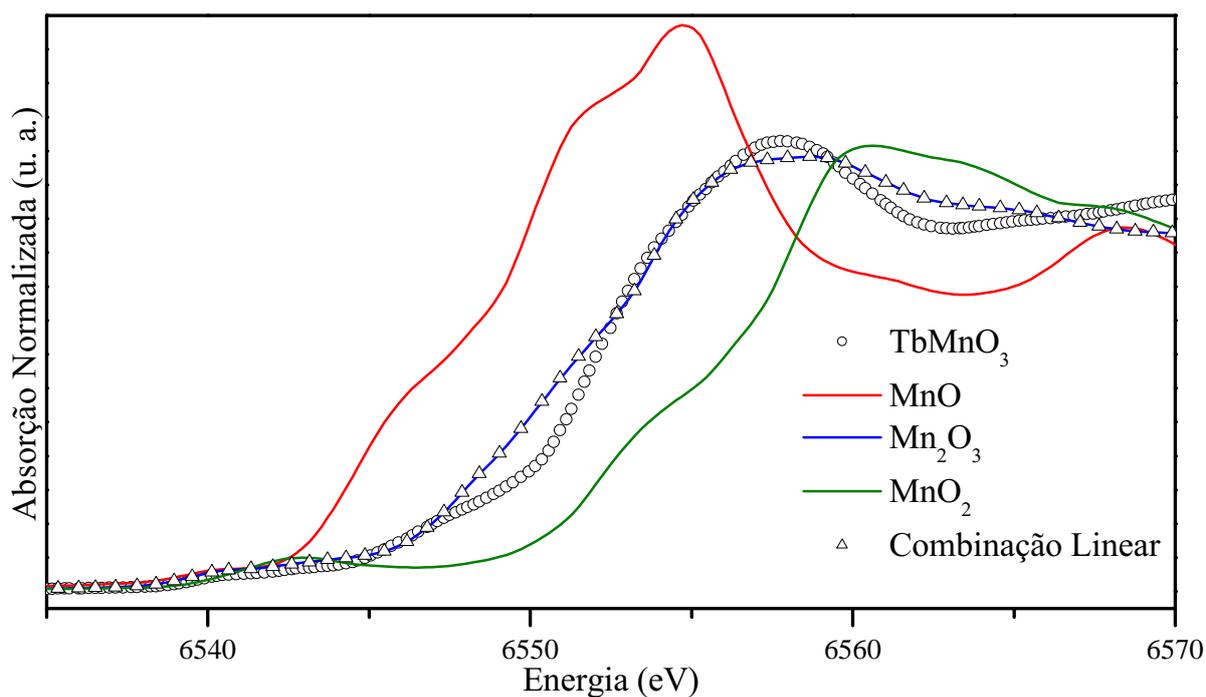


Figura 4.34: Ajuste por combinação linear dos espectros de absorção de raios X dos padrões de manganês para a determinação do estado de valência dos íons de Mn da amostra de $TMO - A$, espectro XAFS da borda K do manganês adquirido a 12 K.

pelas contribuições de múltiplo espalhamento do octaedro MnO_6 rodeado de átomos de Tb [11].

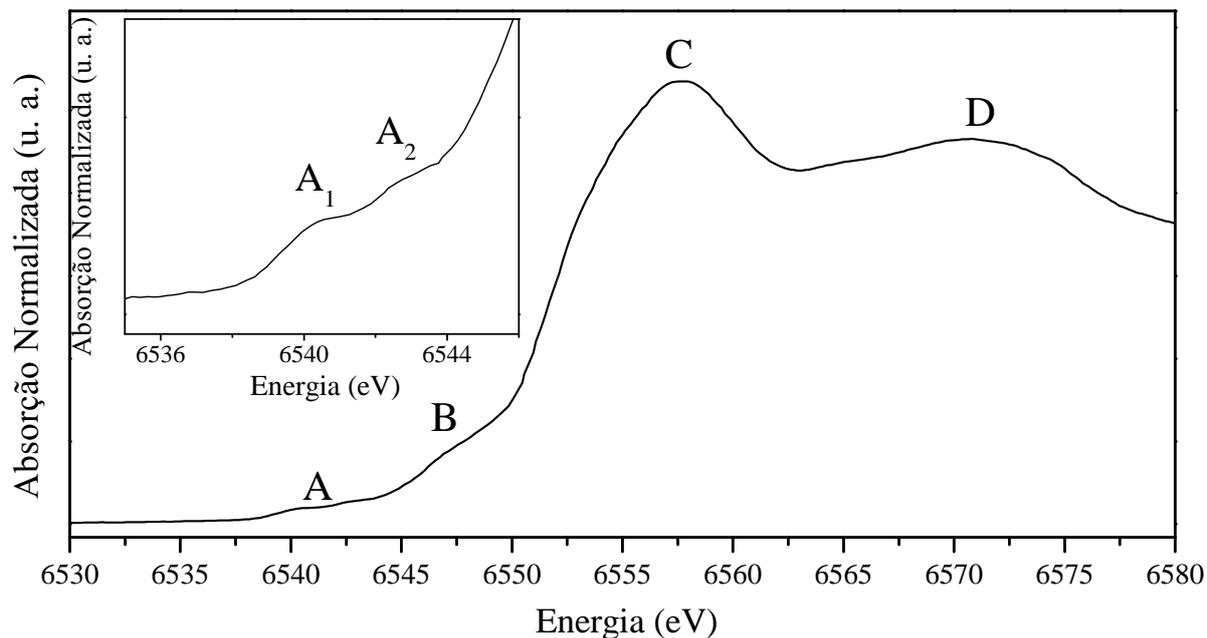


Figura 4.35: *Espectro de absorção de raios X para a amostra de TMO – A à 12 K com enfoque na estrutura da região de XANES do espectro de absorção de raios X da borda K do manganês.*

4.5.2 EXAFS

Os ajustes e tratamento dos espectros de EXAFS foram conduzidos utilizando o pacote de tratamento de dados *Demeter* [61] o qual extraiu as oscilações de EXAFS por meio da expressão 3.20. Contudo, antes do ajuste do sinal de EXAFS por meio da equação 3.24, os dados passaram por toda a etapa de pré-análise, que consistiu na remoção da contribuição de pré e pós-borda, remoção da absorção atômica μ_0 , calibração de desvios experimentais da energia da borda de absorção, determinação da ponderação no espaço k e realização da média dos espectros coletados à mesma temperatura para melhorar a qualidade estatística dos dados obtidos.

Na figura 4.36 encontram-se três exemplos de espectros de absorção de raios X evidenciando a região de EXAFS para as amostras $TMO - A$, $TMO - AL$ e $TMO - O$ coletadas a temperatura de 12 K. Devido ao caráter cristalino das amostras de $TbMnO_3$

analisadas, as oscilações de EXAFS são observadas ao longo de todo o intervalo de análise em que foram coletados os espectros de XAFS (aproximadamente 700 eV acima da borda K de absorção do Mn , 6539 eV. Na figura 4.37 observa-se o resultado da transformação dos espectros de absorção de raios X coletados a 12 K, figura 4.36, para o espaço k por meio da expressão 3.25, já com a ponderação de k^2 , a qual foi escolhida para compensar os efeitos de amortecimento devido à espalhamentos inelásticos ao qual os fotoelétrons são submetidos dentro do material. Observa-se na figura 4.37 que o amplo intervalo de varredura em energia, juntamente com o fato de tratar-se de um material cristalino proporcionou um amplo intervalo de análise no espaço k ($\Delta k \sim 12 \text{ \AA}^{-1}$) que, conseqüentemente, resultou em uma resolução espacial (eq. 3.27) de aproximadamente $\Delta R \sim 0,13 \text{ \AA}$.

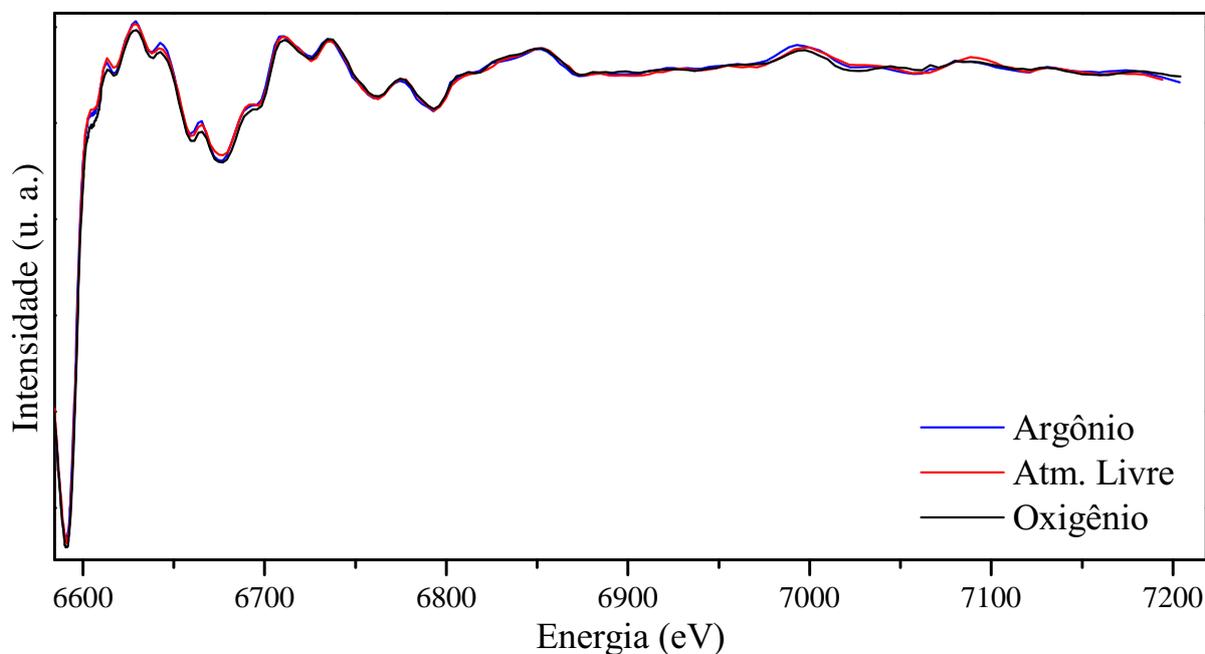


Figura 4.36: Região de EXAFS da borda K do íon de manganês para as amostras TMO – A, TMO – AL e TMO – O, dados coletados a 12 K.

Após o tratamento dos sinais de EXAFS e a escolha da função janela para minimização dos efeitos de borda no início e fim dos espectros, as oscilações de EXAFS $\chi(k)$, tal como as presentes na figura 4.37, foram submetidas à transformada de Fourier (TF) para converter as oscilações do espaço das frequências para o espaço das distâncias (R), que fornece uma distribuição radial com picos próximos às distâncias entre o átomo

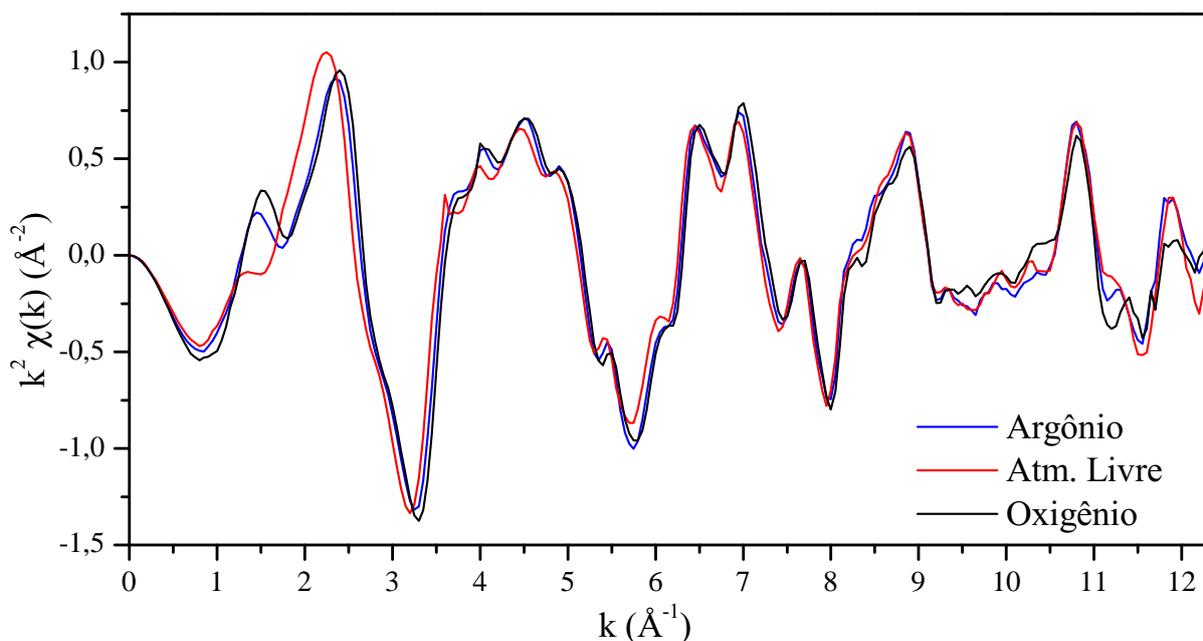


Figura 4.37: Oscilações de EXAFS com ponderação k^2 da borda K dos íons de manganês das amostras $TMO - A$, $TMO - AL$ e $TMO - O$ para a temperatura de 12 K.

absorvedor e o átomo espalhador, figura 4.38. Por meio da TF dos espectros de EXAFS é possível visualmente verificar sinais da diferença dos parâmetros estruturais entre as amostras $TMO - A$ e $TMO - AL$, $TMO - O$. Como a célula unitária do composto $TMO - A$ apresenta parâmetros de rede maiores, fica evidente a resolução dos 3 picos presentes entre 1,74 e 2,82 Å e a melhora da resolução dos picos para distâncias maiores que 5 Å. Contudo, a parte à maior resolução de picos apresentada pela amostra $TMO - A$, as três amostras de $TbMnO_3$ apresentam uma distribuição radial de distâncias interatômicas muito semelhantes entre si, como era esperado frente aos resultados, semelhantes entre as três amostras, obtidos por difração de raios X.

Outro fator possível de ser analisado por meio do sinal de EXAFS é o fator de ocupação dos íons espalhadores presentes na amostra [63]. Se considerarmos a equação 3.24, que modela o sinal de EXAFS, verifica-se que a intensidade do sinal de EXAFS é diretamente proporcional a ocupação do átomo espalhador considerado, ou seja, diferentes valores de ocupação resultarão em diferentes valores de intensidade. Desta forma, considerando-se a TF do sinal de EXAFS das amostras $TMO - A$ e $TMO - O$ coletados a 50 K, figuras 4.37 e 4.39, pode-se verificar que para a grande maioria das oscilações de

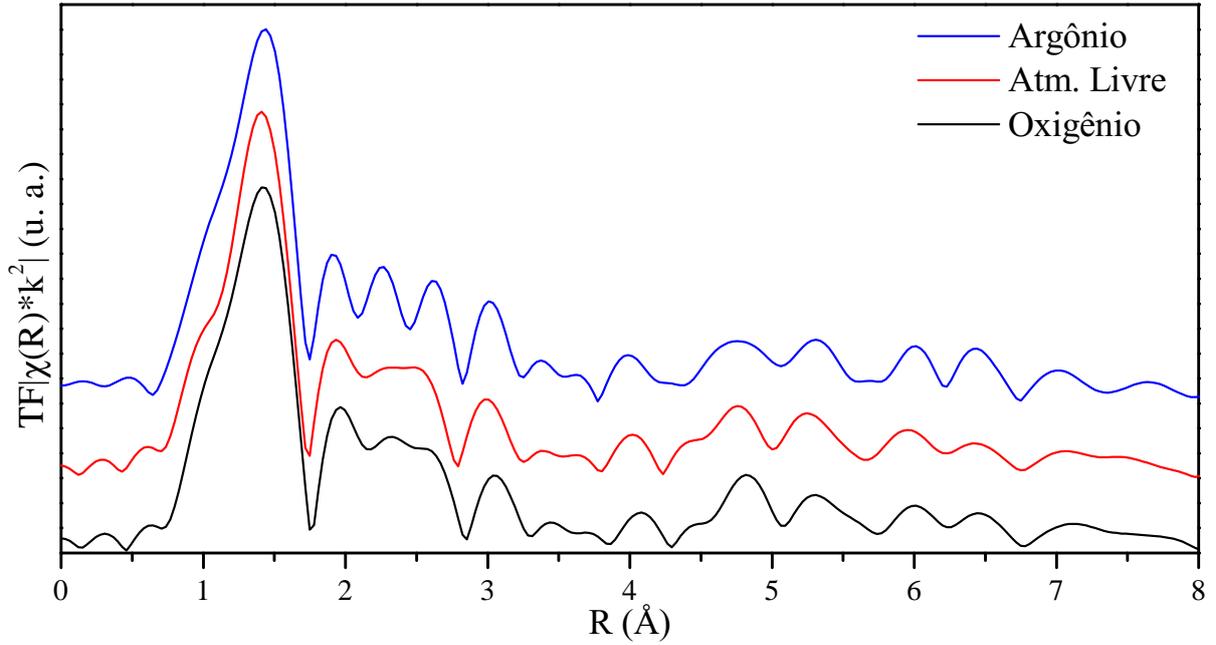


Figura 4.38: Transformada de Fourier do sinal de EXAFS das amostras $TMO - A$, $TMO - AL$ e $TMO - O$, dados coletados a 12 K.

