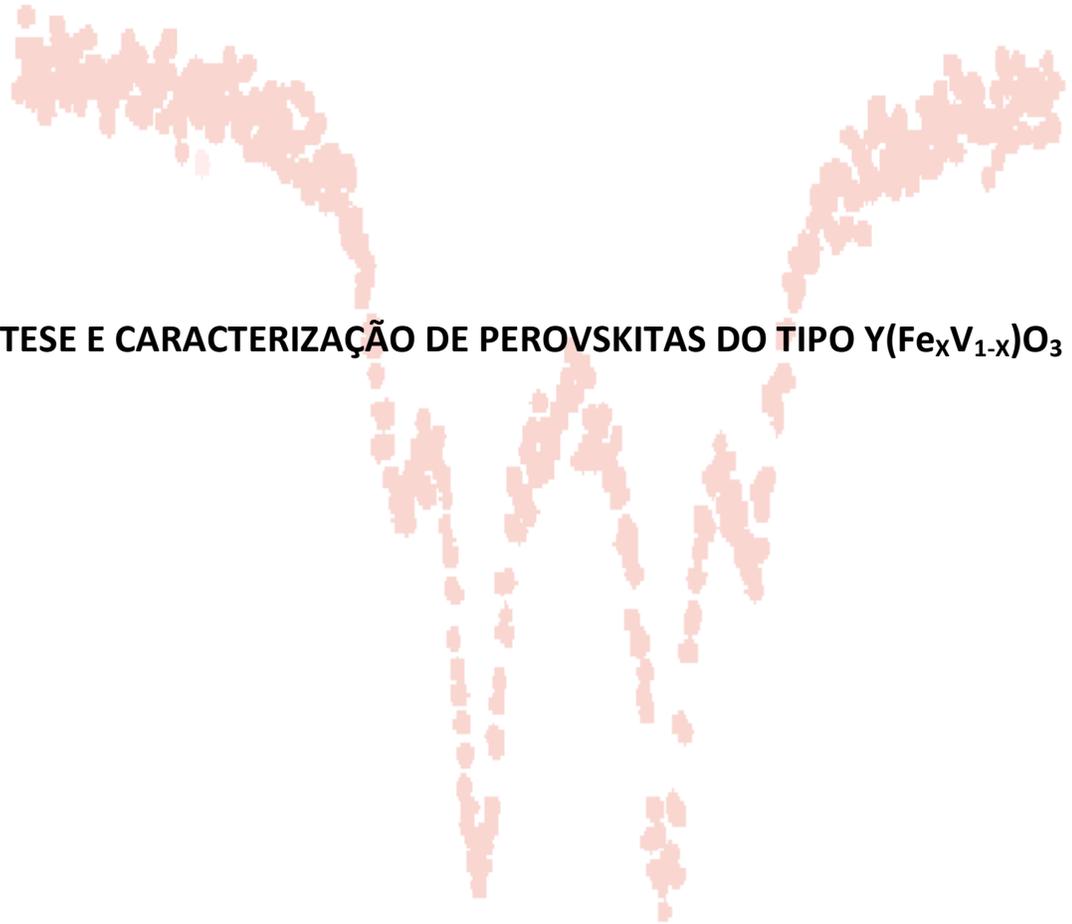




UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

---

ADILSON BAZACHI



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PEROVSKITAS DO TIPO  $Y(Fe_xV_{1-x})O_3$

---

Maringá

2019

---

**ADILSON BAZACHI**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PEROVSKITAS DO TIPO  $Y(Fe_xV_{1-x})O_3$**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Maringá como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior.  
Coorientador: Prof. Dr. Flávio Francisco Ivashita.

---

Maringá - PR

2019

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

B362s Bazachi, Adilson  
Síntese e caracterização de perovskitas do tipo  $Y(\text{Fex V}1-x)\text{O}_3$  / Adilson Bazachi. --  
Maringá, PR, 2020.  
97 f.: il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior.  
Coorientador: Prof. Dr. Flávio Francisco Ivashita.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências  
Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2020.

1. Estrutura perovskita. 2. Transição de fase. 3. Espectroscopia Mössbauer. 4.  
Propriedades magnéticas. I. Paesano Júnior, Andrea, orient. II. Ivashita, Flávio Francisco,  
coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento  
de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

CDD 23.ed. 538.3

**ADILSON BAZACHI**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PEROVSKITAS DO TIPO  $Y(Fe_xV_{1-x})O_3$**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Maringá como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovado em: 26 / 07 / 2019.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior - Orientador  
Universidade Estadual de Maringá

---

Prof. Dr. Daniel Farinha Valezi  
Universidade Estadual de Londrina

---

Dr. Marlon Ivan Valério-Cuadros  
Universidade Estadual de Maringá

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao Universo, pela oportunidade.

Ao Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior, pela paciência ao me orientar neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Flávio Francisco Ivashita, pela contribuição em minha formação e pela paciência ao me ensinar.

Aos colegas do Grupo de Materiais Especiais, pelo auxílio e incentivo.

Ao Prof. Dr. Pedro A. Arroyo e ao mestrando Marcus V. Pereira, pelas medidas de difratometria de raios X.

Ao Prof. Dr. Adilson J. A. de Oliveira, pelas medidas de magnetização.

Aos professores da Pós-Graduação em Física da UEM, pela contribuição científica.

Ao CNPq e a CAPES, pelo apoio financeiro através da bolsa de mestrado.

A sabedoria diz: eu sou nada.  
O amor diz: eu sou tudo.  
Entre os dois, minha vida flui.

Nisargadatta Maharaj.

## RESUMO

Perovskitas do tipo  $Y(Fe_xV_{1-x})O_3$  ( $x \leq 0,5$ ) foram preparadas pelo método de fusão a arco. As amostras foram caracterizadas estruturalmente e magneticamente por difração de raios X, espectroscopia Mössbauer e magnetometria. A análise de difração de raios X aliada ao método de refinamento de Rietveld confirmou a formação da fase principal (estrutura ortorrômbica, de grupo espacial  $Pbnm$ ) nos sistemas sintetizados. Os parâmetros de rede dos compostos pseudo-ternários não apresentaram uma variação sistemática com  $x$ , o que foi atribuído à semelhança entre os raios iônicos do ferro e vanádio. Foi identificada a presença de cátions de ferro com duas valências (i.e.  $Fe^{+2}$  e  $Fe^{+3}$ ) e a existência de vacâncias aniônicas na estrutura perovskita. O comportamento magnético destes sistemas é muito complexo. Magnetização reversa foi observado para a amostra  $Y(Fe_{0,1}V_{0,9})O_3$  e os resultados mostram que este fenômeno tem forte dependência com o campo aplicado. As medidas de magnetização em função do campo magnético e temperatura revelaram predominante ordenamento antiferromagnético em baixas temperaturas. Também foi observada uma forte dependência da temperatura de transição magnética com a concentração de ferro na estrutura.

**Palavras-chave:** Estrutura perovskita, dopagem com ferro, diamagnetismo anômalo, transição de fase, refinamento Rietveld, propriedades magnéticas, espectroscopia Mössbauer.

## ABSTRACT

Perovskite-type  $Y(\text{Fe}_x\text{V}_{1-x})\text{O}_3$  ( $x \leq 0,5$ ) were prepared by arc-melted method. The samples were characterized structurally and magnetically by X rays diffraction, Mössbauer spectroscopy and magnetometry. The analysis of X ray diffraction allied to the Rietveld refinement method confirmed the formation of the main phase (orthorhombic structure, in the Pbnm space group) in the systems synthesized. The lattice parameters of the pseudo-ternary compounds do not show a systematic variation with X, that was attributed to the similarity between the ionic radii of the iron and vanadium. It was identified the presence of the iron cations with two valences (i.e.  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ) and the existence of anionic vacancies in the perovskite structure. The magnetic behavior of these systems is very complex. Reverse magnetization was observed for the  $Y(\text{Fe}_{0,1}\text{V}_{0,9})\text{O}_3$  sample and the results show that this phenomenon has a strong dependence on the applied field. The magnetization measurements as a function of magnetic field and temperature showed predominant antiferromagnetic ordering at low temperatures. Was also observed a strong dependence of the transition temperature with the iron concentration in the structure.

**Keywords:** Perovskite structure, iron-doping, anomalous diamagnetism, phase transition, Rietveld refinement, magnetic properties, Mössbauer spectroscopy.