EXAFS e dos picos da TF, a amplitude é maior para a amostra $TMO - O$. Esse resultado pode, conseqüentemente, representar um fator de ocupação maior dos íons de térbio e oxigênio em relação aos íons de manganês para a amostra $TMO - O$, corroborando com os resultados obtidos para os fatores de ocupação obtidos por difração de nêutrons dessas amostras para essa mesma temperatura de análise.

Os sinais de EXAFS das amostras de $TbMnO_3$ sintetizadas nas três diferentes atmosferas foram ajustados utilizando como condição de contorno a primeira célula perovskita formada em torno do átomo absorvedor de manganês, figura 4.40. Contudo, os ajustes presentes nesse trabalho evoluíram até quase completar a estrutura perovskita carecendo apenas da determinação do comportamento da distância $Mn - Tb$ 1.4. Uma vez que a estrutura cristalina do $TbMnO_3$ é extremamente distorcida, esta possui três diferentes distâncias $Mn - O$ e quatro distâncias $Mn - Tb$, todas com degenerescência $N = 2$. Desta forma, os ajustes foram restringidos a janela de ajuste de $\sim 1,1 - 3,8 \text{ \AA}$ e aos sete primeiros caminhos de espalhamento simples. Suas contribuições encontram-se representadas na figura 4.41.

Cada caminho considerado nos ajustes dos sinais de EXAFS conta, a princípio,

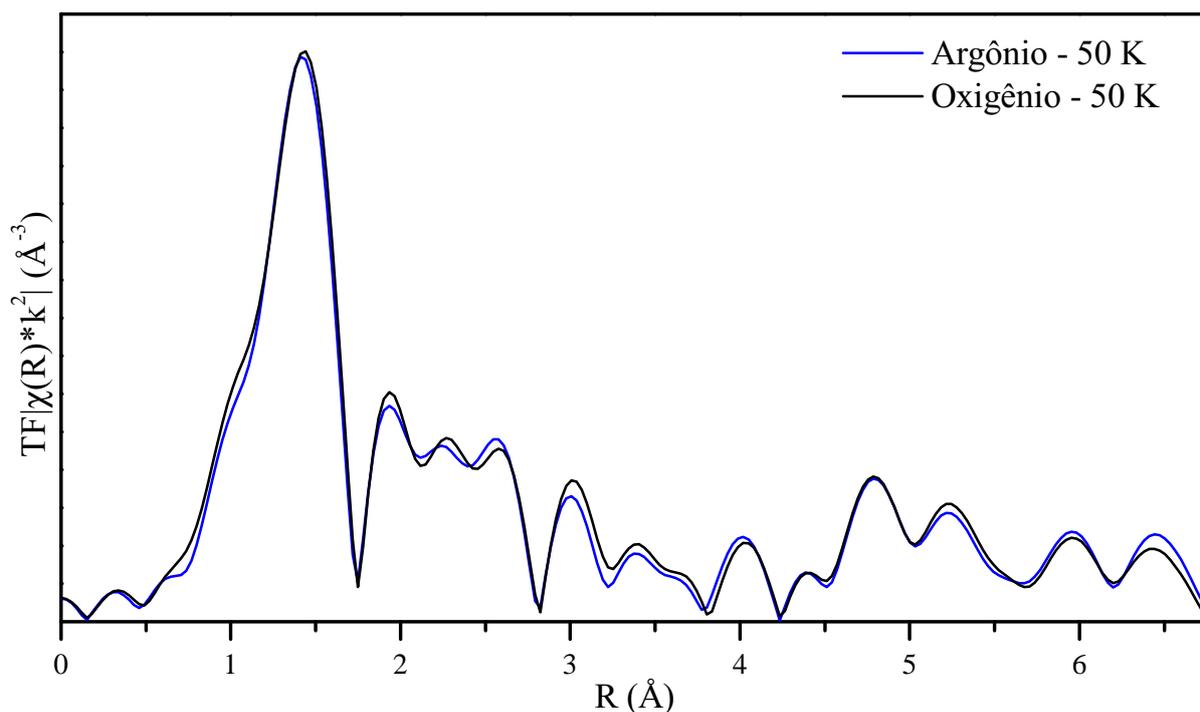


Figura 4.39: *Relação de intensidade entre os espectros de absorção de raios X para as amostras TMO – A e TMO – O.*

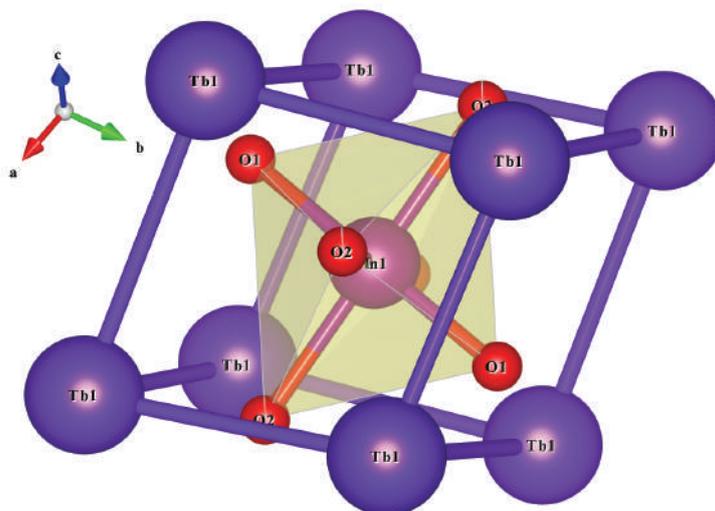


Figura 4.40: *Célula perovskita utilizada para definir a condição de contorno (janela de ajuste) para as análises de EXAFS.*

com no mínimo quatro parâmetros de ajuste: a amplitude, S_0 , a variação de energia, ΔE , o deslocamento da distância interatômica, ΔR e o fator de Debye-Waller, σ^2 . Para os ajustes de todos os espectros de EXAFS adquiridos o seguinte modelo foi considerado:

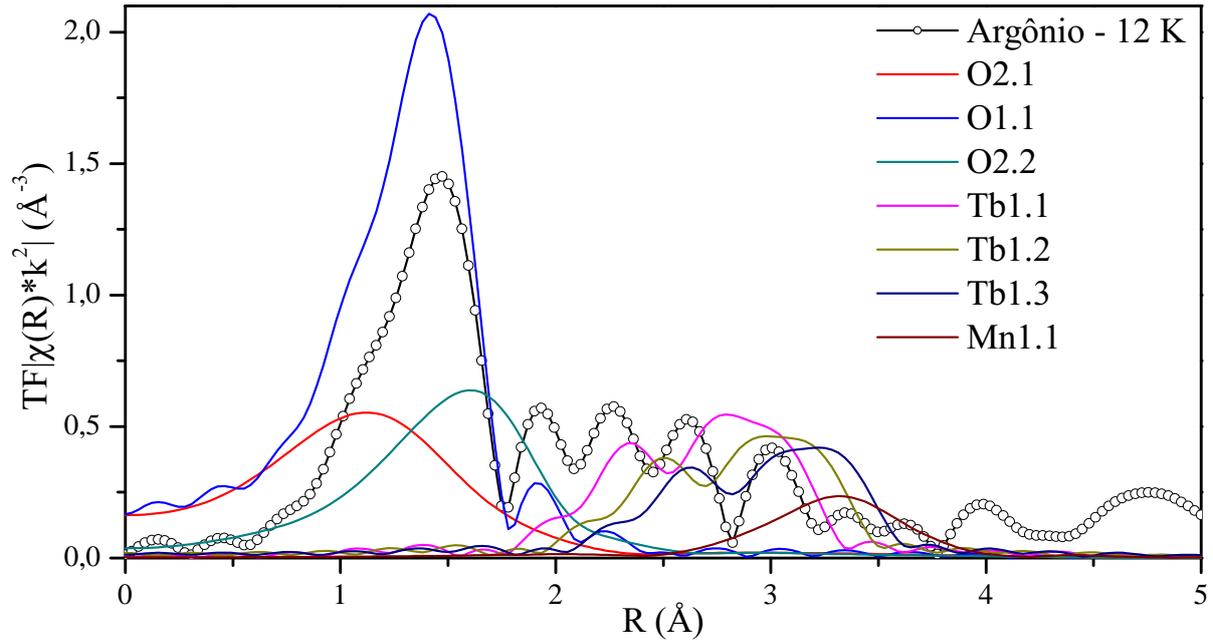


Figura 4.41: Contribuição de cada caminho utilizado nos ajustes dos sinais de EXAFS à magnitude da transformada de Fourier.

- Uma única amplitude S_0 comum a todos os caminhos;
- Um único deslocamento de energia, ΔE ;
- Um deslocamento da distância interatômica para cada caminho, devido a alta assimetria estrutural;
- Um fator Debye-Waller para cada caminho $Mn - O$;
- Um único fator Debye-Waller para todos os caminhos $Mn - Tb1$;
- Um terceiro fator Debye-Waller para o caminho $Mn - Mn1.1$;
- Degenerescências mantidas tal como esperado para uma célula unitária ideal de $TbMnO_3$, ou seja, sem considerar as variações de ocupação observadas no refinamento estrutural Rietveld dos padrões de difração de Nêutrons da amostra $TMO - O$.

Nas tabelas 4.11, 4.12 e 4.13 são apresentados os dados das distâncias dos íons de oxigênio e térbio em relação ao íon absorvedor de manganês, referentes aos caminhos utilizados nos ajustes de EXAFS, determinadas com o auxílio do programa *Atoms*. Os ajustes

Tabela 4.11: *Distâncias interatômicas entre o íon absorvedor Mn e os primeiros vizinhos, O e Tb, da amostra de TbMnO₃ sintetizada em atmosfera de argônio, calculadas com o software "Atoms" a partir dos refinamentos estruturais Rietveld dos difratogramas de raios X.*

Temperatura	O2.1	O2.2	O1.1	Tb1.1	Tb1.2	Tb1.3	Mn1.1
<i>K</i>	Å	Å	Å	Å	Å	Å	Å
12	1,925	2,197	1,945	3,068	3,201	3,337	3,693
35	1,931	2,190	1,941	3,069	3,202	3,335	3,694
50	1,929	2,198	1,946	3,068	3,201	3,335	3,694
300	1,918	2,213	1,949	3,074	3,197	3,337	3,700

Tabela 4.12: *Distâncias interatômicas entre o íon absorvedor Mn e os primeiros vizinhos, O e Tb, da amostra de TbMnO₃ sintetizada em atmosfera livre, calculadas com o software "Atoms" a partir dos refinamentos estruturais Rietveld dos difratogramas de raios X.*

Temperatura	O2.1	O2.2	O1.1	Tb1.1	Tb1.2	Tb1.3	Mn1.1
<i>K</i>	Å	Å	Å	Å	Å	Å	Å
12	1,938	2,167	1,967	3,066	3,207	3,327	3,696
100	1,943	2,172	1,967	3,069	3,205	3,325	3,697
300	1,940	2,167	1,993	3,075	3,209	3,322	3,703

foram conduzidos considerando três diferentes distâncias $Mn - O$ seguindo a estrutura cristalográfica obtida por difração de raios X. Entretanto, como pode ser observado pelas transformadas de Fourier dos espectros de EXAFS, figura 4.42, a sensibilidade do EXAFS não foi suficiente para distinguir entre os 3 diferentes comprimentos da ligação $Mn - O$ que formam o octaedro MnO_6 e os três diferentes distâncias $Mn - Tb$ que completam a estrutura perovskita distorcida do $TbMnO_3$. Testes de ajuste utilizando uma única distância $Mn - O$ e $Mn - Tb$ foram realizados, porém, apresentaram qualidade muito inferior e/ou fisicamente inconsistentes. Isso se deve ao fato da alta assimetria apresentada pela estrutura do compostos $TbMnO_3$, figura 4.40.

Nas figuras 4.42 *a*, *b* e *c* encontram-se três exemplos de ajuste dos espectros de

Tabela 4.13: *Distâncias interatômicas entre o íon absorvedor Mn e os primeiros vizinhos, O e Tb, da amostra de TbMnO₃ sintetizada em atmosfera de oxigênio, calculadas com o software "Atoms" a partir dos refinamentos estruturais Rietveld dos difratogramas de raios X.*

Temperatura	O2.1	O2.2	O1.1	Tb1.1	Tb1.2	Tb1.3	Mn1.1
<i>K</i>	Å	Å	Å	Å	Å	Å	Å
12	1,926	2,190	1,948	3,065	3,203	3,330	3,695
20	1,923	2,191	1,949	3,065	3,203	3,330	3,695
35	1,921	2,198	1,950	3,066	3,204	3,328	3,695
50	1,928	2,193	1,953	3,066	3,204	3,327	3,696
100	1,930	2,201	1,956	3,070	3,201	3,326	3,697
200	1,936	2,197	1,960	3,075	3,204	3,320	3,699
300	1,933	2,194	1,953	3,072	3,203	3,327	3,702

EXAFS coletados a 12 *K* para as amostras *TMO – A*, *TMO – AL* e *TMO – O*, respectivamente. Como pode ser observado pela figura 4.42, os ajustes apresentaram boa concordância com o modelo proposto para o intervalo ΔR analisado, também verificado pelos valores do fator de qualidade *R*, figura 4.43. A evolução das distâncias interatômicas *Mn – O* e *Mn – Tb* em função da temperatura para as amostras *TMO – A*, *TMO – AL* e *TMO – O* podem ser observadas nas figuras 4.44 e 4.45, respectivamente. Na figura 4.46, por sua vez, verifica-se o comportamento do fator Debye-Waller (σ^2) em função da temperatura e atmosfera de síntese. As distâncias interatômicas resultantes dos ajustes de EXAFS, deslocamento de energia ΔE e fator Debye-Waller, bem como suas respectivas incertezas experimentais encontram-se listados nas tabelas 4.14 a 4.19.

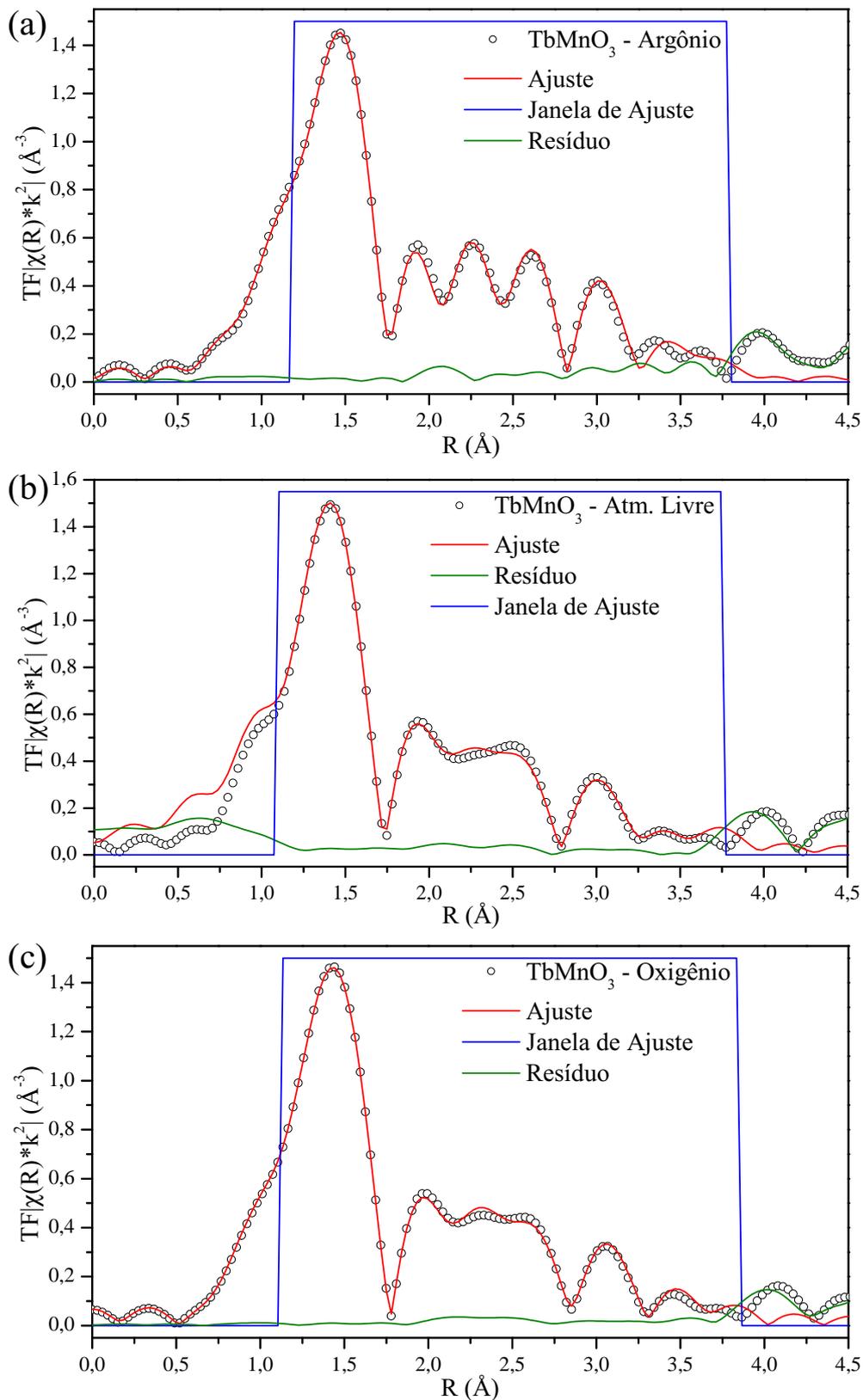


Figura 4.42: Exemplos de ajustes de EXAFS obtidos para as amostras de $TbMnO_3$ sintetizadas em diferentes atmosferas, (a) fluxo de argônio, (b) atmosfera livre e (c) fluxo oxigênio. Dados de XAFS coletados para a borda K do manganês a 12 K.

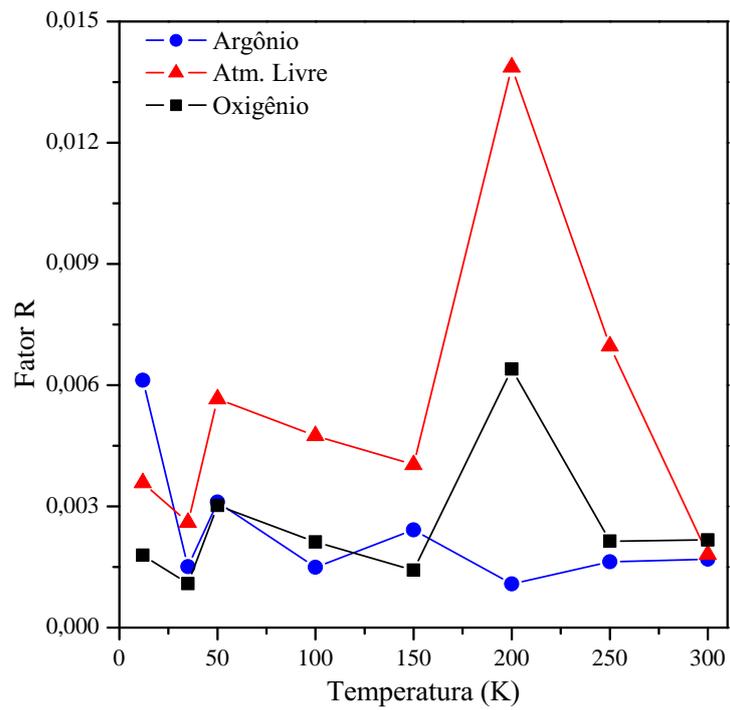
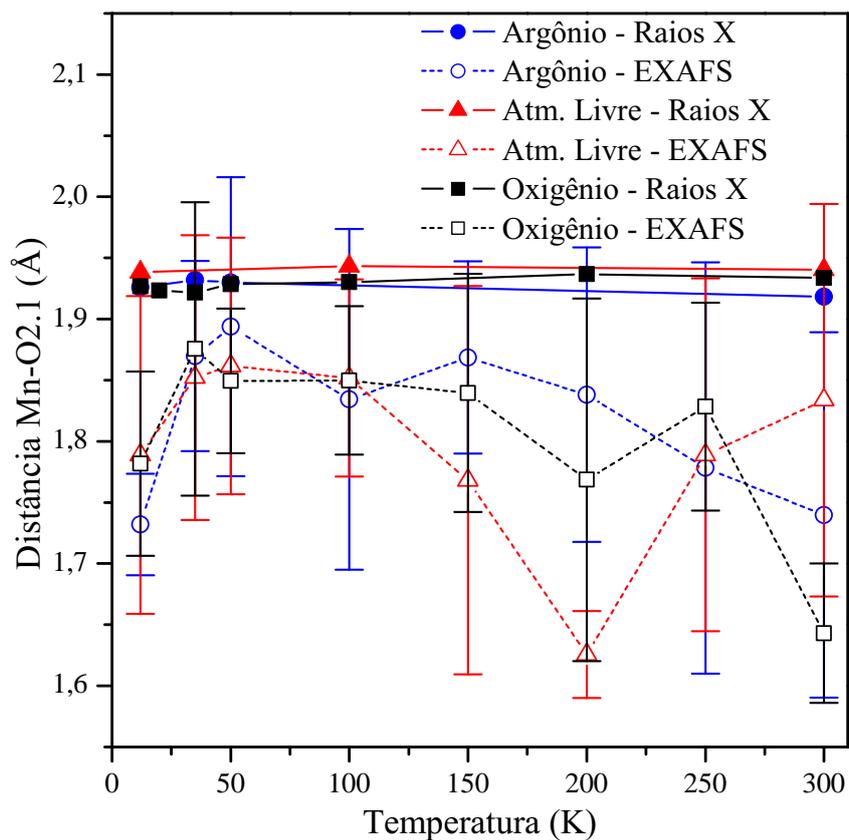
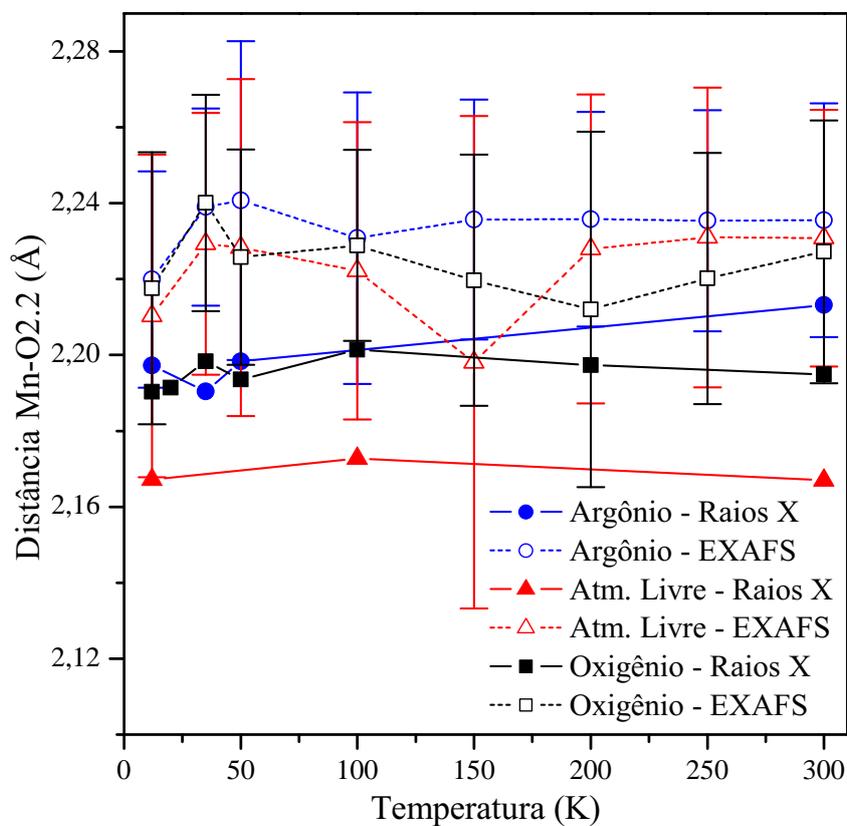


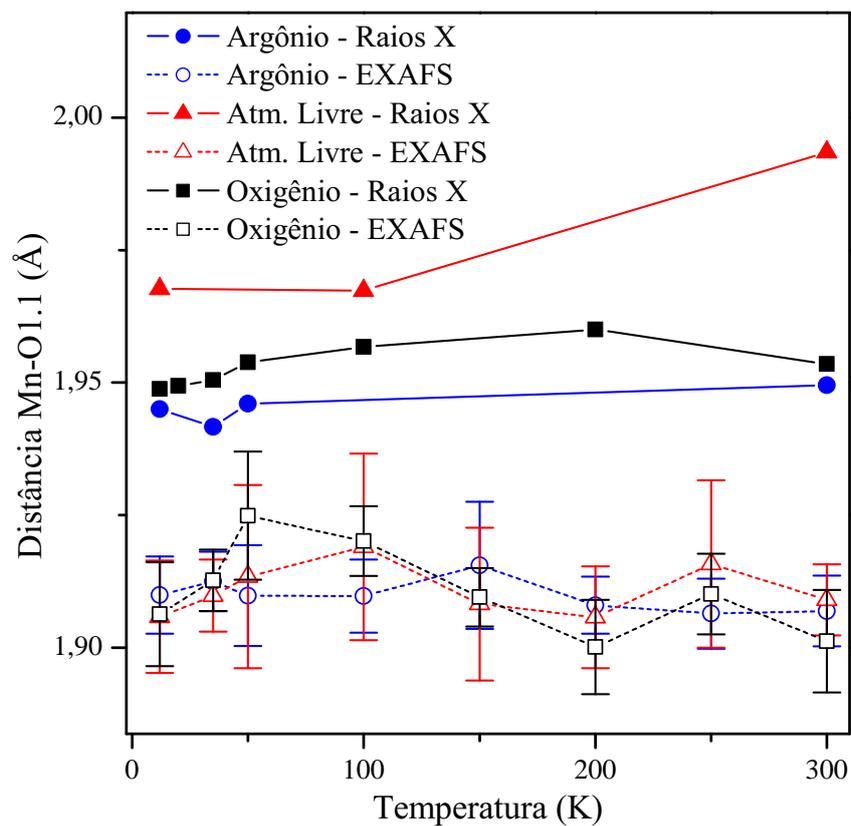
Figura 4.43: Fator de qualidade R dos ajustes de EXAFS, em função da temperatura, para as amostras de $TbMnO_3$ sintetizadas em diferentes atmosferas.



(a) *Distância interatômica Mn – O2.1.*

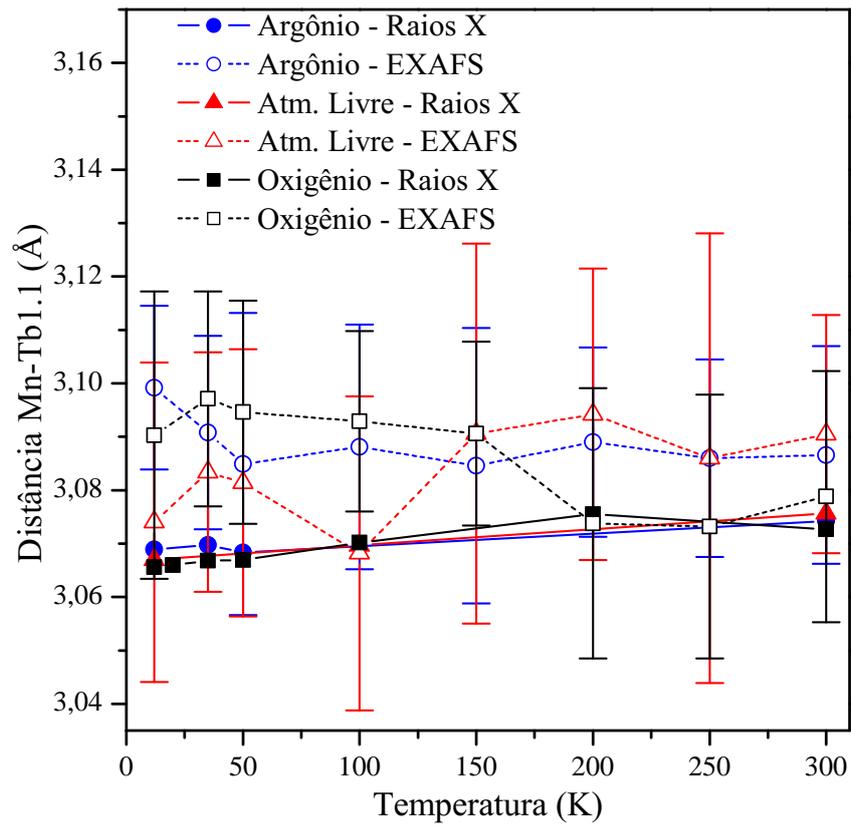


(b) *Distância interatômica Mn – O2.2.*

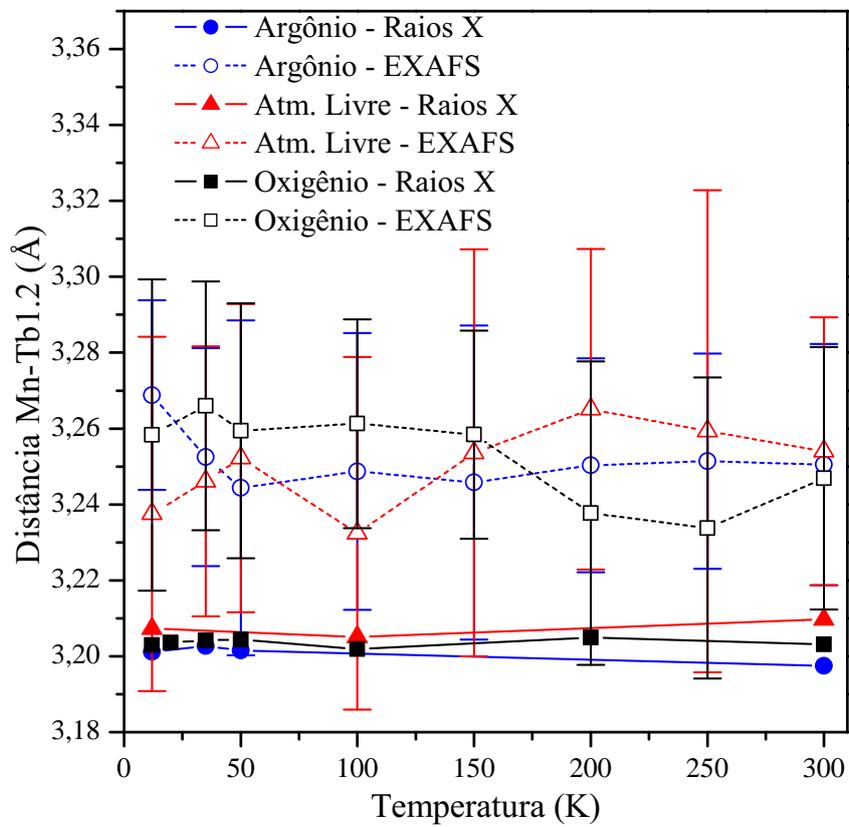


(c) *Distância interatômica Mn – O1.1.*

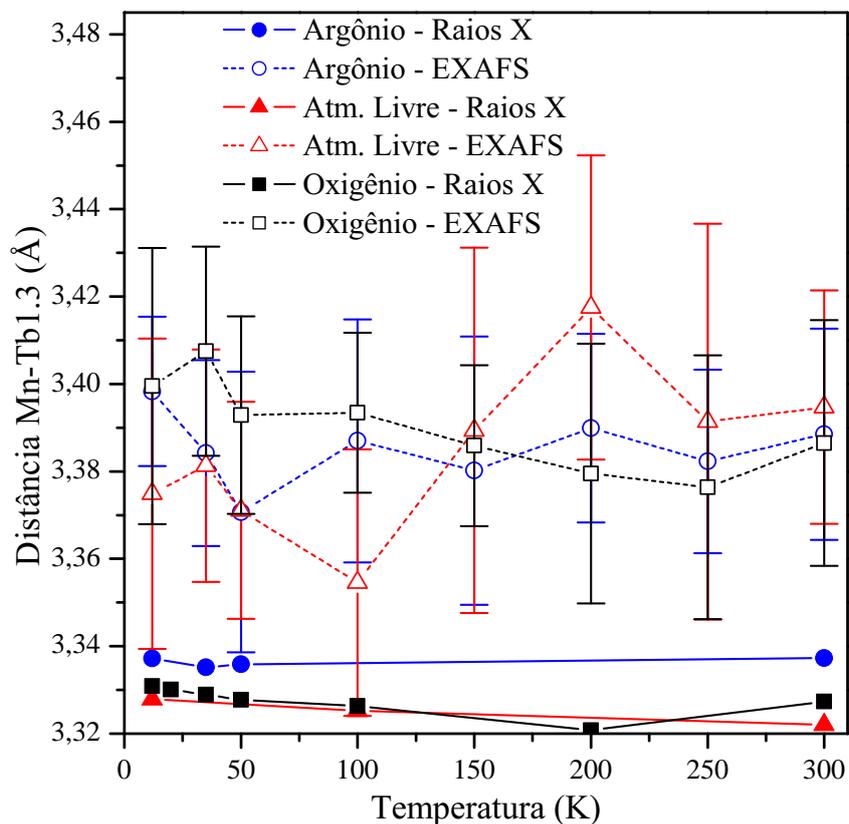
Figura 4.44: *Distância interatômica entre os íons de Mn e os íons de O obtidos a partir dos ajustes dos espectros de absorção de raios X (linhas descontinuas e símbolos abertos) e refinamentos Rietveld de difratogramas de raios X (linhas contínuas e símbolos fechados) em função da temperatura para as diferentes atmosferas de síntese.*



(a) *Distância interatômica Mn – Tb1.1.*



(b) *Distância interatômica Mn – Tb1.2.*



(c) *Distância interatômica Mn – Tb1.3.*

Figura 4.45: *Distância interatômica entre os íons de Mn e os íons de Tb obtidos a partir dos ajustes dos espectros de absorção de raios X (linhas descontinuas e símbolos abertos) e refinamentos Rietveld de difratogramas de raios X (linhas contínuas e símbolos fechados) em função da temperatura para as diferentes atmosferas de síntese.*