## LISTAS DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – (a) Mineral perovskita ( $\text{CaTiO}_3$ ) [14]; (b) Mineralogista russo Lev Aleksevich von Perovski [15].	4
Figura 2.2 – Estrutura perovskita cúbica [20].	5
Figura 2.3 – Transformação da estrutura perovskita cúbica (a) em ortorrômbica (b) pela inclinação dos octaedros $\text{BO}_6$ [23].	7
Figura 2.4 – Diagrama de fase temperatura-pressão para o $\text{BaTiO}_3$ [3].	8
Figura 2.5 – Distorções observadas na estrutura perovskita devido ao efeito do tamanho dos raios iônicos dos cátions A e B [24].	8
Figura 2.6 – Estrutura cristalina do $\text{YVO}_3$ . (a) Fase ortorrômbica com grupo espacial $Pbnm$ em $T_3 > 200 \text{ K}$ e $T_1 < 77 \text{ K}$ . (b) Fase monoclinica (intermediária, $77 \text{ K} < T_2 < 200 \text{ K}$ ) com grupo espacial $P2_1/b$ , na qual o vanádio possui dois sítios distintos [27].	10
Figura 2.7 – Difrátograma da amostra $\text{YVO}_3$ em temperatura ambiente [18].	11
Figura 2.8 – Ordenamento orbital e magnético do composto $\text{YVO}_3$ . (a) Fase monoclinica; (b) Fase ortorrômbica, em baixa temperatura [27].	12
Figura 2.9 – Dependência da temperatura dos comprimentos das três ligações entre V – O dentro do octaedro $\text{VO}_6$ no $\text{YVO}_3$ . No lado direito, as ligações correspondentes (em vermelho, verde e azul) dentro do octaedro em (a) baixas e altas temperaturas para a fase ortorrômbica ( $Pbnm$ ) e (b) para a fase monoclinica ( $P2_1/b$ ). Na fase monoclinica, os símbolos abertos e preenchidos denotam os comprimentos das ligações do $\text{V}(1)\text{O}_6$ e $\text{V}(2)\text{O}_3$ , respectivamente [27].	13
Figura 2.10 – Curvas $M \times T$ das amostras policristalinas e monocristalinas de $\text{YVO}_3$ com aplicação de campo magnético de $1\text{kOe}$ [8].	14
Figura 2.11 – Medidas de FC e ZFC para o cristal de $\text{YVO}_3$ tomadas ao longo dos eixos principais [7].	16
Figura 2.12 – Magnetização em função do campo magnético no $\text{YVO}_3$ à $1,8 \text{ K}$ . O <i>insert</i> mostra a região em torno da origem, ampliada para o ciclo de histerese [7].	17
Figura 2.13 – Variação da fração de fases da estrutura ortorrômbica e monoclinica para amostra policristalina de $\text{YVO}_3$ em função da temperatura [33].	19
Figura 2.14 – Magnetização DC medida com aplicação de campo magnético de $100 \text{ Oe}$ (em	

azul, à direita) e a parte real da susceptibilidade magnética AC (em preto, à esquerda) [adaptado de 33].	20
Figura 2.15 – Magnetização DC field-cooled em função da temperatura para amostras de $YVO_3$ policristalinas com diferentes valores para os campos magnéticos aplicados antes e depois do alinhamento dos grãos sob um campo magnético de 10 kOe [33].	20
Figura 2.16 – Variação dos parâmetros de rede e do volume da célula unitária do $YVO_3$ policristalino em função da temperatura [33].	21
Figura 2.17 – Estrutura do composto $YFeO_3$ mostrando a célula ortorrômbica e as sub-redes pseudocúbicas dos íons $Fe^{+3}$ e $Y^{+3}$ [35].	22
Figura 2.18 – Representação da célula unitária e da célula magnética da $YFeO_3$ [37].	23
Figura 2.19 – Padrões difratométricos da $YFeO_3$ . Os dados experimentais estão representados pelos símbolos X, o refinamento Rietveld é mostrado pela linha vermelha, enquanto que a diferença entre os dados experimentais e o refinamento Rietveld é mostrado pela linha azul [39].	24
Figura 2.20 – Curvas de $M \times H$ da magnetização do $YFeO_3$ . (a) paralelo a (100), (b) normal a (100), (c) paralelo a (120) e (d) normal a (120) [6].	25
Figura 2.21 – Padrões difratométricos das amostras obtidas e a ficha JCPDS da ortoferrita de ítrio (#13-1489) [40].	27
Figura 2.22 – Curvas de histerese magnética medidas em 4 K e 300 K para amostras de $YFeO_3$ sintetizadas por diferentes métodos [40].	28
Figura 2.23 – Espectro Mössbauer de absorção do $^{57}Fe$ para a ortoferrita de ítrio com variação do campo magnético aplicado na temperatura de 4,2 K [42].	29
Figura 2.24 – Espectro Mössbauer da $YFeO_3$ em temperatura ambiente [5].	30
Figura 2.25 – Difratoograma do $Y(Fe_{0,5}V_{0,5})O_3$ refinado pelo método Rietveld [48].	33
Figura 2.26 – Espectros Mössbauer do $Y(Fe_{0,5}V_{0,5})O_3$ tomados em temperaturas diferentes, os <i>inserts</i> representam as distribuições de campos magnético hiperfino [47].	34
Figura 2.27 – (a) Curvas de $M \times T$ ; (b) curvas da susceptibilidade magnética em função da temperatura. Ambas para o ortoferrivanadato de ítrio [48].	35
Figura 2.28 – Susceptibilidade em função da temperatura para o $Y(V_{1-x}Fe_x)O_3$ [49].	36
Figura 2.29 – Susceptibilidade em função da temperatura para o $Y(V_{0,4}Fe_{0,6})O_3$ [adaptado de 49].	37

Figura 2.30 – Magnetização (FC) em função da temperatura para o $Y(Fe_{0,5}V_{0,5})O_3$ [adaptado de 50].	38
Figura 3.1 – (a) Forno tipo mufla utilizado com recipiente de alumina. (b) Forno tubular resistivo [51].	40
Figura 3.2 – (a) Precursores e almofariz de ágata; (b) Óxidos misturados manualmente em um gral de ágata com pistilo; (c) amostra após compactação [51].	41
Figura 3.3 – (a) Representação esquemática do forno a arco [48]. (b) Forno elétrico a arco utilizado para fundir as amostras. Esse equipamento é capaz de atingir altas temperaturas rapidamente e é muito utilizado para fundir materiais. A corrente elétrica utilizada, $i = 140$ [A], é gerada por uma fonte de solda retificada e o sistema de resfriamento é realizado por um fluxo de água [51].	41
Figura 3.4 – Difratorômetro de raios X [51].	43
Figura 3.5 – Representação do aparato experimental usado nas medidas de espectroscopia Mössbauer [49].	45
Figura 3.6 – Espectrômetro Mössbauer [51].	45
Figura 4.1 – Comparação dos padrões difratométricos das amostras como-fundidas e após tratamento térmico.	49
Figura 4.2 – Ampliação da região que contém os picos difratométricos no intervalo $32,89 \leq 2\theta \leq 33,55$ .	50
Figura 4.3 – Difratogramas refinados das amostras de $Y(Fe_xV_{1-x})O_3$ à temperatura ambiente, com $X = 0,0 - 0,1 - 0,2 - 0,3 - 0,4$ e $0,5$ .	51
Figura 4.4 – Espectros Mössbauer das amostras como-fundidas para $X = 0,1 - X = 0,4$ e $X = 0,5$ .	55
Figura 4.5 – Área das componentes paramagnéticas e magnéticas em função da concentração de ferro das amostras como-fundidas com $X = 0,1 - 0,4$ e $0,5$ .	58
Figura 4.6 – Espectros Mössbauer das amostras $Y(Fe_xV_{1-x})O_3$ obtidos em temperatura ambiente.	59
Figura 4.7 – Áreas subspectrais das amostras $Y(Fe_xV_{1-x})O_3$ , após realizado o tratamento térmico.	64
Figura 4.8 – Espectro Mössbauer para amostra com $X = 0,4$ após tratamento térmico de 60 minutos à $800^\circ C$ em atmosfera redutora.	65

Figura 4.9 – Espectros Mössbauer da amostra $Y(Fe_{0,3}V_{0,7})O_3$ variando a temperatura. ....	66
Figura 4.10 – Áreas subspectrais das componentes da amostra $Y(Fe_{0,3}V_{0,6})O_3$ em função da temperatura. ....	70
Figura 4.11 – Campo magnético hiperfino em função da temperatura. ....	70
Figura 4.12 – Magnetização em função da temperatura para amostra com $x = 0,0$ medidas em diferentes campos. ....	72
Figura 4.13 - Magnetização em função da temperatura para amostra com $x = 0,1$ medidas em diferentes campos. ....	73
Figura 4.14 - Magnetização em função da temperatura para amostra com $x = 0,5$ medidas em diferentes campos. ....	75
Figura 4.15 - Curvas de $M \times H$ em diferentes temperaturas para as amostras com $X = 0,0 - 0,1 - 0,5$ . O <i>inset</i> das figuras mostra a ampliação da região de baixo campo. ....	76

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Parâmetros de rede para o $YVO_3$ [27].	10
Tabela 2.2 – Parâmetros estruturais do $YVO_3$ obtidos por difração de raios X [18].	11
Tabela 2.3 – Parâmetros cristalográficos obtidos pelo refinamento Rietveld para $YFeO_3$ [39].	24
Tabela 2.4 – Condições de síntese dos nanocristais de $YFeO_3$ [40].	26
Tabela 2.5 – Valores do campo efetivo, deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar da $YFeO_3$ [42].	30
Tabela 2.6 – Parâmetros hiperfinos para nanocristais de ortoferrita de ítrio [5].	31
Tabela 2.7 – Parâmetros estruturais obtidos pelo refinamento Rietveld para $Y(Fe_{0,5}V_{0,5})O_3$ [adaptado de 48].	33
Tabela 2.8 – Parâmetros hiperfinos e áreas dos subespectros do $Y(Fe_{0,5}V_{0,5})O_3$ [47].	35
Tabela 3.1 – Marcas, pureza, precursores e gases utilizados [51].	39
Tabela 3.2 – Informações sobre as fases identificadas e as fichas do JCPDS utilizadas [51,52].	43
Tabela 4.1 – Parâmetros estruturais obtidos através do refinamento Rietveld para as amostras $Y(Fe_xV_{1-x})O_3$ .	54
Tabela 4.2 – Parâmetros hiperfinos das amostras para $X = 0,1 - 0,4$ e $X = 0,5$ como-fundidas.	57
Tabela 4.3 – Parâmetros hiperfinos e áreas subespectrais das amostras $Y(Fe_xV_{1-x})O_3$ , após realizado o tratamento térmico.	62
Tabela 4.4 – Parâmetros hiperfinos para a amostra $Y(Fe_{0,4}V_{0,6})O_3$ após tratamento térmico de 60 minutos.	65
Tabela 4.5 – Parâmetros hiperfinos em baixa temperatura para a amostra no qual $X = 0,3$ .	69