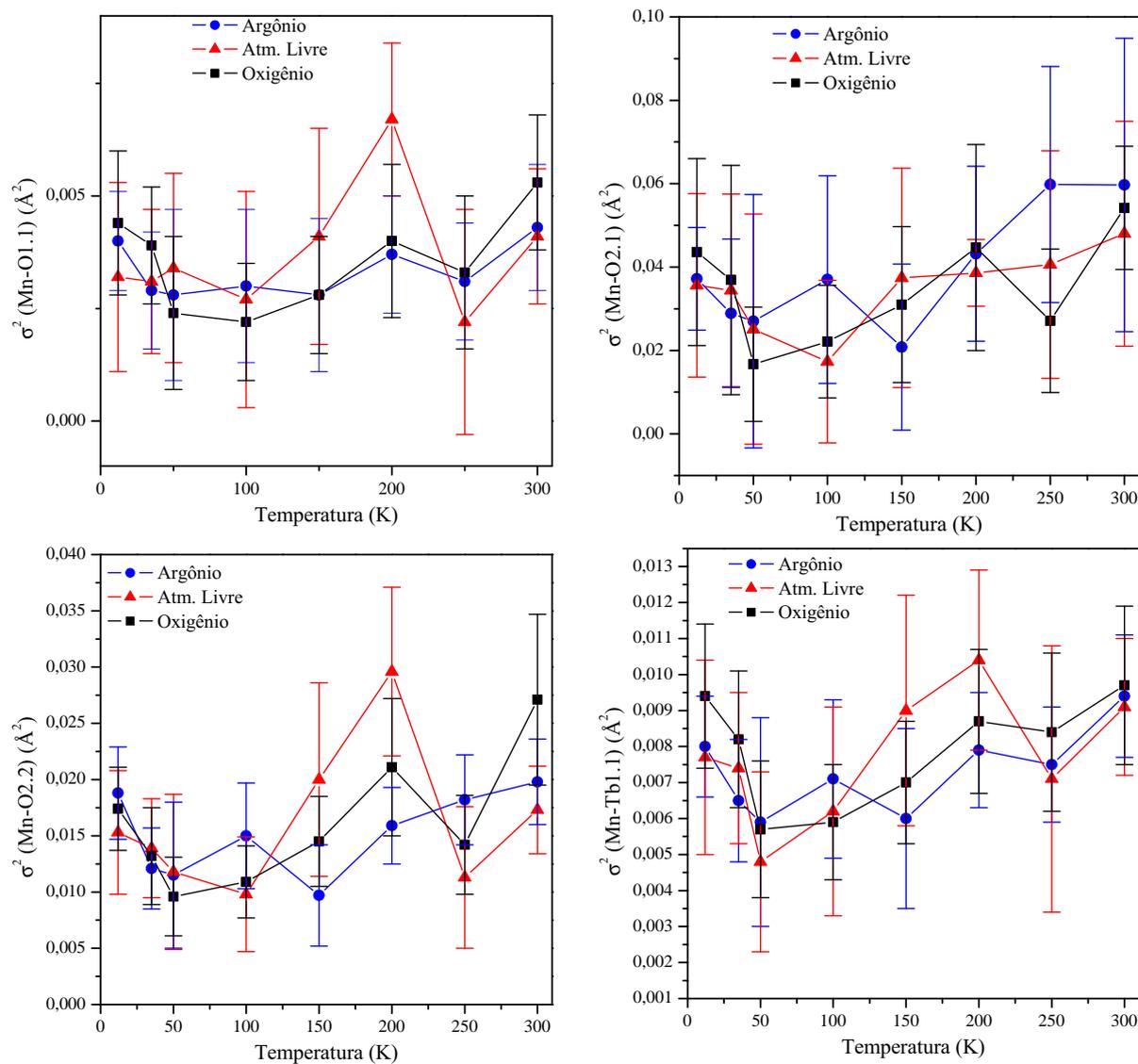


Figura 4.46: Fator de Debye-Waller para os caminhos $Mn - O$ e $Mn - Tb$ obtidos a partir dos ajustes dos espectros de EXAFS da borda K dos íons de manganês.

Tabela 4.14: Distâncias interatômicas entre os íons da amostra de $TbMnO_3$ sintetizada em atmosfera de argônio obtidas dos ajustes dos espectros de EXAFS.

Temperatura	O2.1	O2.2	O1.1	Tb1.1	Tb1.2	Tb1.3	Mn1.1
<i>K</i>	Å	Å	Å	Å	Å	Å	Å
12	$1,73 \pm 0,04$	$1,910 \pm 0,007$	$2,22 \pm 0,03$	$3,10 \pm 0,02$	$3,27 \pm 0,03$	$3,40 \pm 0,02$	$3,89 \pm 0,03$
35	$1,87 \pm 0,08$	$1,913 \pm 0,006$	$2,24 \pm 0,03$	$3,09 \pm 0,02$	$3,25 \pm 0,03$	$3,38 \pm 0,02$	$3,86 \pm 0,04$
50	$1,9 \pm 0,1$	$1,91 \pm 0,01$	$2,24 \pm 0,04$	$3,08 \pm 0,03$	$3,24 \pm 0,04$	$3,37 \pm 0,03$	$3,85 \pm 0,06$
100	$1,8 \pm 0,1$	$1,910 \pm 0,007$	$2,23 \pm 0,04$	$3,09 \pm 0,02$	$3,25 \pm 0,04$	$3,39 \pm 0,03$	$3,87 \pm 0,05$
150	$1,87 \pm 0,08$	$1,92 \pm 0,01$	$2,24 \pm 0,03$	$3,08 \pm 0,03$	$3,25 \pm 0,04$	$3,38 \pm 0,03$	$3,86 \pm 0,06$
200	$1,8 \pm 0,1$	$1,908 \pm 0,005$	$2,24 \pm 0,03$	$3,09 \pm 0,02$	$3,25 \pm 0,03$	$3,39 \pm 0,02$	$3,87 \pm 0,04$
250	$1,8 \pm 0,2$	$1,906 \pm 0,007$	$2,24 \pm 0,03$	$3,09 \pm 0,02$	$3,25 \pm 0,03$	$3,38 \pm 0,02$	$3,87 \pm 0,04$
300	$1,7 \pm 0,2$	$1,907 \pm 0,007$	$2,24 \pm 0,03$	$3,09 \pm 0,02$	$3,25 \pm 0,03$	$3,39 \pm 0,02$	$3,87 \pm 0,04$

Tabela 4.15: Distâncias interatômicas entre os íons da amostra de $TbMnO_3$ sintetizada em atmosfera livre obtidas dos ajustes dos espectros de EXAFS.

Temperatura	O2.1	O2.2	O1.1	Tb1.1	Tb1.2	Tb1.3	Mn1.1
<i>K</i>	Å	Å	Å	Å	Å	Å	Å
12	1,8 ± 0,1	1,91 ± 0,01	2,21 ± 0,04	3,07 ± 0,03	3,24 ± 0,05	3,37 ± 0,04	3,85 ± 0,06
35	1,9 ± 0,1	1,910 ± 0,007	2,23 ± 0,03	3,08 ± 0,02	3,25 ± 0,04	3,38 ± 0,03	3,86 ± 0,05
50	1,9 ± 0,1	1,91 ± 0,02	2,23 ± 0,04	3,08 ± 0,03	3,25 ± 0,04	3,37 ± 0,02	3,87 ± 0,05
100	1,85 ± 0,08	1,92 ± 0,02	2,22 ± 0,04	3,07 ± 0,03	3,23 ± 0,05	3,35 ± 0,03	3,83 ± 0,06
150	1,8 ± 0,2	1,91 ± 0,01	2,20 ± 0,06	3,09 ± 0,04	3,25 ± 0,05	3,39 ± 0,04	3,88 ± 0,07
200	1,6 ± 0,04	1,91 ± 0,01	2,23 ± 0,04	3,09 ± 0,03	3,27 ± 0,04	3,42 ± 0,03	3,92 ± 0,09
250	1,8 ± 0,1	1,92 ± 0,02	2,23 ± 0,04	3,09 ± 0,04	3,26 ± 0,06	3,39 ± 0,05	3,88 ± 0,08
300	1,8 ± 0,2	1,909 ± 0,007	2,23 ± 0,03	3,09 ± 0,02	3,25 ± 0,04	3,39 ± 0,03	3,87 ± 0,05

Tabela 4.16: Distâncias interatômicas entre os íons da amostra de $TbMnO_3$ sintetizada em atmosfera de oxigênio obtidas dos ajustes dos espectros de EXAFS.

Temperatura K	O2.1 Å	O2.2 Å	O1.1 Å	Tb1.1 Å	Tb1.2 Å	Tb1.3 Å	Mn1.1 Å
12	1,78 ± 0,08	1,91 ± 0,01	2,22 ± 0,04	3,09 ± 0,03	3,26 ± 0,04	3,40 ± 0,03	3,89 ± 0,06
35	1,9 ± 0,1	1,913 ± 0,006	2,24 ± 0,03	3,10 ± 0,02	3,27 ± 0,03	3,41 ± 0,02	3,90 ± 0,05
50	1,85 ± 0,06	1,92 ± 0,01	2,23 ± 0,03	3,09 ± 0,02	3,26 ± 0,03	3,39 ± 0,02	3,88 ± 0,05
100	1,85 ± 0,06	1,920 ± 0,007	2,23 ± 0,03	3,09 ± 0,02	3,26 ± 0,03	3,39 ± 0,02	3,88 ± 0,04
150	1,8 ± 0,1	1,910 ± 0,006	2,22 ± 0,03	3,09 ± 0,02	3,26 ± 0,03	3,39 ± 0,02	3,87 ± 0,04
200	1,8 ± 0,2	1,900 ± 0,009	2,21 ± 0,05	3,07 ± 0,03	3,24 ± 0,04	3,38 ± 0,03	3,86 ± 0,06
250	1,83 ± 0,09	1,910 ± 0,008	2,22 ± 0,03	3,07 ± 0,02	3,23 ± 0,04	3,38 ± 0,03	3,85 ± 0,06
300	1,64 ± 0,06	1,90 ± 0,01	2,23 ± 0,03	3,08 ± 0,02	3,25 ± 0,03	3,39 ± 0,03	3,88 ± 0,05

Tabela 4.17: Fator de Debye-Waller, σ^2 , e variação de energia, ΔE , para a amostra de $TbMnO_3$ sintetizada em atmosfera de argônio obtidas dos ajustes dos espectros de EXAFS da borda K dos íons de manganês.

Temp.	O2.1	O1.1	O2.2	Tb	Mn	ΔE
K	Å ²	eV				
12	0,04 ± 0,01	0,004 ± 0,001	0,019 ± 0,004	0,008 ± 0,001	0,015 ± 0,004	-3,2 ± 1,1
35	0,03 ± 0,02	0,003 ± 0,001	0,012 ± 0,004	0,007 ± 0,002	0,015 ± 0,004	-4,8 ± 1,7
50	0,03 ± 0,03	0,003 ± 0,002	0,016 ± 0,007	0,006 ± 0,003	0,014 ± 0,006	-5,0 ± 2,7
100	0,04 ± 0,02	0,003 ± 0,002	0,015 ± 0,005	0,007 ± 0,002	0,017 ± 0,005	-5,5 ± 2,2
150	0,02 ± 0,02	0,003 ± 0,002	0,010 ± 0,005	0,006 ± 0,003	0,016 ± 0,006	-4,2 ± 2,3
200	0,04 ± 0,02	0,004 ± 0,001	0,016 ± 0,003	0,008 ± 0,002	0,018 ± 0,004	-4,8 ± 1,6
250	0,06 ± 0,03	0,003 ± 0,001	0,018 ± 0,004	0,008 ± 0,002	0,015 ± 0,004	-4,3 ± 1,4
300	0,06 ± 0,04	0,004 ± 0,001	0,020 ± 0,004	0,009 ± 0,002	0,019 ± 0,005	-4,7 ± 1,8

Tabela 4.18: Fator de Debye-Waller, σ^2 , e variação de energia, ΔE , para a amostra de $TbMnO_3$ sintetizada em atmosfera livre obtidas dos ajustes dos espectros de EXAFS da borda K dos íons de manganês.

Temp.	O2.1	O1.1	O2.2	Tb	Mn	ΔE
K	Å^2	Å^2	Å^2	Å^2	Å^2	eV
12	$0,04 \pm 0,02$	$0,003 \pm 0,002$	$0,015 \pm 0,006$	$0,008 \pm 0,003$	$0,016 \pm 0,007$	-6.2 ± 2.5
35	$0,03 \pm 0,02$	$0,003 \pm 0,002$	$0,014 \pm 0,004$	$0,007 \pm 0,002$	$0,016 \pm 0,005$	-5.1 ± 2.1
50	$0,03 \pm 0,03$	$0,003 \pm 0,002$	$0,012 \pm 0,007$	$0,005 \pm 0,003$	$0,013 \pm 0,006$	-5.1 ± 2.1
100	$0,02 \pm 0,02$	$0,003 \pm 0,002$	$0,010 \pm 0,005$	$0,006 \pm 0,003$	$0,015 \pm 0,007$	-5.7 ± 2.8
150	$0,04 \pm 0,03$	$0,004 \pm 0,002$	$0,020 \pm 0,009$	$0,009 \pm 0,003$	$0,018 \pm 0,009$	-5.5 ± 2.6
200	$0,04 \pm 0,008$	$0,007 \pm 0,002$	$0,030 \pm 0,008$	$0,010 \pm 0,003$	$0,03 \pm 0,01$	-5.0 ± 1.2
250	$0,04 \pm 0,03$	$0,002 \pm 0,003$	$0,011 \pm 0,006$	$0,007 \pm 0,004$	$0,02 \pm 0,01$	-4.3 ± 2.4
300	$0,05 \pm 0,03$	$0,004 \pm 0,006$	$0,017 \pm 0,004$	$0,009 \pm 0,002$	$0,019 \pm 0,006$	-3.7 ± 1.9

Tabela 4.19: Fator de Debye-Waller, σ^2 , e variação de energia, ΔE , para a amostra de $TbMnO_3$ sintetizada em atmosfera de oxigênio obtidas dos ajustes dos espectros de EXAFS da borda K dos íons de manganês.

Temp.	O2.1	O1.1	O2.2	Tb	Mn	ΔE
K	Å ²	eV				
12	0,04 ± 0,02	0,004 ± 0,002	0,017 ± 0,004	0,009 ± 0,002	0,021 ± 0,007	-2.1 ± 1.9
35	0,04 ± 0,03	0,004 ± 0,001	0,013 ± 0,004	0,008 ± 0,002	0,020 ± 0,006	-2.7 ± 1.8
50	0,02 ± 0,01	0,002 ± 0,002	0,010 ± 0,004	0,006 ± 0,002	0,018 ± 0,006	-4.6 ± 2.0
100	0,02 ± 0,01	0,002 ± 0,001	0,011 ± 0,003	0,006 ± 0,002	0,016 ± 0,004	-3.6 ± 1.6
150	0,03 ± 0,02	0,003 ± 0,001	0,015 ± 0,004	0,007 ± 0,002	0,016 ± 0,004	-5.3 ± 1.7
200	0,05 ± 0,03	0,004 ± 0,002	0,021 ± 0,006	0,009 ± 0,002	0,020 ± 0,007	-5.5 ± 2.1
250	0,03 ± 0,02	0,003 ± 0,002	0,014 ± 0,004	0,008 ± 0,002	0,020 ± 0,007	-5.6 ± 2.2
300	0,05 ± 0,02	0,005 ± 0,002	0,027 ± 0,008	0,010 ± 0,002	0,020 ± 0,006	-4.3 ± 1.3

Como pode ser observado (figuras 4.44 e 4.45), nenhuma tendência de comportamento ou mudança nas distâncias interatômicas entre os íons de $Mn - O$ e $Mn - Tb$, respectivamente, pôde ser confirmada devido às variações das distâncias interatômicas se encontrarem dentro do desvio experimental obtido. Contudo, a parte os desvios experimentais, o comportamento segue o mesmo observado nos resultados de difração de raios X.

Na figura 4.46 observa-se o comportamento dos fatores de Debye-Waller (σ^2) utilizados para o ajuste dos espectros de EXAFS. No experimento de EXAFS o fotoelétron ejetado do átomo absorvedor experimenta um tempo de voo (10^{-16} s), que é muito mais curto que o período de vibração atômica (10^{-13} s). Dessa forma, um experimento de EXAFS pode detectar uma distribuição uni-dimensional de distâncias interatômicas instantâneas [63]. Como mencionado na seção 3.6, σ^2 está diretamente relacionado à vibração térmica e à desordem estática. Assim, tal como esperado, σ^2 diminui com a redução da temperatura no intervalo de 300 a 50 K, acompanhando a redução da vibração térmica.

A técnica de EXAFS é sensível ao deslocamento médio quadrático relativo (σ^2 , fator de Debye-Waller) do átomo absorvedor e retroespalhador, o qual depende não apenas do movimento vibracional de cada átomo separadamente, mas também da sua correlação. Deve ser recordado que abaixo de 41 K o composto $TbMnO_3$ passa a apresentar ordenamento magnético senoidal não comensurável dos spins dos íons de Mn até 28 K, quando os spins de Mn se rearranjam na forma de uma espiral magnética e passa a apresentar ordenamento ferroelétrico. Como mencionado anteriormente, todo este arranjo magnético apresentado pelo $TbMnO_3$ se deve a competição entre as interações FM (entre primeiros vizinhos, NN) e AFM (entre segundos vizinhos, NNN) de Mn , todas elas resultantes de interações de supertroca, que são mediadas por átomos de oxigênio. Assim, como trata-se de um sistema fortemente correlacionado, é de se esperar que σ^2 seja sensível a esta forte correlação entre os átomos do $TbMnO_3$ abaixo dos 41 K. Essa correlação pode ser observada na figura 4.46, na qual verifica-se o aumento desse fator para as temperaturas de 12 e 35 K em relação ao observado em 50 K.