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
	2.1 Perovskita e Estrutura Perovskita .....	4
	2.2 Ortovanadato de Ítrio.....	9
	2.3 Ortoferrita de Ítrio.....	22
	2.4 Sistema Misto do Tipo $Y(Fe_xV_{1-x})O_3$ .....	32
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>39</b>
	3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	39
	3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	42
	3.2.1 Difractometria de Raios X .....	42
	3.2.2 Espectroscopia Mössbauer.....	44
	3.2.3 Magnetometria .....	46
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>48</b>
	4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	48
	4.2 REFINAMENTO RIETVELD .....	51
	4.3 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.....	55
	4.4 MAGNETOMETRIA.....	71
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>79</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>80</b>

---

# CAPÍTULO 1

---

## INTRODUÇÃO

Ao longo da história, a comunidade científica e industrial tem sido movida pela busca de novas tecnologias. Tal busca, inclui o desenvolvimento de materiais com propriedades específicas, de forma que apresentem mais vantagens em relação aos materiais utilizados atualmente e que propiciem simplicidade e economia em sua obtenção [1]. Entretanto, o progresso tecnológico deve estar ciente das limitações ambientais, pois existe uma grande preocupação com a escassez de recursos naturais, com o aquecimento global e as futuras gerações.

Nesse sentido, nas últimas décadas, as perovskitas têm recebido destaque devido às propriedades peculiares que possuem. Os compostos que apresentam estrutura do tipo perovskita têm sido estudados desde a década de 1940 e formam a espinha dorsal da indústria da eletrocerâmica, com investimentos que chegam a vinte bilhões de dólares por ano [2].

As perovskitas têm fórmula geral do tipo  $ABC_3$ , em que A representa um “grande” cátion eletropositivo, B representa um “pequeno” metal de transição e C é, comumente, oxigênio ou flúor [3]. Atualmente, são conhecidos centenas de compostos que adotam estrutura do tipo perovskita [4]. Foi evidenciado que um mineral com estrutura perovskita, a Bridgmanita ( $Fe, Mg$ ) $SiO_3$ , é a fase sólida mais abundante no interior do planeta Terra, sendo estável apenas em altas temperaturas e pressões e, por isso, não é encontrada na superfície da Terra [3].

As estruturas perovskitas do tipo  $ABO_3$  possuem várias propriedades magnéticas e elétricas [5,6,7,8]. No que diz respeito ao magnetismo, recentes estudos levaram à descoberta de que esses compostos apresentam magnetorresistência gigante e colossal, fenômeno esse em que a condutividade é fortemente influenciada por um campo magnético [9,10,11]. Essa propriedade é significativa, pois sensores e memórias baseados em

magnetorresistência gigante já são comercializados [11,12]. Outras propriedades relevantes, como efeito de semi metalicidade e transições metal-isolante, também foram observadas em compostos com estrutura perovskita [13]. No entanto, os mecanismos causadores desses comportamentos ainda são motivos de estudos, objetivando melhor conhecer sua origem e natureza.

Duas principais classes de perovskitas, as ortoferritas ( $\text{TRFeO}_3$ , no qual TR é um terra rara) e os ortovanadatos ( $\text{TRVO}_3$ ), têm sido extensivamente estudadas. Particularmente, as ortoferritas possuem aplicações tecnológicas como válvulas de spin, catalisadores, células combustíveis e sensores de gás [5,6]. Por sua vez, os ortovanadatos apresentam os fenômenos de ordenamento orbital, magnetização reversa e efeito de memória na magnetização, o que os tornam objeto de intensa investigação nos últimos anos [7,8].

Apesar das inúmeras pesquisas realizadas sobre as perovskitas, o sistema misto do tipo  $\text{TR}(\text{Fe}_x\text{V}_{1-x})\text{O}_3$  não tem sido devidamente estudado, pois existem dificuldades para sintetizar tais compostos monofásicos. No entanto, pode-se esperar que esse material apresente um comportamento magnético de alta complexidade e, assim, torna-se necessário um estudo mais profundo sobre o mesmo, a fim de melhor caracterizar estruturalmente e magneticamente o composto. O Grupo de Materiais Especiais do DFI/UEM tem estudado essa solução sólida e foi pioneiro na síntese desses sistemas através do processo de fusão a arco.

Estimulados pelas propriedades físicas peculiares que o sistema misto, potencialmente, pode apresentar, a presente dissertação teve como objetivos:

- (i) sintetizar compostos monofásicos do tipo  $\text{Y}(\text{Fe}_x\text{V}_{1-x})\text{O}_3$  (com  $X \leq 0,5$ ) por meio da técnica de fusão a arco;
- (ii) caracterizar a estrutura cristalina, as propriedades magnéticas e hiperfinas dos óxidos sintetizados.

Apesar de o elemento ítrio ser um metal de transição, ele é comumente associado às terras raras. O interesse em usar esse elemento ocupando o sítio A reside no fato de que ele possui raio iônico intermediário entre o La e o Lu. Além disso, o Y tem momento magnético nulo e, isso permite melhor conhecer as propriedades magnéticas da combinação dos elementos ferro e vanádio, uma vez que esses últimos compartilham o sítio B. Na consecução dos objetivos, acima mencionado, os materiais preparados foram caracterizados por difratometria de raios X, medidas de magnetização e espectroscopia Mössbauer (usando o  $^{57}\text{Fe}$  como sonda nuclear).

Para um melhor entendimento deste trabalho, no capítulo 2 foi feita uma revisão bibliográfica onde são apresentadas as propriedades estruturais, magnéticas e hiperfinas dos ortovanadatos, das ortoferritas e do sistema misto, previamente reportadas na literatura.

O capítulo 3 contém a descrição experimental da síntese, como realizada no Laboratório do Grupo de Materiais Especiais do DFI/UEM, e das caracterizações das amostras.

Os resultados experimentais obtidos são apresentados e discutidos no capítulo 4.

Por fim, no capítulo 5 são apresentadas as conclusões do presente trabalho.

---

# CAPÍTULO 2

---

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Perovskita e Estrutura Perovskita

---

O mineral titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ), mostrado na figura 2.1 (a), foi descoberto nos montes Urais pelo mineralogista Gustav Rose, em 1839, e recebeu o nome perovskita em homenagem ao eminente mineralogista russo Count Lev Aleksevich von Perovski (figura 2.1 (b)). Desde então, o nome perovskita é usado para referir-se a qualquer membro de uma família muito grande de compostos que tenham a fórmula química  $\text{ABC}_3$ , tal que A e B são cátions metálicos de tamanhos diferentes e C são ânions não-metálicos, tipicamente oxigênio ou flúor. Sob as condições de alta pressão do manto terrestre, o composto  $\text{MgSiO}_3$  (piroxena enstatita) é um polimorfo da perovskita e é um material abundante na crosta terrestre [4].

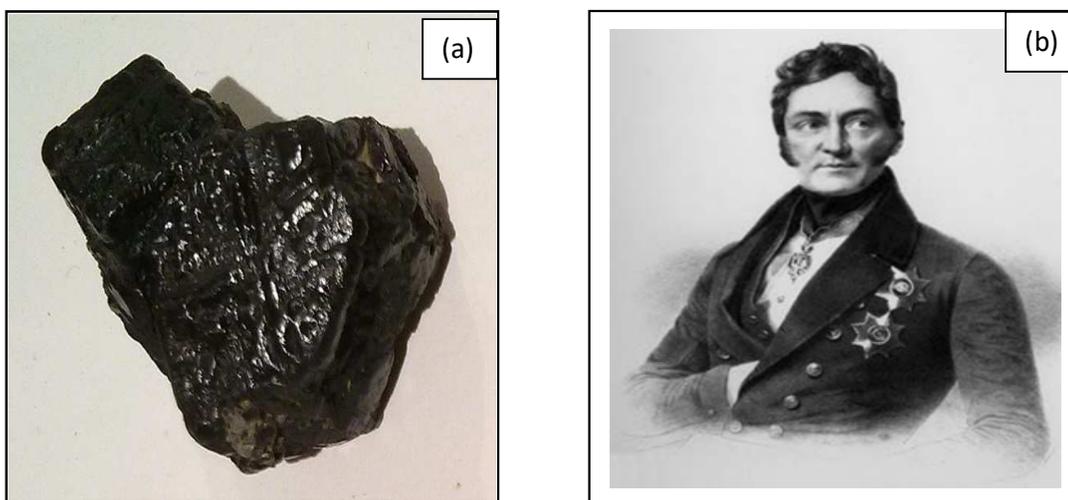


Figura 2.1 – (a) Mineral perovskita ( $\text{CaTiO}_3$ ) [14]; (b) Mineralogista russo Lev Aleksevich von Perovski [15].