Como discutido na seção 3.6, o EXAFS de uma esfera de coordenação é a soma das contribuições de alguns pares de átomos. Por outro lado, o perfil de difração de raios

X é a soma sobre todos os pares de átomos dentro do cristal [63]. Como consequência da média de longo alcance, na técnica de difração de raios X o efeito de correlações de curto alcance é disperso no espalhamento térmico difuso, e o fator Debye-Waller, nesse caso, monitora apenas o deslocamento quadrático médio (MSD - *Mean Square Displacement*) não correlacionado. Ao subtrair do deslocamento quadrático médio relativo (MSRD - *Mean Square Relative Displacement*), obtido por EXAFS, a soma do MSD dos átomos absorvedor e espalhadores, medidos por difração, obtém-se o valor da função de correlação. Os efeitos de correlação são mais intensos entre primeiros vizinhos, ou seja, para a primeira esfera de coordenação [63]. Quando se passa da primeira esfera de coordenação para as esferas de coordenação exteriores, a correlação decai progressivamente, e o MSRD (contribuições correlacionadas e não correlacionadas) tende à soma do MSD (não correlacionado) dos átomos absorvedor e espalhadores. Esse efeito pode justificar os valores de σ^2 mais baixos (0,005 a 0,010 Å²) para as esferas de coordenação dos íons de *Tb* que se encontram entre 3 e 3,5 Å, ao passo que as esferas de coordenação dos íons de oxigênio se encontram entre 1,8 e 2,3 Å ($\sigma^2 \sim 0,01 - 0,06$ Å²). Agora se considerarmos apenas os fatores σ^2 referentes aos caminhos *Mn - O*, observa-se que os valores de σ^2 para os caminhos *Mn - O2.1* e *Mn - O2.2* atingem valores até uma ordem de grandeza maiores que os valores de σ^2 observados para o caminho *Mn - O1.1*. Este fato pode ser explicado se considerarmos as interações de supertroca responsáveis pelo ordenamento magnético do *TbMnO₃*. Tal como discutido por Quezel e colaboradores [58], neste caso para o *YMnO₃* também ortorrômbico, o oxigênio *O1.1* não participa das interações de supertroca (FM e AFM) que competem para formar as ordens magnéticas do *TbMnO₃*, senoidal e cicloidal. Ou seja, a correlação entre os oxigênios *O1.1* é menos significativa que as observadas para os oxigênios *O2.1* e *O2.2*.

4.6 Caracterização Dielétrica

Para caracterização dielétrica, as amostras de $TbMnO_3$, sintetizadas nas três diferentes atmosferas investigadas neste trabalho (como descrito na seção 4.3), foram polidas até que suas faces estivessem completamente paralelas. Em seguida, as amostras foram aquecidas até $1200\text{ }^\circ\text{C}$, sujeitas as suas respectivas atmosferas de síntese e, posteriormente, resfriadas até a temperatura ambiente para, então, terem depositado, pela técnica de "sputtering", sobre suas superfícies uma camada condutora de ouro e, assim, adquirirem a forma semelhante a um capacitor de placas paralelas. Ao final da preparação dos corpos cerâmicos, estes apresentaram dimensões em torno de 8 mm de diâmetro e 1 mm de espessura.

As análises de permissividade dielétrica foram conduzidas utilizando uma ponte de impedância *LCR-Meter Agilent E4980* acoplada a um criostato *Janis CCS-400H/204* com rampas de aquecimento/resfriamento controladas a uma taxa de 1 K/min e um intervalo de varredura de frequências de 20 Hz a 2 MHz .

Nas figuras 4.47 a 4.52 apresentam-se os resultados das análises dielétricas em função da frequência e temperatura para as três amostras de $TbMnO_3$. As figuras 4.47 e 4.48 ilustram o comportamento da parte real da permissividade dielétrica e tangente da perda ($tg(\delta)$), respectivamente, para a amostra $TMO - O$. Na parte real da permissividade dielétrica pode-se observar que esta apresenta um valor de aproximadamente 15 abaixo de 100 K e mostra-se praticamente invariante frente a variação de frequência e temperatura. A partir de 100 K a permissividade dielétrica sofre dois aumentos abruptos, o primeiro para valores em torno de 210 e o segundo para valores da ordem de 10^4 . O aumento abrupto da permissividade dielétrica trata-se de duas transições distintas as quais são acompanhadas por picos na perda dielétrica, figura 4.48, que têm seu máximo deslocado para temperaturas mais altas com o aumento da frequência. Esse comportamento em função da frequência indica a presença de duas relaxações termicamente ativadas. Os picos na tangente tornam-se quase indistinguíveis devido ao aumento exponencial da linha de base da perda dielétrica. A curva de perda dielétrica apresenta um terceiro processo de relaxação abaixo de 90 K na região das transições magnéticas reportadas para monocristais de $TbMnO_3$ [12] e observadas por difração de nêutrons e resposta magné-

tica, resultados a serem apresentados na próxima seção, que poderiam estar associadas a essa relaxação. Contudo, um estudo criterioso e detalhado sobre a possível origem dessa relaxação não será tratado aqui, esse figura entre as perspectivas de trabalhos.

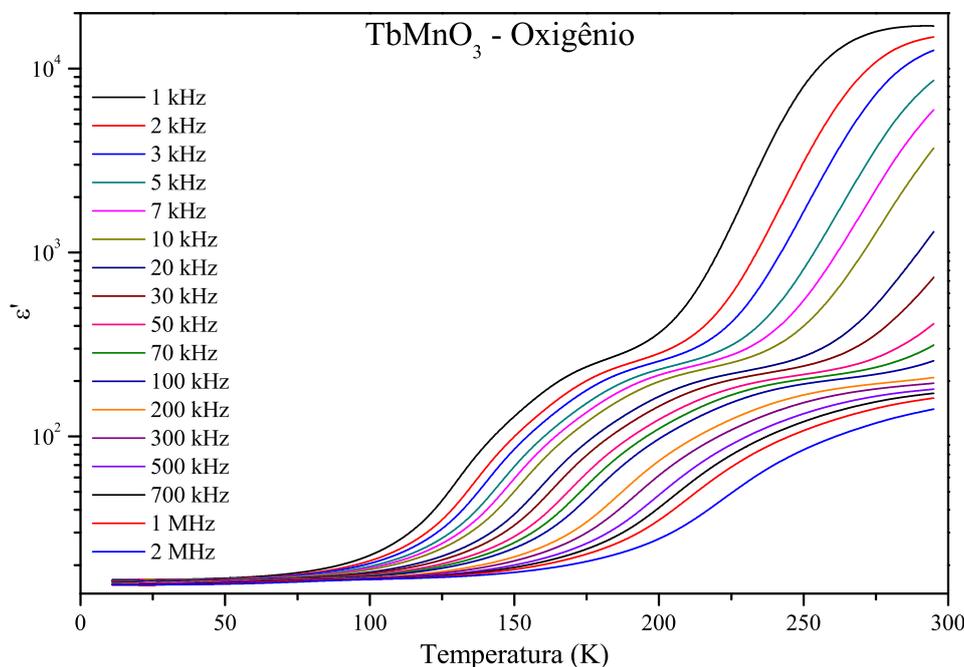


Figura 4.47: *Comportamento da permissividade dielétrica em função da temperatura e da frequência para a amostra de $TbMnO_3$ tratada em atmosfera de oxigênio.*

As figura 4.49 e 4.50 apresentam os resultados da caracterização dielétrica em função da frequência e temperatura para a amostra $TMO - AL$. Novamente, observamos dois saltos na parte real da permissividade dielétrica que estão diretamente associados a picos da tangente de perda dielétrica e um terceiro processo de relaxação é observado abaixo de 100 K , que são semelhantes aos observados na amostra tratada em atmosfera de oxigênio.

Os resultados de permissividade para a amostra $TMO - A$, curvas da parte real da permissividade dielétrica e tangente de perda, em função da frequência e temperatura, são apresentados nas figuras 4.51 e 4.52, respectivamente. Para esta amostra, é possível identificar 4 processos de relaxação, o primeiro abaixo de 100 K na região das transições magnética, dois (ao invés de um) processos são observados na região entre 100 e 200 K , semelhantes aos observados para as amostras tratadas em atmosfera de oxigênio e atmosfera livre, e um quarto processo de relaxação é observado acima de 250 K .

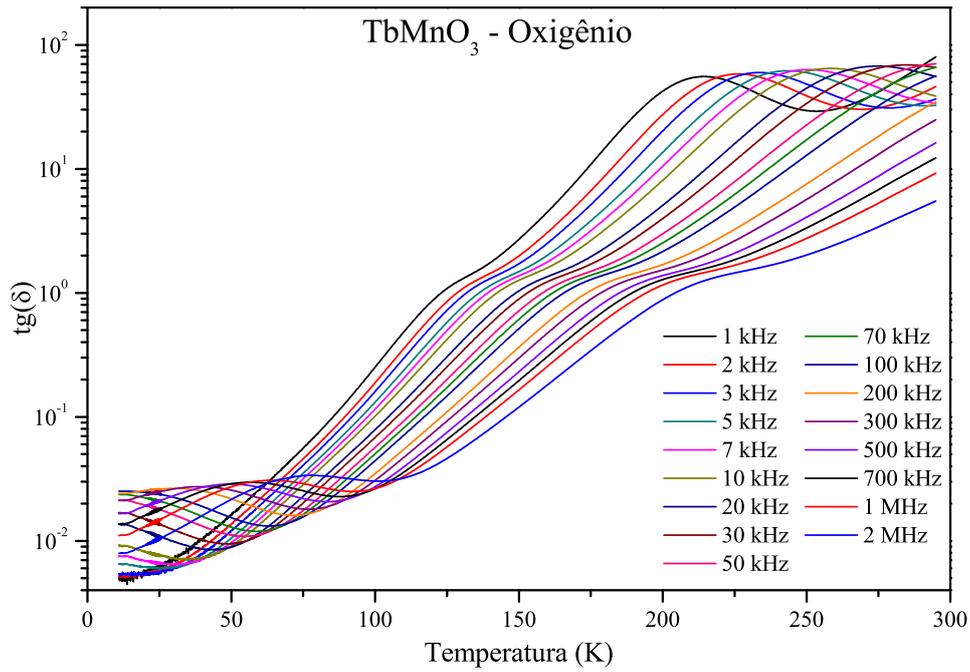


Figura 4.48: Comportamento da tangente de perda da amostra de TbMnO_3 tratada em atmosfera de oxigênio.

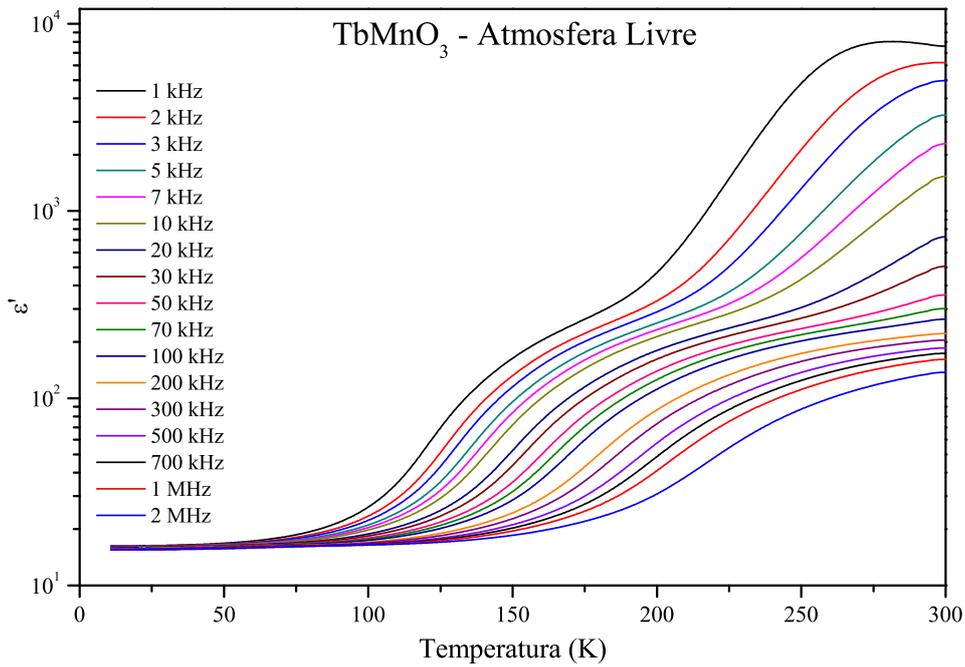


Figura 4.49: Comportamento da permissividade dielétrica em função da temperatura e da frequência para a amostra de TbMnO_3 tratada em atmosfera livre.

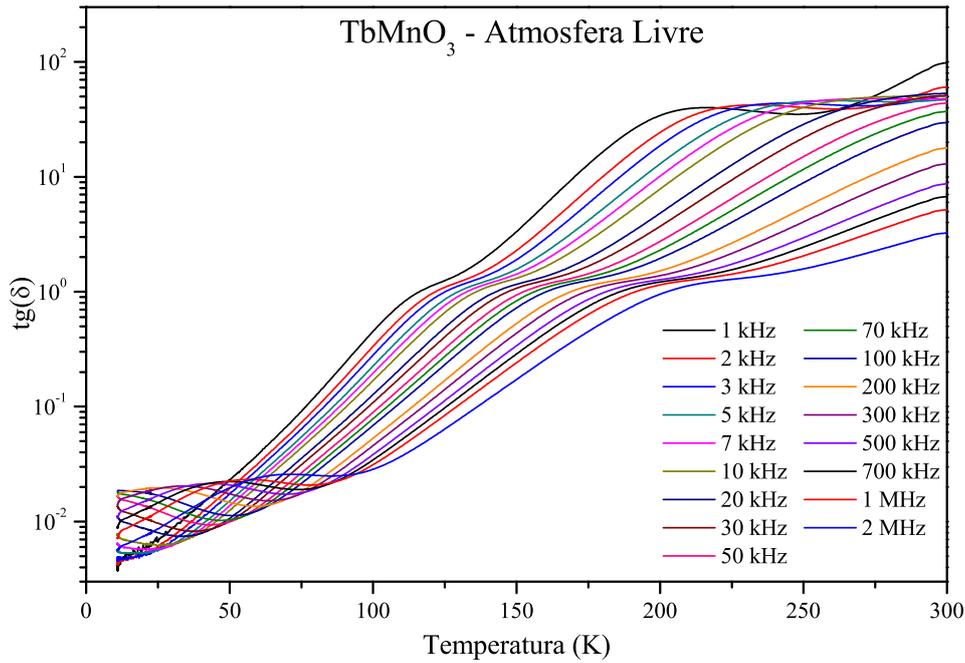


Figura 4.50: *Comportamento da tangente de perda da amostra de TbMnO₃ tratada em atmosfera livre.*

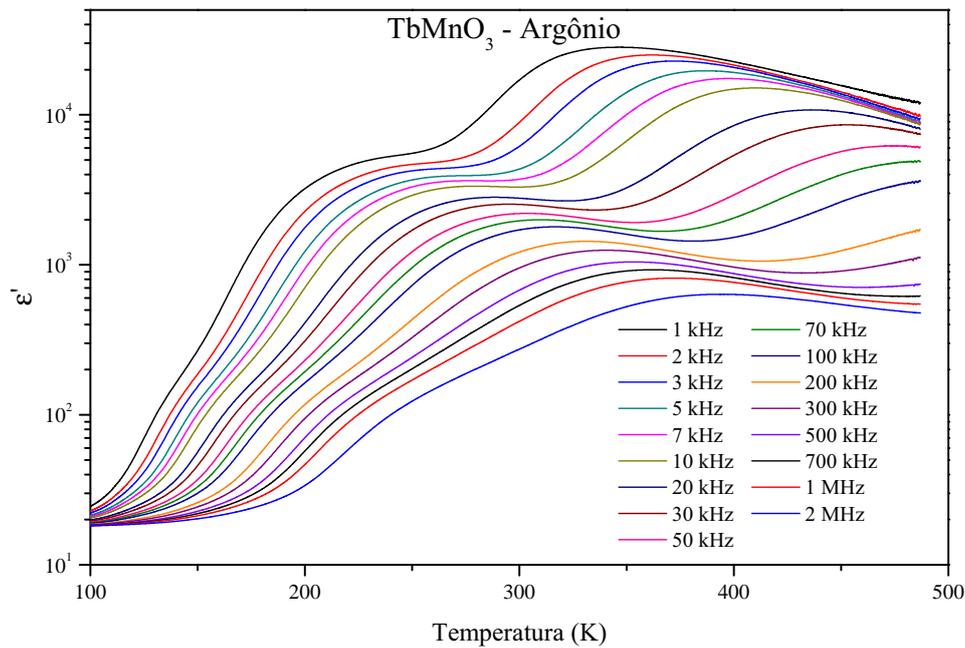


Figura 4.51: *Comportamento da permissividade dielétrica em função da temperatura e da frequência para a amostra de TbMnO₃ tratada em atmosfera de argônio.*

Diante do comportamento termicamente ativado apresentado pelas relaxações observadas nas três amostras de TbMnO₃, foram realizados ajustes com a equação de

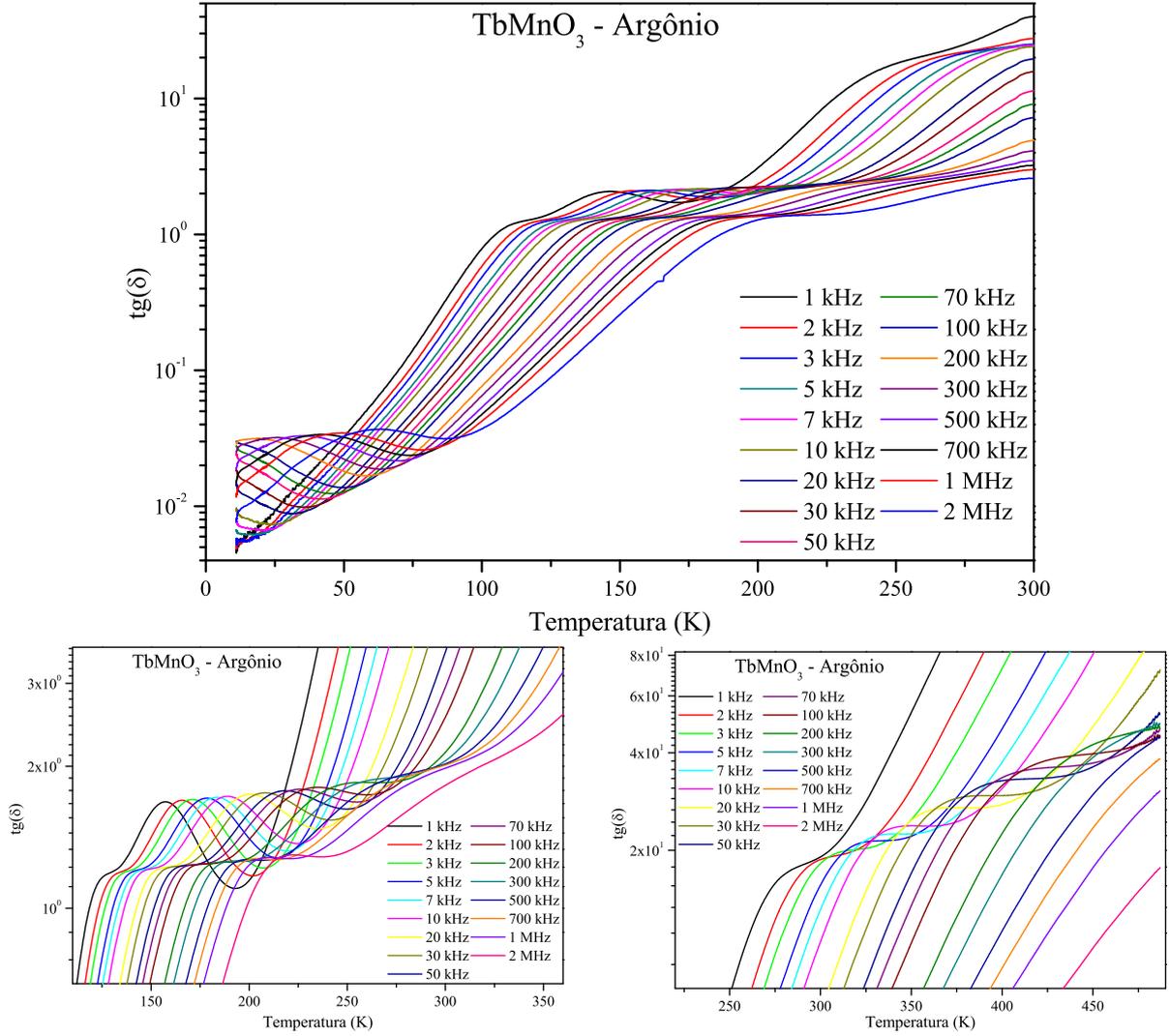


Figura 4.52: Comportamento da tangente de perda da amostra de TbMnO_3 tratada em atmosfera de argônio.

Arrhenius para todas as relaxações observadas acima de 100 K, figura 4.53. Os picos característicos de cada processo de relaxação foram ajustados com a relação: $f = f_0 \text{Exp}(-E_0/K_b T)$, sendo f_0 a frequência característica do processo, $K_b T$ a energia térmica e E_0 a energia de ativação do processo. Na tabela 4.20, apresentamos os parâmetros de ajuste E_0 e f_0 obtidos para as relaxações acima de 100 K observadas nas três amostras de TbMnO_3 .

Tal como reportado por Wang e colaboradores [13], o aumento exponencial observado na linha de base da perda dielétrica observada nas três amostras de TbMnO_3 implica que a linha de base está associada a condutividade provocada pelo salto de por-

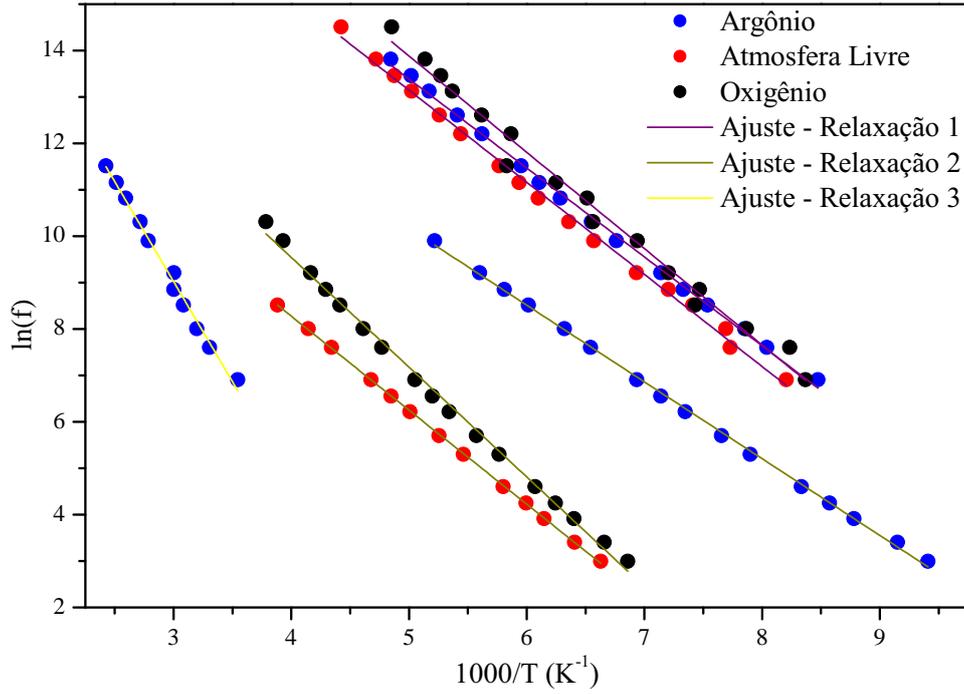


Figura 4.53: Ajuste linear das relaxações dielétricas termicamente ativadas observadas para as amostras de $TbMnO_3$.

Tabela 4.20: Parâmetros de ajuste energia de ativação, E_0 , e frequência característica de relaxação, f_0 , obtidos a partir do ajuste da equação de Arrhenius, $f = f_0 \text{Exp}(-E_0/k_B T)$, para as amostras de $TbMnO_3$.

	Argônio		Atm. Livre		Oxigênio	
	E_0 (eV)	f_0 (Hz)	E_0 (eV)	f_0 (Hz)	E_0 (eV)	f_0 (Hz)
R-1	0,165	$9,1 \times 10^9$	0,171	$1,1 \times 10^{10}$	0,179	$3,4 \times 10^{10}$
R-2	0,143	$7,0 \times 10^8$	0,175	$1,3 \times 10^7$	0,204	$1,8 \times 10^9$
R-3	0,371	$3,4 \times 10^9$				

tadores de carga ($\epsilon'' \sim \sigma/\omega \sim \text{exp}(-E_{cond.}/k_B T)/\omega$, sendo $E_{cond.}$ a energia de ativação da condutividade e $\omega = 2\pi f$ a frequência angular). O que sugere fortemente, também para nossas amostras, que as relaxações observadas devem estar relacionadas à condutividade provocada pelo salto de portadores de carga. Além de produzir condutividade, o salto de portadores de carga também dá origem a efeitos dipolares. Quando portadores de carga saltam para a vizinhança da barreira de contorno de grão ou de eletrodos, para formar

cargas espaciais, a relaxação das cargas espaciais resulta em uma aparente permissividade dielétrica gigante [13]. Desta forma, assim como reportado por Wang e colaboradores [13], os saltos dos portadores de carga no grão, contorno de grão e interface amostra-eletrodo são os possíveis responsáveis pelo alto valor apresentado pela permissividade dielétrica observada também em nossas amostras.

Efeitos dipolares ocasionados por saltos de cargas localizadas entre barreiras de potencial (contorno de grãos e interface amostra-eletrodo, por exemplo) são geralmente associados a defeitos ou vacâncias de oxigênio no material [13]. Assim, Wang e colaboradores [13] observaram a influência na perda dielétrica provocada pelas possíveis vacâncias de oxigênio induzidas por atmosfera de tratamento térmico, figura 4.54. Os resultados obtidos por Wang ilustram que a atmosfera de oxigênio foi capaz de reduzir as perdas dielétricas ao passo que a atmosfera de Nitrogênio teria aumentado a perda dielétrica por ter induzido o aumento no número de vacâncias de oxigênio nos contornos de grão. Por outro lado, as amostras estudadas no presente trabalho apresentaram um comportamento oposto ao observado por Wang e colaboradores. A amostra $TMO - O$ apresentou uma perda dielétrica superior as demais amostras. Em relação a amostra $TMO - AL$, os valores da perda dielétrica obtidos são levemente inferiores aos observados para a amostra $TMO - O$, ao passo que para a amostra $TMO - A$, a perda dielétrica é uma ordem de grandeza inferior para a mesma temperatura e frequência (25 vezes menor para $T = 200 K$ e $f = 1 kHz$, por exemplo). Além disso, para essa amostra são observados três e não duas relaxações dielétricas acima de $100 K$. Se recordarmos os resultados obtidos por difração de raios X para os parâmetros de rede, figura 4.28, observa-se uma relação direta entre o comportamento observado para os parâmetros de rede em função da atmosfera de tratamento e os valores observados para a perda dielétrica também em função da atmosfera de tratamento. O processo de condução caracterizado por um crescimento exponencial da perda dielétrica observado nas amostras de $TbMnO_3$ está associado ao salto da banda de valência à banda de condução por portadores de carga. Assim, o aumento dos parâmetros de rede da célula unitária possivelmente acarretou o aumento da barreira de potencial a ser transposta pelos portadores de carga, o que resultou em valores de perda maiores para a amostra $TMO - O$ (menor parâmetro de rede b) em relação a amostra $TMO - A$ (maior parâmetro de rede b). Esse fato é constatado ao

verificar que, para um mesmo ponto de temperatura e à mesma frequência, por exemplo 200 K e 1 kHz , a amostra $TMO - O$ apresenta um valor de permissividade dielétrica de 364 ($tg(\delta) \sim 42,4$), enquanto que a amostra $TMO - A$ apresenta um valor de 1937 ($tg(\delta) \sim 1,67$). Ou seja, os portadores de carga que não conseguiram transpor as barreiras de potencial presentes na amostra $TMO - A$ produziram efeitos dipolares que resultaram em uma permissividade dielétrica aparentemente gigante, ao passo que os portadores de carga presentes na amostra $TMO - O$ conseguiram superar a diferença de energia entre as bandas de valência e condução e contribuíram para aumentar a condutividade elétrica global.

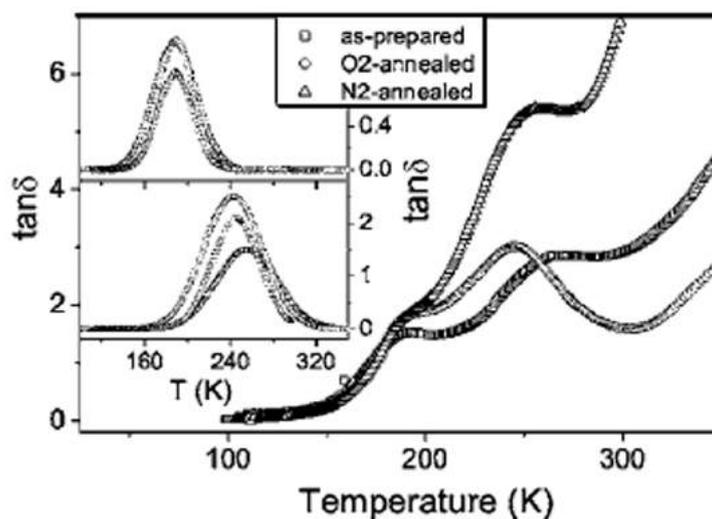


Figura 4.54: Comportamento da perda dielétrica, $tg\delta$, observada por Wang e colaboradores [13] para amostras de $TbMnO_3$ tal como sinterizadas e re-tratadas termicamente a $800\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosferas de nitrogênio, oxigênio, figura retirada da referência [13].

As relaxações observadas nas amostras de $TbMnO_3$ parecem estar relacionadas aos mesmos processos reportados por Wang e colaboradores [13], salto de portadores de cargas, a despeito do terceiro processo de relaxação observado para a amostra tratada em atmosfera de argônio e que não foi reportado nenhuma relaxação semelhante por Wang. Contudo, os defeitos pontuais que geram tais processos tem origem distinta. Enquanto os processos de relaxação observados por Wang são atribuídos a presença de vacâncias de oxigênio, nossos resultados apontam para o oposto, à presença de excesso de íons de oxigênio além da possível deficiência de íons de manganês. Assim, com o objetivo

de determinar os reais responsáveis (grão, contorno de grão, interface amostra-eletrodo) pelas relaxações, e como realizado por Wang e colaboradores, análises de espectroscopia impedância estão em desenvolvimento porém não serão reportadas aqui.

4.7 Caracterizações Magnéticas

Por fim, apresentam-se as análises do comportamento magnético à campo contínuo das amostras de $TbMnO_3$ em função da atmosfera de sinterização, realizadas para o mesmo lote de amostras utilizadas nas caracterizações por difração de raios X, difração de nêutrons e XAFS. Essas análises foram conduzidas utilizando um "Superconducting Quantum Interference Device" - SQUID do Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas - LMBT - Unicamp.

Na figura 4.55 apresentam-se os resultados de magnetização em função da temperatura (resfriamento com campo - FC, do inglês "Field Cooling; - FC"; resfriamento a campo nulo - ZFC, do inglês "Zero Field Cooling"). As curvas foram adquiridas à uma taxa de resfriamento/aquecimento de $0,25 K/min$ com um campo magnético contínuo aplicado, curva FC, de $50 Oe$. Nas figuras 4.56, 4.57 e 4.58 apresentam-se os resultados do comportamento da magnetização em função do campo magnético aplicado para diferentes temperaturas.

O comportamento da susceptibilidade magnética de compostos antiferromagnéticos, acima da temperatura de Néel, ou seja, no estado paramagnético, segue a lei de Curie-Weiss:

$$\chi_{DC} = \frac{C}{T - \theta} \quad (4.4)$$

sendo C a constante de Curie e θ a temperatura de Curie-Weiss, que apresenta valor negativo para materiais antiferromagnéticos. A transição para o estado antiferromagnético ocorre à temperatura T_N , e abaixo dessa temperatura a susceptibilidade magnética diverge da lei de Curie-Weiss [64]. Na figura 4.55 e tabela 4.21, apresentam-se os resultados dos ajustes de Curie-Weiss para a região paramagnética das amostras de $TMO - A$, $TMO - AL$ e $TMO - O$. As três curvas de susceptibilidade magnética das amostras analisadas apresentam o comportamento tipo Curie-Weiss até em torno de $50 K$. Abaixo dessa temperatura todas as amostras divergem deste comportamento, tal como esperado

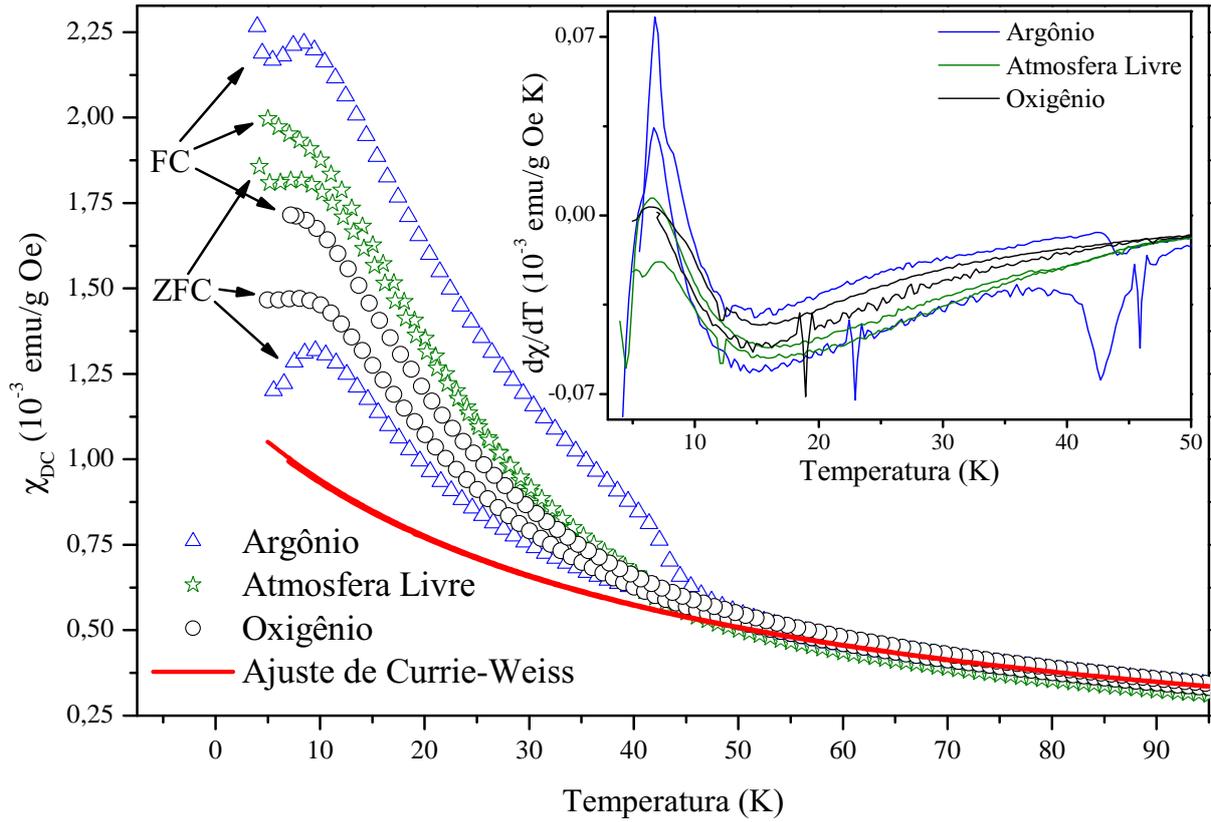


Figura 4.55: Susceptibilidade magnética DC, "Field Cooling-FC" e "Zero Field Cooling - ZFC", das amostras de $TbMnO_3$ em função da temperatura e da atmosfera de tratamento térmico.

para amostras com ordenamento antiferromagnético. Os valores de ajuste, momento magnético efetivo ($\mu_{E\text{fetivo}}$) e temperatura de Curie-Weiss (θ_{CW}), se encontram próximos aos valores previamente reportados na literatura [46, 53] e, assim como esperado para materiais antiferromagnéticos, valores negativos para a temperatura de Curie-Weiss foram obtidos.