Muitos compostos com fórmula química  $ABO_3$  têm estrutura perovskita. Eles representam uma subclasse da família das perovskitas e são chamados de óxidos perovskitas. Na sua estrutura, os cátions do sítio A podem ser formados por uma grande variedade de elementos; eles podem ser monovalentes, bivalentes ou trivalentes. Já os cátions do sítio B podem ser constituídos por um número ainda maior de elementos e podem ser trivalentes ou quadrivalentes [4, 16].

A estrutura cristalográfica ideal da perovskita tem simetria de rede cúbica e pertence ao grupo espacial  $Pm\bar{3}m-O_h^1$ . Acreditava-se que o mineral perovskita tivesse essa organização, com alto grau de simetria. Entretanto, foi observado que tal composto apresenta distorção da fase aristotípica, possuindo simetria ortorrômbica. As distorções da estrutura básica, formando novas simetrias de rede, são denominadas de fases heptotípicas. Geralmente, a estrutura perovskita pode ser encontrada nas fases heptotípicas tetragonal, hexagonal, ortorrômbica, triclínica, monoclínica e romboédrica. A estrutura perovskita idealizada é raramente encontrada em temperatura ambiente porque restrições são colocadas nos comprimentos das ligações sobre A – O e B – O. Em geral, ela é encontrada em mais altas temperaturas que as demais simetrias [17, 18].

Na figura 2.2 é mostrada a estrutura perovskita cúbica. O cátion A, de maior raio iônico, localiza-se no centro do cubo e tem 12 átomos de oxigênio ocupando as posições médias de cada aresta formando sítios dodecaédricos. Os cátions B ocupam os vértices do cubo e são coordenados por 6 átomos de oxigênio formando sítios octaédricos; tais sítios compartilham os átomos de oxigênio e formam o esqueleto da rede tridimensional. Portanto, a perovskita é uma superestrutura com estrutura do tipo  $BO_3$  (pseudo-perovskita) construída pela incorporação dos cátions A entre os octaédros  $BO_6$  [4, 19].

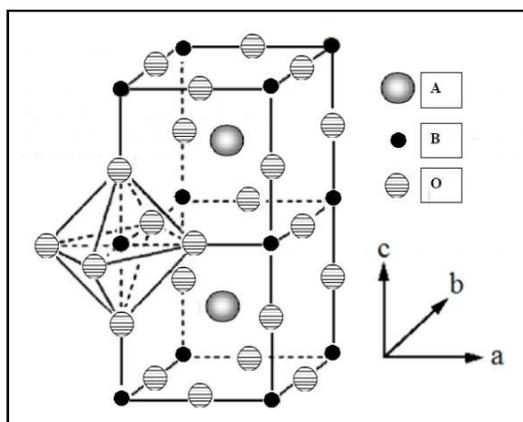


Figura 2.2 – Estrutura perovskita cúbica [20].

Em meados de 1920, Goldschmidt [21] propôs o fator de tolerância “t” para estudar a estabilidade das perovskitas, uma vez que era interessante encontrar as regularidades que governam as formações de tais compostos [22]. Na fase aristotípica, os raios iônicos dos cátions A tocam os dos ânions O e formam empilhamentos cúbicos ABOABO com camadas AO<sub>3</sub> bem ajustadas; os cátions B estão contidos nos interstícios octaédricos. O fator de tolerância foi definido como:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)},$$

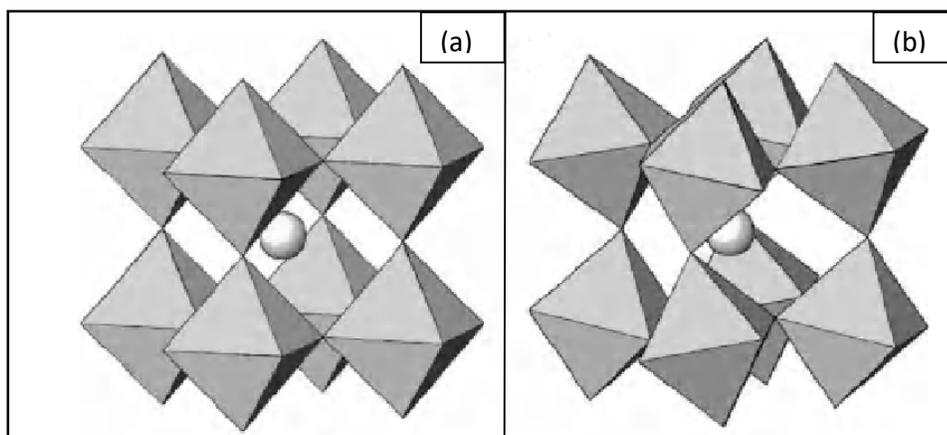
no qual  $r_A$ ,  $r_B$  e  $r_O$  representam os raios iônicos dos cátions A, B e do ânion oxigênio, respectivamente. No caso de  $t = 1$ , o empacotamento é regular e representa a estrutura aristotípica. Para  $t < 1$ , a estrutura perovskita é, geralmente, ortorrômbica e o tamanho da célula unitária é governado pelo íon do sítio B, pois os íons do sítio A têm mais espaço para vibrar. Quando  $t > 1$ , o sistema assume organização hexagonal [23]. Assim, o fator “t” é um parâmetro geométrico que ajuda a definir em qual tipo de estrutura, básica ou derivada, o composto pode ser encontrado. Além disso, ele também pode ser utilizado na orientação da análise vibracional.

O fator de tolerância é uma condição necessária, mas não é suficiente para prever a formação da estrutura perovskita. O fator octaédrico, definido como a razão entre o raio iônico do cátion B e o raio iônico do ânion ( $r_B/r_O$ ), é outro requisito que deve ser considerado, pois o octaedro BO<sub>6</sub> é a unidade básica da perovskita. Esse fator assume valores dentro de um intervalo limitado e está relacionado à estabilidade do arranjo. Usando esses dois parâmetros, constata-se que as previsões sobre as formações das perovskitas são mais confiáveis [22].

A estrutura perovskita cúbica é simples e possui muitos graus de liberdade. Isso leva a diferentes distorções de estrutura. A natureza desses desvios é devida às características das configurações nucleares e eletrônicas [23]. O primeiro tipo de alteração surge quando os cátions B são deslocados para longe do centro do octaedro. Isso ocorre porque existe incompatibilidade entre os tamanhos dos íons e os sítios ocupados por eles [3]. O segundo tipo é causado pelo efeito Jahn-Teller. Nesse caso, os octaedros BO<sub>6</sub> podem se distorcer e originar octaedros alongados ou achatados. Tais alterações geradas ocorrem devido às interações entre os elétrons, que estão nos orbitais, dos cátions B com os elétrons dos

ânions circundantes [3, 23].

Além das deformações mencionadas, os octaedros  $\text{BO}_6$  podem sofrer rotações cooperativas ao longo dos seus eixos e assim originarem diferentes superestruturas. Por exemplo, partindo da simetria cúbica, mostrado na figura 2.3 (a), rotações em relação ao eixo  $[110]$  originam compostos com simetria ortorrômbica  $Pbnm$  (figura 2.3 (b)). Ademais, existe forte dependência da simetria estrutural com a temperatura. Por exemplo, em baixas temperaturas numerosas modificações ocorrem na fase aristotípica e geram estruturas derivadas com menores simetrias [23].



**Figura 2.3** – Transformação da estrutura perovskita cúbica (a) em ortorrômbica (b) pela inclinação dos octaedros  $\text{BO}_6$  [23].

Os deslocamentos dos cátions e as distorções octaedrais são sensíveis à temperatura e pressão. A figura 2.4 exemplifica essa situação. O diagrama de fase para o titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ), em temperaturas e pressões moderadas, ilustra as mudanças de simetrias encontradas. Na temperatura de 300 K e pressão de 0,000101 GPa, o  $\text{BaTiO}_3$  existe na forma tetragonal. Quando a pressão aplicada alcança aproximadamente 2 GPa, ambas as formas (cúbica e tetragonal) coexistem. Um ligeiro aumento na pressão e temperatura vai favorecer a forma cúbica, que então existirá sozinha [3].

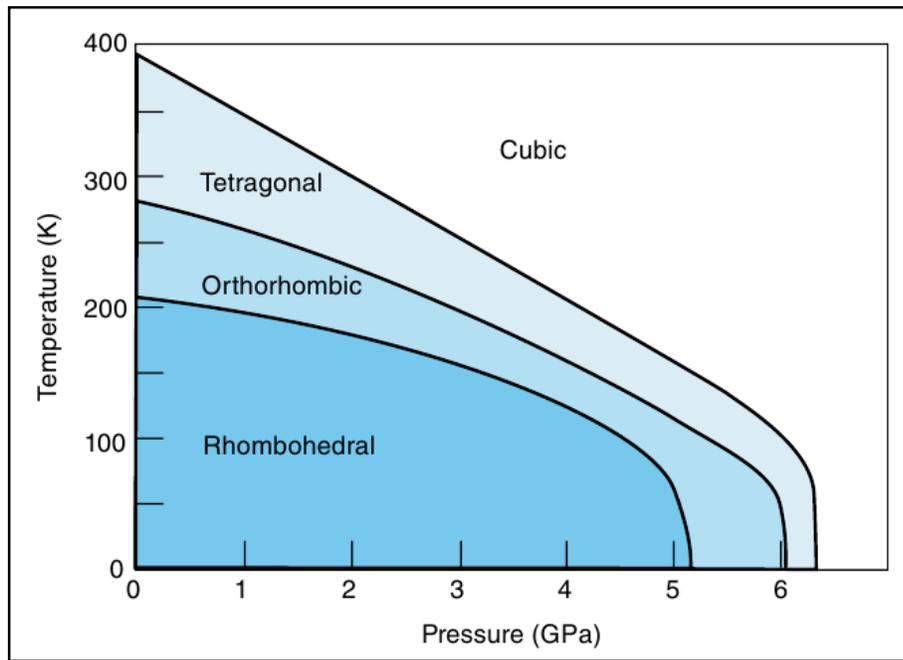


Figura 2.4 – Diagrama de fase temperatura-pressão para o BaTiO<sub>3</sub> [3].

Muitos óxidos ternários com as composições  $A^{1+}B^{5+}O_3$ ,  $A^{2+}B^{4+}O_3$ ,  $A^{3+}B^{3+}O_3$ ,  $A^{4+}B^{2+}O_3$  e uma abundância de compostos com fórmulas mais complexas, são cristalizados em estrutura perovskita [11]. A figura 2.5 apresenta uma classificação dos compostos do tipo  $A^{3+}B^{3+}O_3$ , de acordo com os raios iônicos dos cátions A e B. Todos os compostos que estão localizados na porção superior esquerda formam estrutura do tipo perovskita. Se os raios iônicos dos cátions A e B forem pequenos, formam-se estruturas do tipo ilmenita. Quando os raios iônicos de ambos os cátions A e B são grandes, desenvolvem-se fases com estruturas do tipo La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [16].

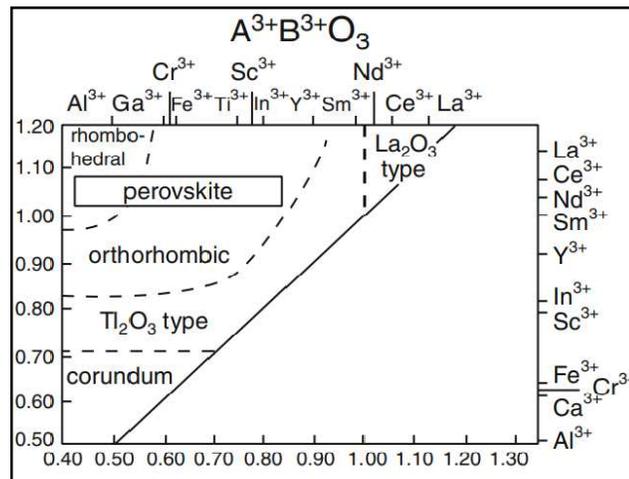


Figura 2.5 – Distorções observadas na estrutura perovskita devido ao efeito do tamanho dos raios iônicos dos cátions A e B [24].

A estrutura perovskita é conhecida pela versatilidade com que os elementos da tabela periódica podem ocupar os sítios dodecaédricos e octaédricos. Cerca de 90% dos elementos metálicos da tabela periódica são conhecidos por serem estáveis nas estruturas do tipo óxido perovskita. O cátion B deve ter flexibilidade para tolerar os efeitos das distorções octaédricas, sendo assim os metais de transição são os candidatos para preencher a posição do cátion B por causa da sua multivalência e especial configuração eletrônica 3d e 4d [23].

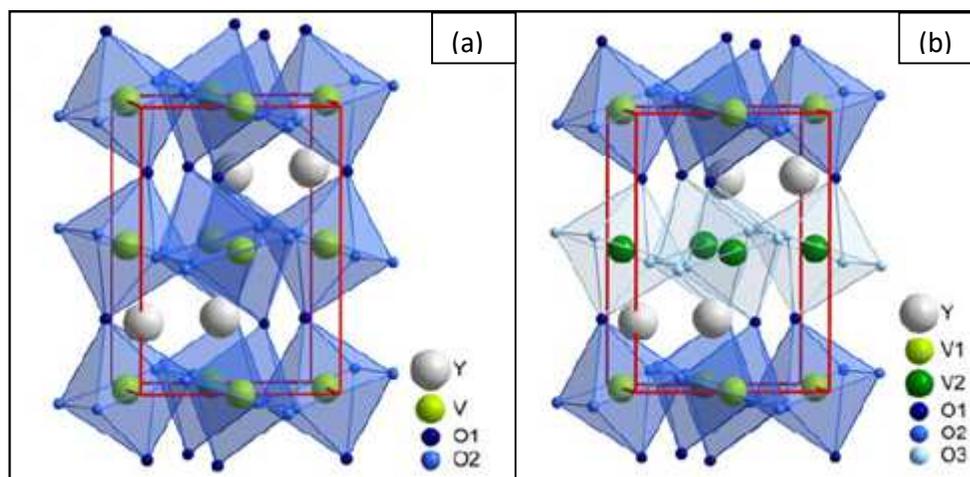
Desse modo, vários materiais com estrutura perovskita podem ser sintetizados. Quando o sítio B é ocupado pelo elemento vanádio ou pelo ferro, o material é chamado de ortovanadato (representado pela fórmula  $TRVO_3$ , onde TR = terra rara ou ítrio) e de ortoferrita ( $TRFeO_3$ ), respectivamente. Essas duas subfamílias das perovskitas e as manganitas ( $TRMnO_3$ ) são muito estudadas devido às suas propriedades estruturais e magnéticas. No caso do elemento ítrio preencher o sítio A, os materiais são chamados de ortovanadato de ítrio ( $YVO_3$ ) e ortoferrita de ítrio ( $YFeO_3$ ).

O ortovanadato de ítrio e a ortoferrita de ítrio terão destaque na presente dissertação, pois o objetivo deste trabalho é estudar o sistema misto monofásico no qual o ferro e o vanádio compartilham o sítio B.

## 2.2 Ortovanadato de Ítrio

---

A estrutura cristalina do ortovanadato de ítrio ( $YVO_3$ ) foi estudada por difração de raios X de alta resolução de luz síncrotron assim como por difração de nêutrons por dois grupos diferentes de pesquisadores, a saber, Blake et al. [25] e Reehuis et al. [26]. Em temperatura ambiente, o ortovanadato de ítrio cristaliza-se em estrutura do tipo ortorrômbica com grupo espacial  $Pbnm$ , mostrado na figura 2.6 – (a). O sistema sofre transição de fase de segunda ordem próxima à temperatura de  $T_3 = 200$  K, passando da estrutura ortorrômbica para a fase monoclinica (intermediária) com grupo espacial  $P2_1/b$ , exposto na figura 2.6 – (b). Nas temperaturas abaixo de  $T_1 = 77$  K, o composto passa por uma transição de fase de primeira ordem e volta para fase ortorrômbica [25, 26].



**Figura 2.6** – Estrutura cristalina do  $\text{YVO}_3$ . (a) Fase ortorrômbica com grupo espacial  $Pbnm$  em  $T_3 > 200 \text{ K}$  e  $T_1 < 77 \text{ K}$ . (b) Fase monoclinica (intermediária,  $77 \text{ K} < T_2 < 200 \text{ K}$ ) com grupo espacial  $P2_1/b$ , na qual o vanádio possui dois sítios distintos [27].

Em ambos os grupos, mencionados acima, amostras de  $\text{YVO}_3$  foram preparadas por redução química do pó  $\text{YVO}_4$ . O composto  $\text{YVO}_4$  foi produzido por reação de estado sólido em alta temperatura a partir das misturas estequiométricas dos precursores  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Então, o  $\text{YVO}_4$  foi tratado termicamente em atmosfera de hidrogênio em fluxo na temperatura de  $1.000^\circ\text{C}$ . Em seguida, o botão monocristalino de aproximadamente 6 mm de diâmetro e 60-70 mm de comprimento foi crescido pelo método de fusão de zona flutuante [25]. Blake et al. [25] e Reehuis et al. [26] caracterizaram os monocristais de  $\text{YVO}_3$  pelas técnicas já mencionadas e refinamento Rietveld foi realizado usando o programa *FullProf*. Os parâmetros de rede e os grupos espaciais do  $\text{YVO}_3$  estão listados na tabela 2.1 para várias temperaturas.