Aqui, novamente, podemos observar a influência das variações estruturais observadas entre as amostras $TMO - A$ e $TMO - O$. Como discutido e apresentado nos resultados estruturais, seções 4.4.1 e 4.4.2, a amostra $TMO - O$ apresentou uma célula unitária menor, majoritariamente na direção b , em relação a amostra $TMO - A$. Essa redução do parâmetro de rede b tem como consequência o aumento da interação de super-troca AFM entre segundos vizinhos (NNN) e a redução da interação de super-troca entre primeiros vizinhos (NN) que, consequentemente, devem ser os responsáveis pela menor

Tabela 4.21: *Parâmetros dos ajustes com expressão de Curie-Weis.*

Amostra	$\mu_{E\text{fetivo}}$	θ_{CW}
Argônio	9,62	-38,0
Amosfera Livre	9,22	-28,4
Oxigênio	9,63	-37,3

resposta magnética observada para a amostra $TMO - O$, figura 4.55. De fato, essa alteração nas interações de supertroca levaram até à supressão, para a amostra $TMO - O$, da assinatura ($\sim 42 K$) do ordenamento AFM dos íons de Mn , não sendo essa assinatura visível mesmo ao tomar a derivada da susceptibilidade magnética ($d\chi/dT$) (inserção da figura 4.55).

Em torno de 8 K , figura 4.55, observa-se para as três amostras a presença de picos/inflexões referentes ao ordenamento dos íons de Tb , que é largamente reportado na literatura tanto para amostras policristalinas [46, 51, 53] quanto para amostras monocristalinas [5, 12]. Tal como observado nos perfis de difração de nêutrons, a contribuição da rede magnética dos íons de Tb se mostra menos intensa para a amostra de $TMO - O$ em relação ao comportamento observado para a amostra $TMO - A$. Consequentemente, verifica-se a inflexão referente ao provável ordenamento dos íons de Tb , porém, de forma menos intensa para a amostra $TMO - O$.

Apesar de apresentarem comportamentos da magnetização em função da temperatura consideravelmente distintos, os resultados obtidos para o comportamento da magnetização em função do campo magnético aplicado em diferentes temperaturas não apresentaram grandes mudanças ao contrastar as diferentes atmosferas de tratamento térmico, figuras 4.56, 4.57 e 4.58. Para as histereses realizadas em 100 K , tal como esperado, observa-se um comportamento perfeitamente linear da magnetização em função do campo magnético aplicado, característico de um ordenamento paramagnético. Acima de $\sim 41 K$ espera-se que amostras de $TbMnO_3$ apresentem comportamento paramagnético, contudo, observa-se que, para as histereses magnéticas adquiridas a 50 K , o comportamento da magnetização foge de um regime linear. Ou seja, apesar de ainda não apresentar uma ordem magnética, como pode ser observado nos resultados de difração de nêutrons

4.13a (pág. 77), observa-se que a contribuição magnética dos átomos presentes nas amostras não é isotrópica. Abaixo de 41 K espera-se que o composto $TbMnO_3$ apresente um ordenamento antiferromagnético do tipo A_y , constatado pelas medidas de difração de nêutrons. Dessa forma, os domínios magnéticos que não estiverem ordenados ao longo do eixo do campo magnético aplicado tendem a se orientar na direção desse e, consequentemente, contribuir de forma não linear com momento magnético total da amostra. Abaixo de 28 K o $TbMnO_3$ apresenta um ordenamento cicloidal dos spins dos íons de manganês, confirmado pelos resultados de difração de nêutrons, do tipo A_yG_z , deixando assim de exibir um comportamento linear com o aumento do campo magnético aplicado. Esse fato é observado nas histereses realizadas a 12 K das figuras 4.58, 4.57 e 4.56.

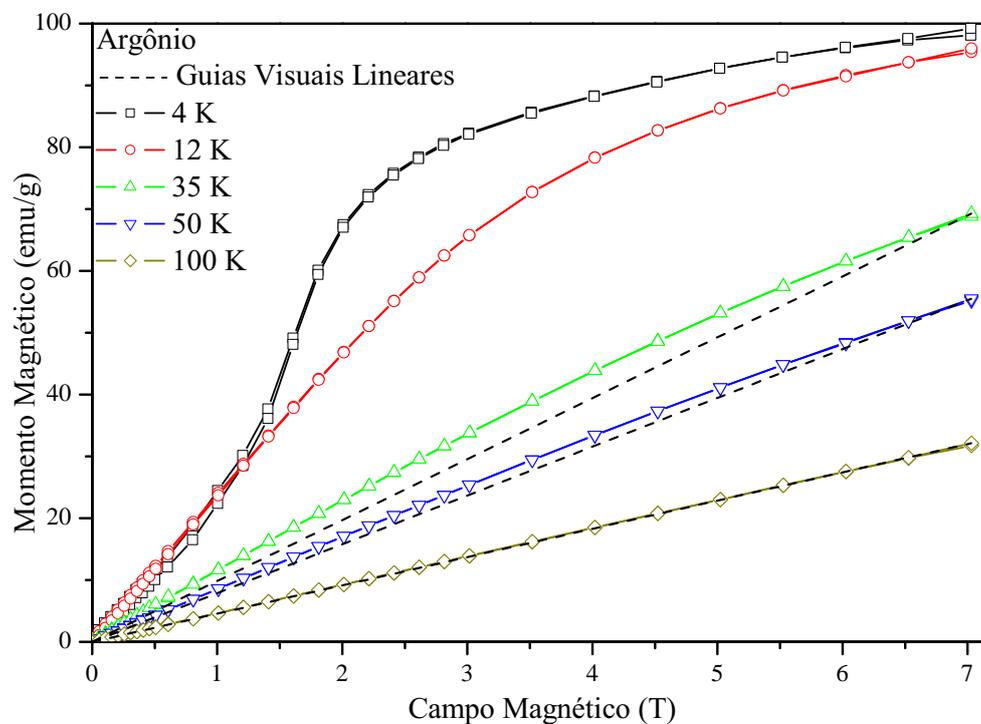


Figura 4.56: *Histerese magnética unipolar da amostra de $TbMnO_3$ tratada em atmosfera de argônio analisada em diferentes temperaturas.*

Por fim, em 4 K a magnetização para as amostras de $TbMnO_3$ tratadas termicamente nas três diferentes atmosferas apresenta um aumento linear com o campo aplicado até $\sim 0,5 T$, figura 4.59, quando passa a apresentar um aumento não linear com o aumento do campo magnético aplicado e atinge o máximo de variação (dM/dH) em torno de 1,6 T. Para campos superiores a 1,6 T a taxa dM/dH decresce até apresentar um

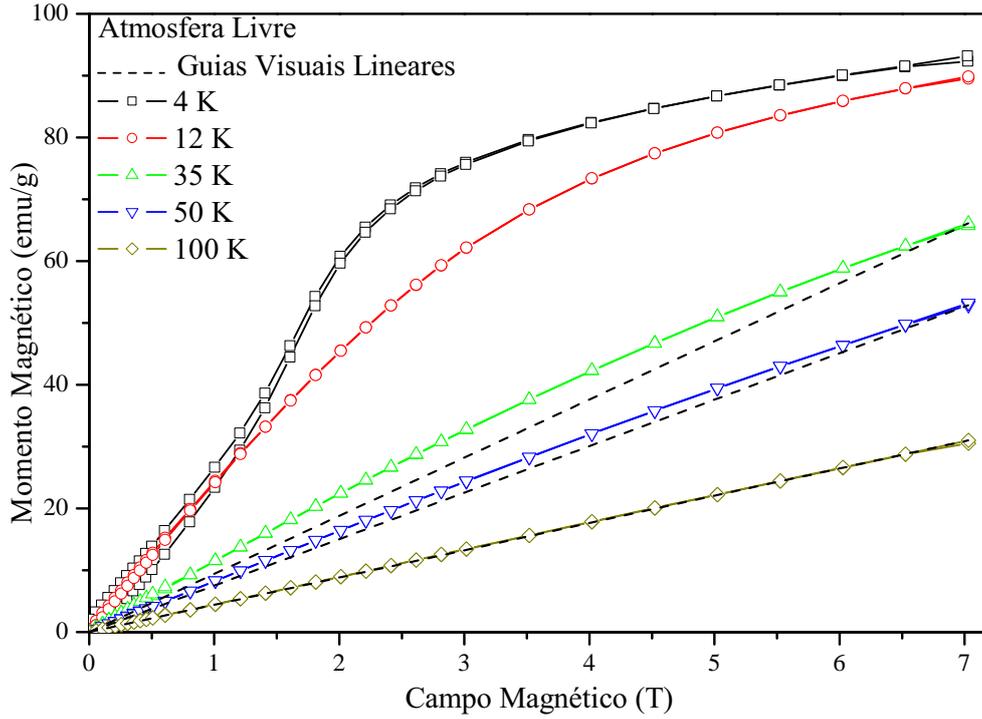


Figura 4.57: *Histerese magnética unipolar da amostra de $TbMnO_3$ tratada em atmosfera livre analisada em diferentes temperaturas.*

comportamento aproximadamente constante para campos acima de 5 T. Comportamentos semelhantes são reportado por Kimura e colaboradores [12] para histereses magnéticas realizadas abaixo de 28 K com campo magnético aplicado em monocristais de $TbMnO_3$ e também observada para amostras policristalinas por M. Staruch [53]. Assim como para o composto $TbFeO_3$, para o qual a estrutura magnética dos íons de térbio é bem estabelecida [12, 65, 66], estas transições metamagnéticas podem estar associadas ao realinhamento dos momentos magnéticos dos íons de térbio. No $TbFeO_3$, os íons de térbio ocupam quatro posições inequivalentes e são polarizados ao longo de dois eixos de Ising no plano ab formando um ângulo de 54° com o eixo b , figura 4.60. Abaixo de $T_N(Tb)$ o $TbFeO_3$ apresenta um ordenamento do tipo A_xG_y , figura 4.60 a e b. Com a aplicação do campo magnético H ao longo do eixo a do $TbFeO_3$, uma transição é observada em torno de 0,5 T quando os momentos de dois dos quatro sítios de térbio, sítios 2 e 3, são revertidos adquirindo um ordenamento do tipo F_xC_y , figura 4.60 c. Ao passo que, quando um campo magnético é aplicado ao longo do eixo b do monocristal, o ordenamento dos íons de Tb passam por dois estágios, o primeiro observado para campos com intensidade em torno

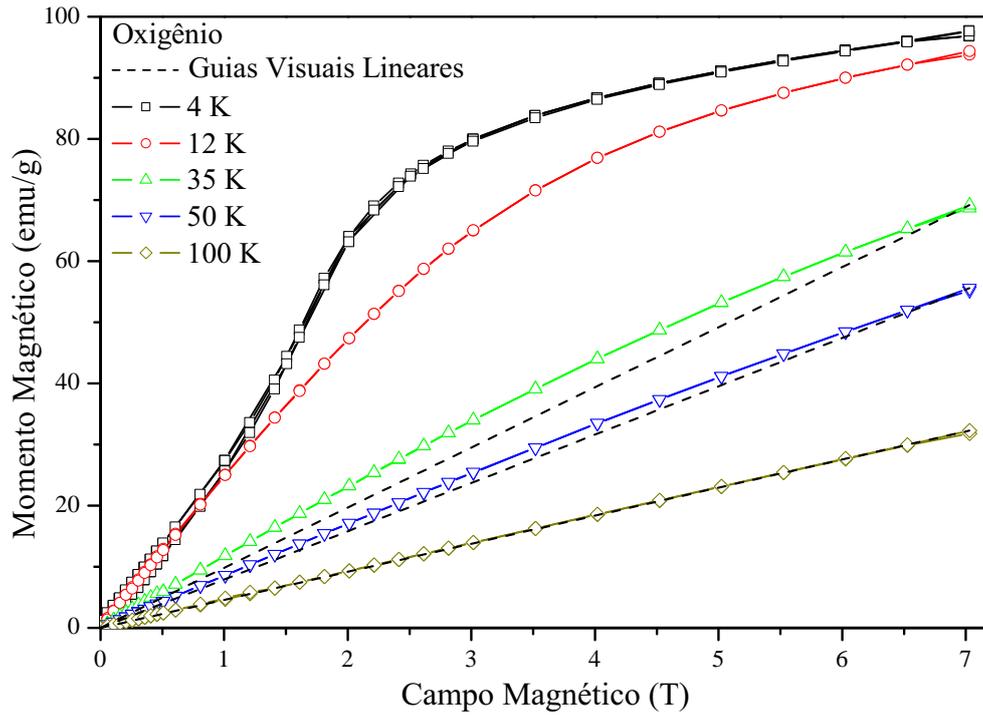


Figura 4.58: *Histerese magnética unipolar da amostra de $TbMnO_3$ tratada em atmosfera de oxigênio analisada em diferentes temperaturas.*

de $0,7 T$, campos para os quais verifica-se a reversão do momento magnético do íon de Tb da posição 2 (figura 4.60 *d*), e o segundo em torno de $1,7 T$, quando o íon do sítio 4 de Tb é revertido e resulta em um ordenamento do tipo C_xF_y , figura 4.60 *e*. E em coincidência com a reorientação de spins dos momentos de Tb no $TbFeO_3$, ocorre a reorientação dos spins dos momentos de Fe , figura 4.60 *f* e *g*. Como um comportamento semelhante, além dos valores de campo magnético bem próximos ($1,6 T$ para as amostras estudadas neste trabalho e $1,7 T$ para o $TbFeO_3$ [65, 66]), foram observados nas amostras de $TbMnO_3$ deste trabalho, acredita-se que a transição metamagnética observada nas histereses magnéticas a $4 K$ estejam diretamente associadas à reorientação dos momentos magnéticos dos íons de térbio. E, a constância da taxa dM/dH observada para campos superiores a $5 T$ coincide, em valor de campo magnético aplicado, com a saturação da magnetização de monocristais de $TbMnO_3$ submetidos a campos magnéticos ao longo do eixo b [12].

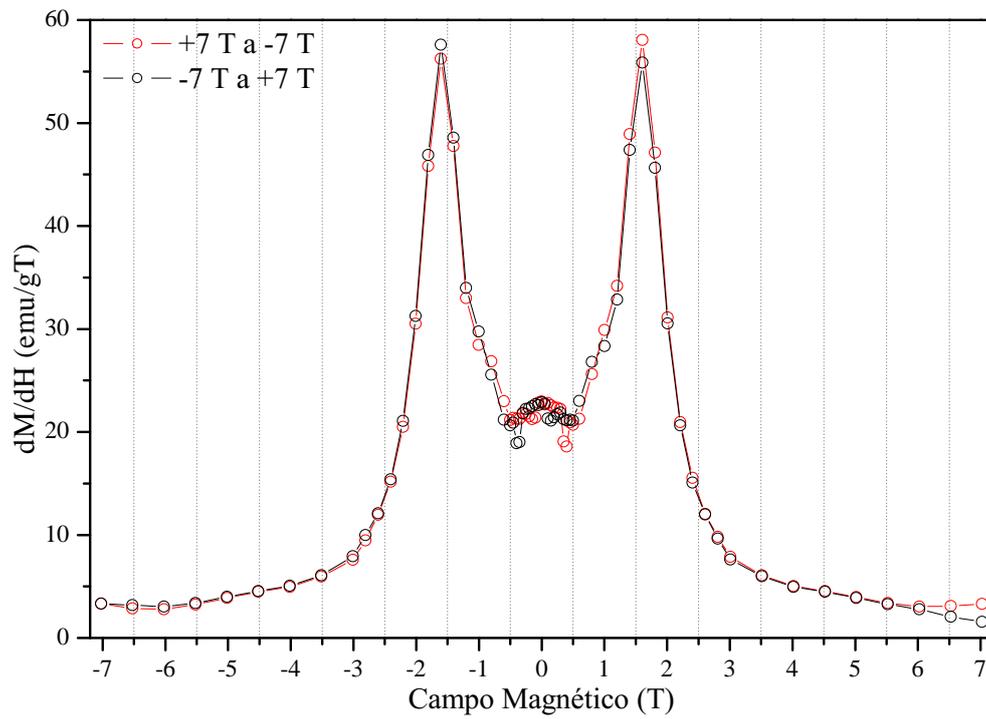


Figura 4.59: Taxa de variação da magnetização (dM/dH) da amostra TMO – A em função do campo magnético aplicado, dados coletados a 4 K.