**Tabela 2.1** – Parâmetros de rede para o  $\text{YVO}_3$  [27].

Temp.	Space group	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$\beta^\circ$
5 K	$Pbnm$	5.28551(6)	5.59264(5)	7.55615(7)	90
65 K	$Pbnm$	5.28164(3)	5.58868(3)	7.55030(4)	90
80 K	$P2_1/b$	5.27243(3)	5.62058(3)	7.53254(4)	89.977(3)
85 K	$Pbnm$	5.28547(7)	5.62399(7)	7.53979(11)	90
85 K	$P2_1/b$	5.27650(5)	5.62401(5)	7.53980(7)	89.980
100 K	$P2_1/b$	5.27272(3)	5.61940(3)	7.53499(4)	89.979(3)
140 K	$P2_1/b$	5.27393(3)	5.61602(3)	7.54235(4)	89.973(3)
180 K	$P2_1/b$	5.27474(4)	5.61126(3)	7.55316(4)	89.978(3)
230 K	$Pbnm$	5.27953(8)	5.61072(8)	7.57214(13)	90
240 K	$Pbnm$	5.27574(3)	5.60679(3)	7.56714(4)	90
295 K	$Pbnm$	5.27722(3)	5.60453(3)	7.57294(4)	90
295 K	$Pbnm$	5.27839(3)	5.60608(3)	7.57421(4)	90

Estudos da evolução da estrutura cristalina de ortovanadatos de ítrio foram realizados por Martinez-Lope et al. [18]. A produção das amostras policristalinas realizou-se a partir de precursores de citratos obtidos por processos químicos. Assim, óxidos do tipo  $YVO_4$ , resultantes de tal processo, foram tratados termicamente a  $1.160^\circ\text{C}$  por 12 horas em atmosfera redutora  $H_2/N_2$  (15/85%). Para a caracterização estrutural do material utilizou-se difratometria de raios X (Cu  $K\alpha$ ,  $\gamma = 1.5418 \text{ \AA}$ ). A figura 2.7 mostra o difratograma para o composto  $YVO_3$ . A tabela 2.2 apresenta os parâmetros estruturais obtidos depois de realizado o refinamento Rietveld, empregando o software *FullProf*. Os resultados estão em concordância com os reportados por Blake et al. [25] e Reehuis et al. [26].

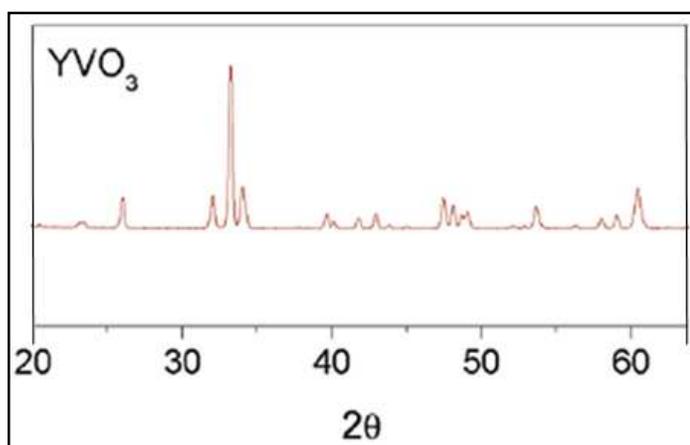


Figura 2.7 – Difratograma da amostra  $YVO_3$  em temperatura ambiente [18].

Tabela 2.2– Parâmetros estruturais do  $YVO_3$  obtidos por difração de raios X [18].

Y	
x	0.9808(3)
y	0.0682(3)
$B(\text{\AA}^2)$	0.42(3)
O1	
x	0.1109(4)
y	0.4605(4)
$B(\text{\AA}^2)$	0.59(4)
O2	
x	0.6912(3)
y	0.3035(3)
z	0.05618(17)
$B(\text{\AA}^2)$	0.59(3)
$\chi^2$	1.16

O comportamento orbital e magnético do ortovanadato de ítrio foi objeto de muita atenção. Esse composto sofre transição de fase estrutural acompanhada pelo ordenamento dos orbitais d com a diminuição da temperatura. O termo ordenamento orbital indica o surgimento da quebra de simetria no qual os orbitais ocupados localizados formam um padrão regular [28].

Os estudos realizados por Blake et al. [25] mostraram a existência de dois tipos de ordenamentos orbitais. A transição estrutural da fase ortorrômbica para a fase monoclínica ocorre concomitantemente com o ordenamento orbital. Assim, abaixo da temperatura de 200 K, o ordenamento orbital é do tipo G, pois os orbitais  $d_{zx}$  e  $d_{yz}$  estão ocupados alternadamente ao longo das três direções ortogonais (figura 2.8 – (a)). Abaixo da temperatura  $T_1 = 77$  K, na qual as distorções dos octaedros mudam devido ao efeito Jahn-Teller coletivo, o padrão do ordenamento orbital transforma-se no tipo C e, os orbitais  $d_{zx}$  e  $d_{yz}$  estão ocupados alternadamente no plano ab enquanto que orbitais semelhantes ( $d_{zx}$  ou  $d_{yz}$ ) estão preenchidos ao longo da direção c (figura 2.8 – (b)) [29].

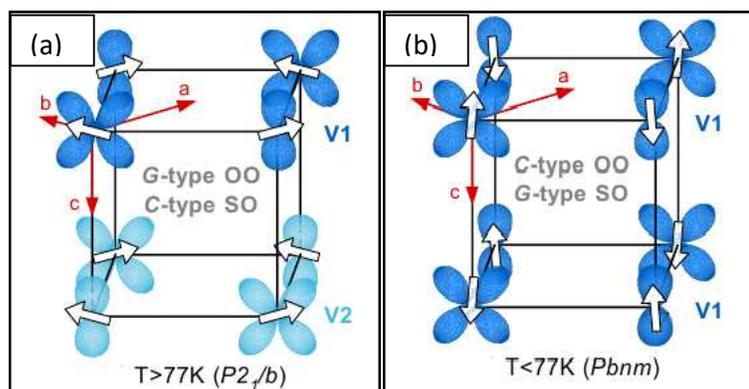
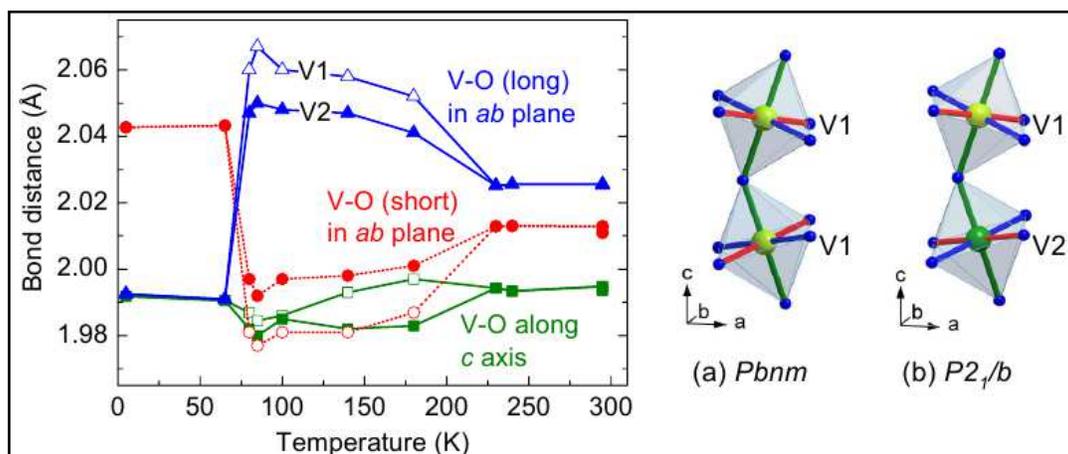


Figura 2.8 – Ordenamento orbital e magnético do composto YVO<sub>3</sub>. (a) Fase monoclínica; (b) Fase ortorrômbica, em baixa temperatura [27].

Os diferentes padrões de ordenamentos orbitais, mencionados acima, foram propostos com base nos desiguais comprimentos de ligação entre V – O dentro do octaedro VO<sub>6</sub> (figura 2.9) e determinados em detalhes pela combinação das análises de difração de raios X de alta resolução de luz síncrotron e difração de nêutrons [25,26]. Foi mostrado que acima da temperatura de 200 K existem três diferentes distâncias de ligações entre V – O, enquanto que abaixo dessa temperatura (fase monoclínica intermediária) têm-se distorções geradas pelo efeito Jahn-Teller e, dessa forma, existem 6 distâncias diferentes, três em cada octaedro V(1)O<sub>6</sub> e V(2)O<sub>6</sub> empilhadas alternadamente ao longo do eixo c, conforme

mostrado na figura 2.9 [25].



**Figura 2.9** – Dependência da temperatura dos comprimentos das três ligações entre V – O dentro do octaedro  $VO_6$  no  $YVO_3$ . No lado direito, as ligações correspondentes (em vermelho, verde e azul) dentro do octaedro em (a) baixas e altas temperaturas para a fase ortorrômbica ( $Pbnm$ ) e (b) para a fase monoclínica ( $P2_1/b$ ). Na fase monoclínica, os símbolos abertos e preenchidos denotam os comprimentos das ligações do  $V(1)O_6$  e  $V(2)O_6$ , respectivamente [27].

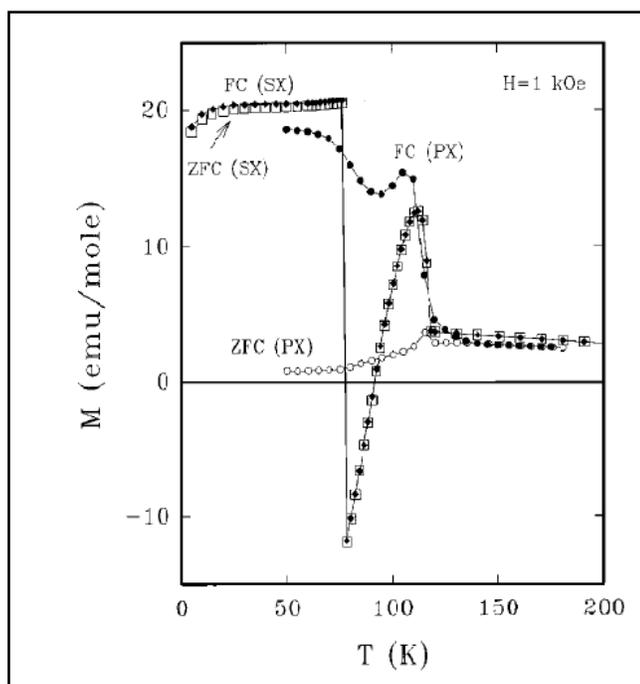
O íon de vanádio trivalente ( $V^{3+}$ ), no composto  $YVO_3$ , possui a configuração eletrônica  $3d^2$ , para a qual se espera que dois elétrons 3d ocupem cada sítio do vanádio [30]. Os dois elétrons de valência dos íons  $V^{3+}$ , nos vanadatos, ocupam os orbitais  $t_{2g}$  ( $xy$ ,  $yz$  e  $xz$ ). Devido à alta degenerescência e ao fraco acoplamento Jahn-Teller dos estados  $t_{2g}$ , esse sistema sofre transição de ordenamento orbital e magnético na mesma faixa de temperatura. A orientação relativa dos orbitais em cátions vizinhos determina as interações de supertroca entre os elétrons d desemparelhados que, por sua vez, estabelecem os padrões de ordenamento magnético. Assim, os graus de liberdade orbital e magnético estão intimamente entrelaçados [26].

O  $YVO_3$  apresenta duas transições magnéticas: (i) a primeira delas, ocorre na temperatura abaixo da temperatura de Néel,  $T_2 = 116$  K. Nesse caso, o ordenamento dos spins é do tipo C e o material possui configuração antiferromagnética inclinada, no qual o momento ferromagnético líquido surge devido à pequena inclinação dos momentos no plano  $ab$  [30]. (ii) A segunda transição acontece com a diminuição da temperatura. Assim, foi identificada uma mudança no ordenamento magnético do tipo C para o tipo G na temperatura  $T_1 = 77$  K [31].

O comportamento magnético do  $YVO_3$  é intrigante. O fenômeno da magnetização reversa (M.R.), surpreendentemente, foi observado em alguns ortovanadatos. Se a temperatura da magnetização de duas sub-redes acopladas antiferromagneticamente é

diferente, a magnetização reversa pode ser observada. Em geral, a M.R. ocorre quando o momento magnético resultante da rede assume direção contrária ao campo magnético aplicado, no qual resulta uma magnetização espontânea negativa em certa faixa de temperatura. A temperatura em que a magnetização total é nula, ponto em que a curva de magnetização cruza o eixo zero, é chamada de temperatura de compensação ( $T_0$ ) [8].

Ren et al.[8] realizaram importantes estudos de magnetização em ortovanadatos de ítrio. Amostras de  $YVO_4$  foram preparadas por reação de estado sólido em alta temperatura a partir da mistura apropriada dos óxidos precursores  $Y_2O_3$  e  $V_2O_5$ . Em seguida, obteve-se o material policristalino  $YVO_3$  por redução em fluxo de hidrogênio a  $1.000^\circ C$ . Então, os monocristais foram crescidos pelo método de fusão de zona flutuante. A figura 9 mostra a magnetização em função da temperatura para ambas as amostras, policristalina (PX) e monocristalina (SX). Nas medidas de magnetização do tipo ZFC, a amostra é resfriada a uma determinada temperatura com campo magnético nulo. Em seguida, um campo magnético adequado é aplicado e inicia-se a medida da magnetização em função da temperatura enquanto aumenta-se a temperatura em pequenos intervalos. Assim que o sistema chega à determinada temperatura, começa a etapa FC da medida, no qual o sistema é novamente resfriado até a temperatura inicial e, nesse meio tempo, realiza-se a magnetização [8].



**Figura 2.10** – Curvas  $M \times T$  das amostras policristalinas e monocristalinas de  $YVO_3$  com aplicação de campo magnético de  $1kOe$  [8].

Na figura 2.10, os círculos preenchidos com a cor preta e os círculos vazios representam as amostras policristalinas depois de realizadas medidas de FC e de ZFC, respectivamente. Já os “diamantes” e os quadrados simbolizam as amostras monocristalinas para as medidas de FC e de ZFC, nessa ordem. Os dados para os monocristais de  $\text{YVO}_3$  foram obtidos pela média da medida da magnetização ao longo dos três eixos. De acordo com a figura 2.10, as magnetizações FC e ZFC das amostras possuem comportamentos diferentes. A magnetização FC da amostra policristalina não apresenta diamagnetismo, mas um mínimo abaixo da temperatura de Néel. Enquanto que para a amostra monocristalina, a magnetização FC aumenta rapidamente abaixo de  $T_N$  e, em seguida, decresce monotonamente depois de atingir um máximo, cruzando o eixo com magnetização nula ( $T_0$ ) na temperatura 95 K e, então, se torna negativa. Diminuindo ainda mais a temperatura, a magnetização, abruptamente, assume valores positivos em  $T_1 = 77$  K. O mesmo comportamento foi constatado para as medidas ZFC, nas amostras monocristalinas [8].

O autor explica que a razão para a diferença entre as medidas de FC e ZFC nas amostras policristalinas deve-se ao fato de que na medida do tipo FC as partículas estão livres e, assim, os momentos se orientam preferencialmente na direção do campo magnético aplicado, enquanto que no tipo ZFC as partículas estão magneticamente “congeladas” (abaixo de  $T_N$ ) com a rede dos momentos aleatoriamente distribuída. A ausência de magnetização negativa entre 77 K e 95 K, nessas amostras, ocorre porque este é um estado metaestável com os momentos magnéticos apontando na direção contrária ao campo aplicado. No caso dos monocristais, a rede dos momentos se alinha ao longo da direção do campo magnético nas medidas FC. No caso da medida de ZFC, os momentos se alinham positivamente ou negativamente ao longo do eixo a [8].

Ren e colaboradores fizeram medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado a fim de entender a magnetização reversa que foi observada. Concluíram que esse fenômeno não se deve ao diamagnetismo convencional porque a susceptibilidade magnética é sempre positiva. Os autores ainda reportaram à existência de um efeito memória da magnetização. Assim, a rede dos momentos sempre muda de valores positivos para valores negativos, e vice-versa, passando através de  $T_1$  e  $T_0$  com a aplicação de um campo magnético discreto [8].

Tung et al. [7] reportaram estudos realizados para investigar, sistematicamente, a incomum magnetização reversa observada em vários ortovanadatos. Amostras de  $\text{TRVO}_4$  (TR = terra rara ou ítrio) foram preparadas pela mistura em quantidades estequiométricas dos

óxidos  $R_2O_3$  e  $V_2O_5$  seguido por tratamento térmico na temperatura de  $1.000^\circ\text{C}$  por 48 horas. O produto desse processo sofreu tratamento térmico em atmosfera redutora, com fluxo de hidrogênio, na temperatura de  $1.000^\circ\text{C}$  por 24 horas para criar a fase policristalina de  $RVO_3$ . Então, monocristais de  $RVO_3$  foram crescidos através da técnica de zona flutuante. Medidas de magnetização em função da temperatura foram feitas em diferentes eixos cristalográficos com valores distintos para o campo magnético aplicado. A figura 2.11 mostra os resultados das análises para o ortovanadato de ítrio. Conforme as investigações precedentes tinham indicado, observaram-se duas temperaturas para a magnetização reversa em um campo modesto (menor do que 1 kOe) dirigida ao longo do eixo a e elas são, praticamente, independentes do campo magnético aplicado [7].