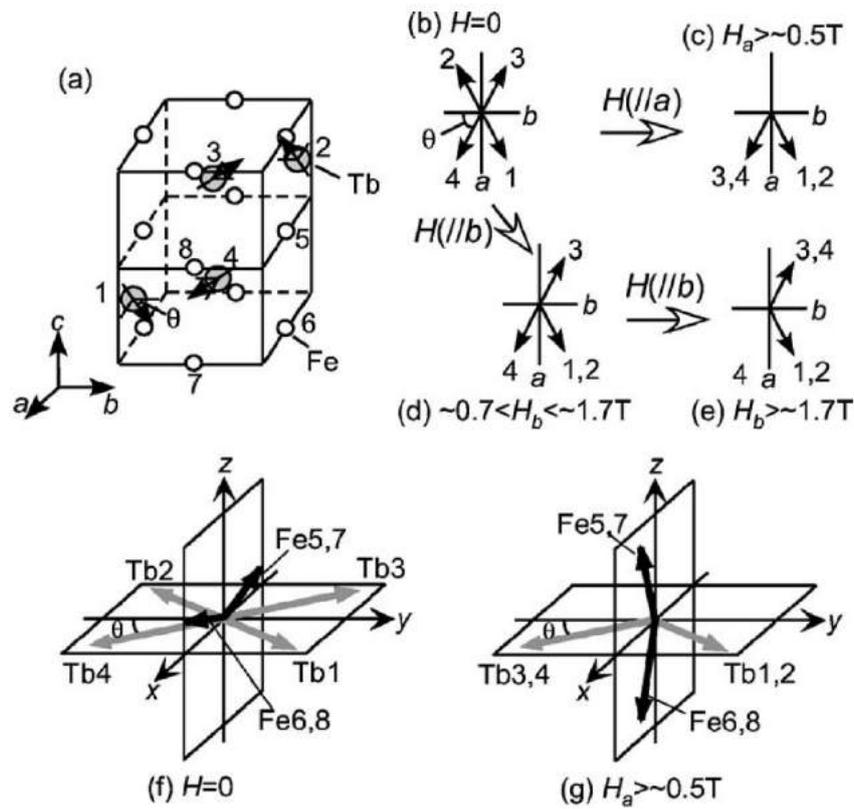


Figura 4.60: (a) Estrutura magnética dos íons de térbio no composto $TbFeO_3$ a campo nulo; (b)-(e) Evolução do arranjo dos momentos magnéticos de Tb, projetados sobre o plano ab , frente a um campo magnético aplicado ao longo dos eixos a e b . (f) e (g) Reversão dos momentos de Tb e reorientação dos momentos de Fe frente a um campo magnético aplicado ao longo do eixo a do $TbFeO_3$, figura retirada da referência [12].

Conclusões e Perspectivas Futuras

Diante das análises realizadas nas amostras de $TbMnO_3$ sintetizadas nas três atmosferas de sínteses foi possível constatar a influência da atmosfera sobre o comportamento estrutural do $TbMnO_3$ e, conseqüentemente, sobre as propriedades físicas do composto. A análise da evolução estrutural e das propriedades elétricas e magnéticas nos permitiram chegar a algumas conclusões sobre a correlação entre essas propriedades.

Quanto ao processamento das amostras de $TbMnO_3$, obteve-se sucesso na síntese de pós cerâmicos monofásicos e, por meio do processo de remoagem, corpos cerâmicos de $TbMnO_3$ com altos valores de densidade aparente relativa foram obtidos nas diferentes atmosferas de tratamento térmico.

As atmosferas de oxigênio e livre promoveram a contração da célula unitária do $TbMnO_3$ diferentemente da amostra tratada em atmosfera de argônio e demais resultados reportados na literatura. Ressalta-se que a contração da célula unitária dessas amostras se mostrou mais intensa ao longo do eixo b da célula unitária. A amostra tratada em argônio apresentou uma estrutura estequiometricamente perfeita sem a identificação de vacâncias de oxigênio, ao passo que a amostra tratada em oxigênio apresentou um desbalanço estequiométrico identificado como um possível déficit de íons de manganês e/ou excesso de íons de oxigênio que podem ter levado à contração da célula unitária do $TbMnO_3$.

Tal como reportado na literatura, as amostras de $TbMnO_3$ apresentaram um ordenamento AFM senoidal para temperaturas compreendidas entre 41 K e 27 K e um ordenamento cicloidal para as temperaturas entre 27 K e 7 K . Abaixo de 7 K , pode-se constatar o ordenamento dos íons de Tb para a amostra tratada em argônio. Porém, até o presente estágio de estudo, não foi possível determinar/implementar um modelo para o ordenamento dos íons Tb . A amostra tratada em oxigênio apresentou um comportamento para o ordenamento dos momentos dos íons de Tb semelhante ao observado para amos-

tras nanoestruturadas de $TbMnO_3$ reportadas na literatura, para as quais é reportado um ordenamento na forma de clusters magnéticos.

A contração da célula unitária das amostras tratadas em oxigênio e atmosfera livre favoreceu as interações de supertroca AFM entre segundos vizinhos e enfraqueceu as interações de supertroca FM entre primeiros vizinhos, acarretando em uma redução da resposta magnética (susceptibilidade magnética) para baixos campos magnéticos aplicados em comparação à amostra tratada em argônio. Sob a ação de altos campos (histereses magnéticas), as amostras apresentaram comportamentos semelhantes entre si, com apenas uma transição metamagnética referente ao reordenamento dos íons de Tb menos intensa para as amostras tratadas em oxigênio e atmosfera livre. Tal como esperado pelos resultados obtidos por difração de nêutrons, estes revelaram uma contribuição magnética da rede de íons de Tb consideravelmente menos intensa para essas amostras em relação a amostra tratadas em argônio.

As histereses magnéticas obtidas para as três amostras apresentaram comportamento tal como esperado para a faixa de temperatura em que foram realizadas, a parte aos resultados obtidos a 50 K , região de temperatura na qual se esperava observar um comportamento paramagnético para amostras de $TbMnO_3$. Entretanto, um pequeno desvio do comportamento linear foi observado para as três amostras revelando que, apesar de não apresentar um estado totalmente ordenado, algumas contribuições não isotrópicas se fazem presentes acima da temperatura de ordenamento antiferromagnético (41 K).

Quanto às propriedades dielétricas, três ou até mesmo quatro (amostra tratada em argônio) processos de relaxação foram observados. O primeiro, observado à temperaturas abaixo de 100 K , comum às três amostras, pode estar associado aos ordenamentos magnético e ferroelétrico. Os demais processos são associados ao salto de portadores de carga (*hopping*) no interior dos grãos e nos contornos de grão, formando cargas espaciais e, conseqüentemente, resultando em uma permissividade dielétrica gigante. A contração da célula unitária das amostras tratadas em oxigênio e atmosfera livre promoveu a redução da permissividade dielétrica em até uma ordem de grandeza em relação a amostra tratada em argônio, e também o aumento em uma ordem de grandeza da perda dielétrica. Esses resultados sugerem que os portadores de cargas excitados durante as medidas dielétricas, das amostras tratadas em oxigênio e atmosfera livre, ao invés de oscilarem entre poços

de potenciais vizinhos entre si, tal como cogitado para a amostra tratada em argônio, são promovidos, em parte, à banda de condução e, assim, resultando em permissividades dielétricas mais baixas e em maiores perdas dielétricas. Ou seja, a contração da célula unitária das amostras tratadas em oxigênio e atmosfera livre pode ter reduzido a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução nessas amostras.

Muitas são as perspectivas de trabalhos futuros diante dos inúmeros resultados obtidos no presente trabalho. Dentre elas podemos citar a elucidação do arranjo magnético dos íons de térbio para completar a determinação do arranjo estrutural, nuclear e magnéticos, das amostras de $TbMnO_3$ sintetizadas nas atmosferas de argônio e oxigênio. Realizar a caracterização ferroelétrica, magnetoelétrica e de magnetoimpedância dessas amostras e estudar a influência da atmosfera de síntese. Também é de nosso interesse verificar as consequências da substituição de elementos terras raras e metais de transição nas propriedades estruturais e ferroicas do composto $TbMnO_3$.

Referências Bibliográficas

- [1] N. A. Spaldin e M. Fiebig. *Science* **309**(5733), 391–392 (2005).
- [2] D. Khomskii. *Physics* **2**, 20 (2009).
- [3] N. A. Hill. *J. Phys. Chem. B* **104**, 6694–6709 (2000).
- [4] Y. Xu. *Ferroelectric Materials and Their Application*. North-Holland, (1938).
- [5] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima e Y. Tokura. *Letters to Nature* **426**, 55–58 (2003).
- [6] S. Quezel, F. Tcheou, J. Rossat-Mignod, G. Quezel e E. Roudaut. *Physica B+C* **86-88B**, 916–918 (1977).
- [7] M. Kenzelmann, A. B. Harris, S. Jonas, C. Broholm, J. Schefer, S. B. Kim, C. L. Zhang, S.-W. Cheong, O. P. Vajk e J. W. Lynn. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 087206 (2005).
- [8] T. Kimura. *Annu. Rev. Mater. Res.* **37**, 387–413 (2007).
- [9] Y. Tokura e S. Seki. *Advanced Materials* **22**(14), 1554–1565 (2010).
- [10] M. Tachibana, T. Shimoyama, H. Kawaji, T. Atake e E. Takayama-Muromachi. *Phys. Rev. B* **75**, 144425 (2007).
- [11] J. M. Chen, J. M. Lee, S. W. Huang, K. T. Lu, H. T. Jeng, C. K. Chen, S. C. Haw, T. L. Chou, S. A. Chen, N. Hiraoka, H. Ishii, K. D. Tsuei e T. J. Yang. *Physical Review B* **82**, 094442 (2010).
- [12] T. Kimura, G. Lawes, T. Goto, Y. Tokura e A. P. Ramirez. *Physical Review B* **71**, 224425 (2005).

- [13] C. C. Wang, Y. M. Cui e L. W. Zhang. *Applied Physics Letters* **90**, 012904 (2007).
- [14] K. H. J. Buschow e F. R. D. Boer. *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. Kluwer Academic Publishers, (2004).
- [15] B. D. Cullity e C. D. Graham. *Introduction to Magnetic Materials*. John Wiley & Sons, Inc., (2008).
- [16] C. Ederer e C. J. Fennie. *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**(43), 434219 (2008).
- [17] L. B. Kong, T. S. Zhang, J. Ma e F. Boey. *Progress in Materials Science* **53**(2), 207 – 322 (2008).
- [18] M. E. Lines e A. M. Glass. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Oxford University Press, (1977).
- [19] K. C. Kao. *Dielectric Phenomena in Solids - With Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes*. Elsevier Academic Press.
- [20] M. Fiebig. *Journal of Physics D: Applied Physics* **38**(8), R123 (2005).
- [21] W. Eerenstein, N. D. Mathur e J. F. Scott. *Nature* **442**, 759–765 (2006).
- [22] S.-W. Cheong e M. Mostovoy. *Nature Materials* **6**, 13–20 (2007).
- [23] C. Suryanarayana. *Progress in Materials Science* **46**(1-2), 1–184 (2001).
- [24] A. F. Padilha e F. A. Filho. *Técnicas de Análise Microestrutural*. Hemus, São Paulo, (1985).
- [25] A. F. Padilha. *Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades*. Hemus editora S.A., Curitiba, (2000).
- [26] B. C. Cullity. *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, (1978).
- [27] A. F. Padilha e F. A. Filho. *Técnicas de Análise Microestrutural*. Editora Hemus, São Paulo, (1985).

- [28] E. H. Kisi e C. J. Howard. *Applications of Neutron Powder Diffraction*. Oxford Science Publications, New York, (2008).
- [29] G. E. Bacon. *Monographs on The Physics and Chemistry of Materials: Neutron Diffraction*. Oxford University Press, 2 edition, (1962).
- [30] D. M. Töbrens e N. Stüßer. *Materials Science Forum* **378-381**, 288–293 (2001).
- [31] R. A. Young. *The Rietveld Method*. Oxford University Press, New York, (1995).
- [32] R. A. M. Gotardo. *Mecanismos de Ferroeletricidade em Materiais Multiferróicos Magnetoelétricos*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, (2011).
- [33] B. H. Toby. *Powder Diffraction* **21**, 67–70 (2006).
- [34] S. D. Conradson. *Los Alamos Science* (26), 422–435 (2000).
- [35] H. C. N. Tolentino, A. Y. Ramos, M. C. M. Alves, R. A. Barrea, E. Tamura, J. C. Cezara e N. Watanabea. *Jouranal of Synchrotron Radiation* **8**, 1040–1046 (2001).
- [36] M. F. Coutinho. *Aplicações da espectroscopia de absorção de raios X (XANES e EXAFS) no estudo do ambiente químico do Eu e Ti em vidros aluminossilicato de cálcio com baixo teor de sílica*. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais - Universidade Estadual do Norte Fluminense, (2012).
- [37] W. P. Gates. *Handbook of Clay Science - X-Ray Absorption Spectroscopy*, volume 1. Elsevier Ltd., (2006).
- [38] J. J. Rehr e A. L. Ankudinov. *Coordination Chemistry Reviews* **249(1-2)**, 131–140 (2005).
- [39] V. L. Aksenov, M. V. KovalŠchuk, A. Y. KuzŠmin, Y. Purans e S. I. Tyutyunnikov. *Crystallography Reports* **51(6)**, 908–935 (2006).
- [40] J. E. Penner-Hahn. *X-ray Absorption Spectroscopy*. eLS, (2005).
- [41] J. R. Macdonald. *Impedance Spectroscopy - Emphasizing solid materials and systems*. John Wiley & Sons, (1987).

- [42] A. Monshi, M. R. Foroughi e M. R. Monshi. *World Journal of Nano Science and Engineering* **2**, 154–160 (2012).
- [43] Y. Cui, C. Wang e B. Cao. *Solid State Communications* **133**, 641–645 (2005).
- [44] F. F. Ferreira, E. Granado, W. Carvalho Jr, S. W. Kycia, D. Bruno e R. Droppa Jr. *Journal of Synchrotron Radiation* **13**(1), 46–53 (2006).
- [45] J. B. Hastings, W. Thomlinson e D. E. Cox. *Journal of Applied Crystallography* **17**(2), 85–95 (1984).
- [46] V. Dyakonov, A. Szytula, R. Szymczak, E. Zubov, A. Szewczyk, Z. Kravchenko, W. Bażela, K. Dyakonov, A. Zarzycki, V. Varyukhin e H. Szymczak. *Low Temperature Physics* **38**(3), 216–220 (2012).
- [47] I. V. Golosovsky, A. A. Mukhin, V. Y. Ivanov, S. B. Vakhrushev, E. I. Golovenchits, V. A. Sanina, J.-H. Hoffmann, R. Feyerherm e E. Dudzik. *The European Physical Journal B* **85**(3), 1–6 (2012).
- [48] J. Blasco, C. Ritter, J. García, J. M. de Teresa, J. Pérez-Cacho e M. R. Ibarra. *Phys. Rev. B* **62**, 5609–5618 (2000).
- [49] J. M. Chen, T. L. Chou, J. M. Lee, S. A. Chen, T. S. Chan, T. H. Chen, K. T. Lu, W. T. Chuang, H.-S. Sheu, S. W. Chen, C. M. Lin, N. Hiraoka, H. Ishii, K. D. Tsuei e T. J. Yang. *Phys. Rev. B* **79**, 165110 (2009).
- [50] W. Bażela, M. Dul, V. Dyakonov, Ł. Gondek, A. Hoser, J.-U. Hoffmann, B. Penc, A. Szytuła, Z. Kravchenko, I. Nosalev e A. Zarzycki. *Acta Physica Polonica A* **121**(4) (2012).
- [51] W. Bażela, M. Dul, V. Dyakonovb, Ł. Gondek, A. Hoser, J.-U. Hoffmann, B. Penc, A. Szytuła, Z. Kravchenko, I. Nosalev e A. Zarzycki. *Acta Physica Polonica A* **122**(2), 384–390 (2012).
- [52] N. Mufti, A. A. Nugroho, G. R. Blake e T. T. M. Palstra. *Phys. Rev. B* **78**, 024109 (2008).

- [53] M. Staruch, G. Lawes, A. Kumarasiri, L. F. Cotica e M. Jain. *Applied Physics Letters* **102**(6), 062908 (2013).
- [54] J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casais e M. T. Fernández-Díaz. *Inorganic Chemistry* **39**(5), 917–923 (2000).
- [55] E. F. Bertaut. *Magnetism*, volume III. Academic Press, Nova Iorque, (1963).
- [56] R. Kajimoto, H. Yoshizawa, H. Shintani, T. Kimura e Y. Tokura. *Physical Review B* **70**, 012401 (2004).
- [57] H. W. Brinks, J. Rodríguez-Carvajal, H. Fjellvag, A. Kjekshus e B. C. Hauback. *PRB* **63**, 094411 (2001).
- [58] S. Quezel, J. Rossat-Mignod e E. Bertaut. *Solid State Communications* **14**(10), 941 – 945 (1974).
- [59] D. Senff, P. Link, K. Hradil, A. Hiess, L. P. Regnault, Y. Sidis, N. Aliouane, D. N. Argyriou e M. Braden. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 137206 (2007).
- [60] C. C. Wang, C. M. Lei, G. J. Wang, X. H. Sun, T. Li, S. G. Huang, H. Wang e Y. D. Li. *Journal of Applied Physics* **113**(9), 094103 (2013).
- [61] B. Ravel. Disponível em <http://bruceravel.github.io/demeter/> (Consultada em 01/07/2013).
- [62] A. Kotani, K. Okada, M. Calandra e A. Shukla. *AIP - Conference Proceedings: X-RAY ABSORPTION FINE STRUCTURE - XAFS13: 13th International Conference* **882**, 99–101 (2006).
- [63] P. Fornasini. *Journal of Physics: Condensed Matter* **13**(34), 7859–7871 (2001).
- [64] N. Spaldin. *Magnetic Materials: Fundamental and Applications*. Cambridge University Press, 2 edition, (2010).
- [65] J. E. Bourée e J. Hammann. *J. Phys. France* **36**(5), 391–397 (1975).
- [66] R. Bidaux, J. E. Bouree e J. Hammann. *J. Phys. France* **36**(9), 803–809 (1975).