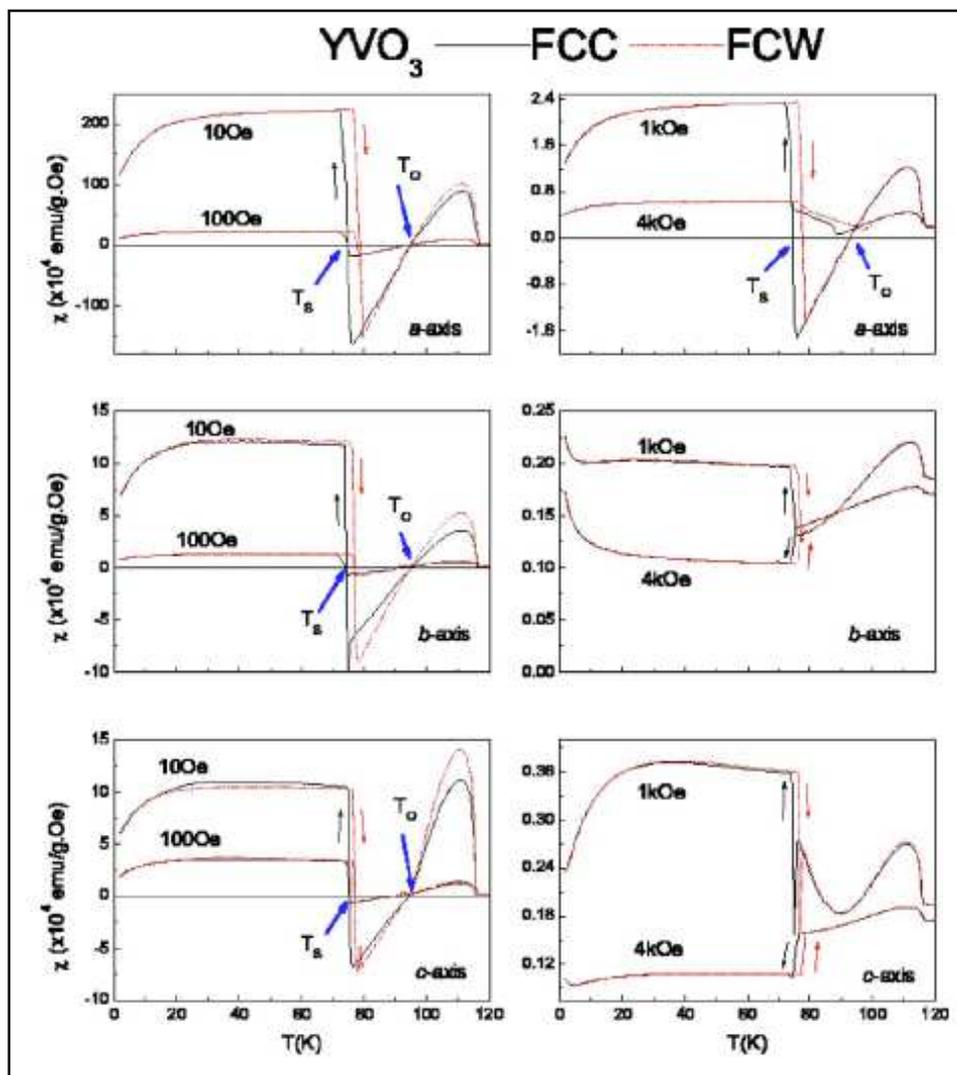


Figura 2.11 – Medidas de ZFC e FC para o cristal de  $YVO_3$  tomadas ao longo dos eixos principais [7].

Para as medidas com campo magnético de 1 kOe aplicado na direção do eixo a, parte superior direita da figura 2.11, os resultados estão em concordância aos encontrados na literatura. Entretanto, as medidas realizadas com campos magnéticos de baixas intensidades (por exemplo, 100 Oe ou 10 Oe) revelaram que a magnetização reversa também pode ser observada ao longo dos eixos b e c. Um estudo de magnetização em função do campo aplicado (figura 2.12) foi realizado na temperatura de 1,8 K a fim de melhor entender esse fenômeno [7].

Reehuis et al. [26] mostraram que abaixo da temperatura de  $T_1 = 77$  K, o  $YVO_3$  tem um ordenamento antiferromagnético do tipo G colinear e acima de  $T_1$  os momentos estão inclinados formando um ângulo de  $16,5^\circ$  fora do plano ab. Assim, Tung et al. [7] concluíram que a magnetização remanente e a coercividade observadas na medida em 1,8 K (figura 2.12) não são originadas a partir do fraco ferromagnetismo gerado pela inclinação dos spins. Além disso, a magnetização reversa que existe ao longo do eixo b e c para pequenas intensidades de campos magnéticos diminui a possibilidade de que o mecanismo de spins inclinados sejam os responsáveis pelo fenômeno da M.R. [7].

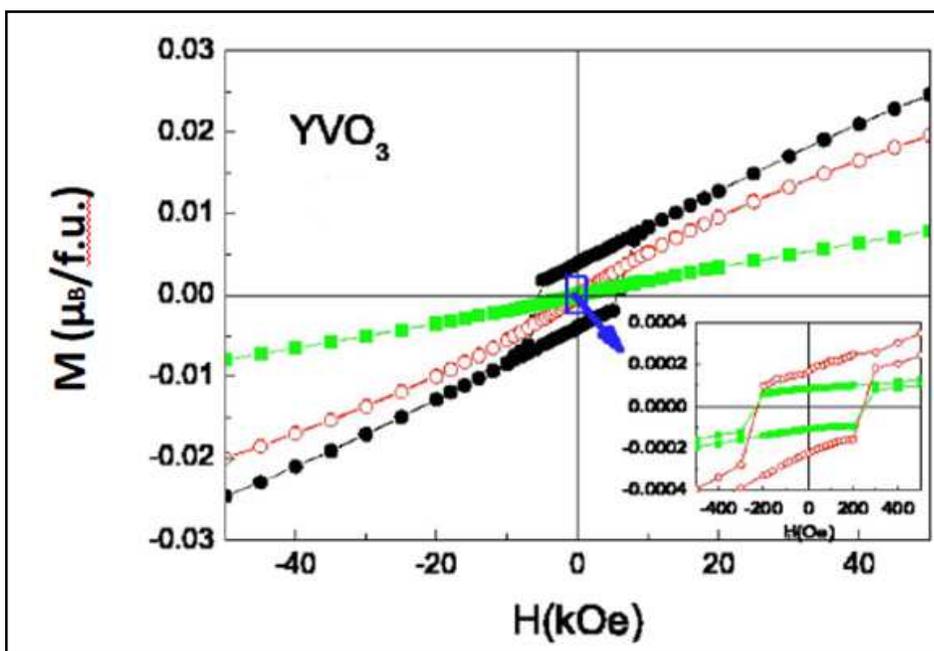


Figura 2.12 – Magnetização em função do campo magnético para o  $YVO_3$  à 1,8 K. O *insert* mostra a região em torno da origem, ampliada para o ciclo de histerese [7].

Assim, Tung e colaboradores afirmaram que para explicar a magnetização reversa deve-se reconsiderar a curva de histerese aberta, no qual os dados tinham sido assumidos como sendo os resultados de um antiferromagnetismo inclinado homogêneo. Então, os

autores propuseram que a curva de histerese aberta pode surgir devido à inhomogeneidade do sistema e, dessa forma, gerar spins em campos aleatórios que coexistem com spins em uma rede antiferromagnética “infinita”. Logo, os spins em campos aleatórios dão origem a coercividade e a magnetização remanente, como observado no *insert* da figura 2.12 [7]. Quanto à origem dos spins em campos aleatórios, o autor justifica que defeitos no setor orbital (orbitais defeituosos) nos ortovanadatos podem originar os campos aleatórios e cita o estudo realizado por Massa et al. [32] para sugerir que orbitais defeituosos no  $\text{YVO}_3$  estão conectados com a inhomogeneidade da rede.

Baseado no modelo da inhomogeneidade da rede com spins em campos aleatórios, o composto  $\text{YVO}_3$  pode ser visto como sendo formado por spins em um fraco campo local (sub-rede A) incorporados na matriz principal com spins fortemente acoplados antiferromagneticamente (sub-rede B) e, assim, não se descarta a possibilidade da existência de uma longa faixa, onde uma estrutura antiferromagnética inclinada está presente na sub-rede B [7].

Saha et al. [33], impulsionados pelo interesse em entender o fenômeno da magnetização reversa no sistema  $\text{YVO}_3$ , analisaram o composto por meio da técnica de difração de raios X de alta resolução de luz síncrotron, bem como por medidas de magnetização DC (campo magnético estático) e susceptibilidade magnética AC (campo magnético alternado) usando um magnetômetro SQUID (dispositivo supercondutor de interferência quântica). As amostras policristalinas foram preparadas de duas formas diferentes: (i) o composto  $\text{YVO}_4$  foi obtido através da técnica de reação de estado sólido convencional, onde os óxidos  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$  foram misturados na proporção adequada e submetidos a tratamento térmico em atmosfera livre nas temperaturas de  $1.000^\circ\text{C}$  e  $1.200^\circ\text{C}$  com duração de 12 horas. Então, o  $\text{YVO}_3$  foi sintetizado mediante o tratamento térmico na temperatura de  $1.400^\circ\text{C}$  por 24 horas em atmosfera redutora sob  $\text{H}_2$  puro (99,995%). (ii) No segundo método, os óxidos  $\text{V}_2\text{O}_3$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , misturados na correta estequiometria, foram encapsulados em cápsulas de nitreto de boro e, então, os mesmos foram submetidos a uma pressão de 4,5 GPa a uma temperatura de  $1.000^\circ\text{C}$  [33].

Os resultados encontrados, após o refinamento Rietveld, mostraram que o ordenamento orbital do tipo C ( $Pnma$ ) coexiste com o ordenamento orbital do tipo G ( $P112_1/a$ ) e sugerem que o afloramento da fase ortorrômbica com ordenamento orbital do tipo C, na temperatura de Néel, é desencadeado pelo ordenamento magnético [33].

A figura 2.13 mostra a evolução das frações das fases (ortorrômbica e monoclinica)

em função da temperatura. Conforme observado, a coexistência entre o ordenamento orbital do tipo G (referente à fase monoclinica) e o ordenamento orbital do tipo C (associado à estrutura ortorrômbica) persiste na faixa de temperatura  $77\text{ K} < T < 118\text{ K}$ . Abaixo de  $77\text{ K}$ , existe somente a fase ortorrômbica ( $Pnma$ ) com ordenamento orbital do tipo C [33].

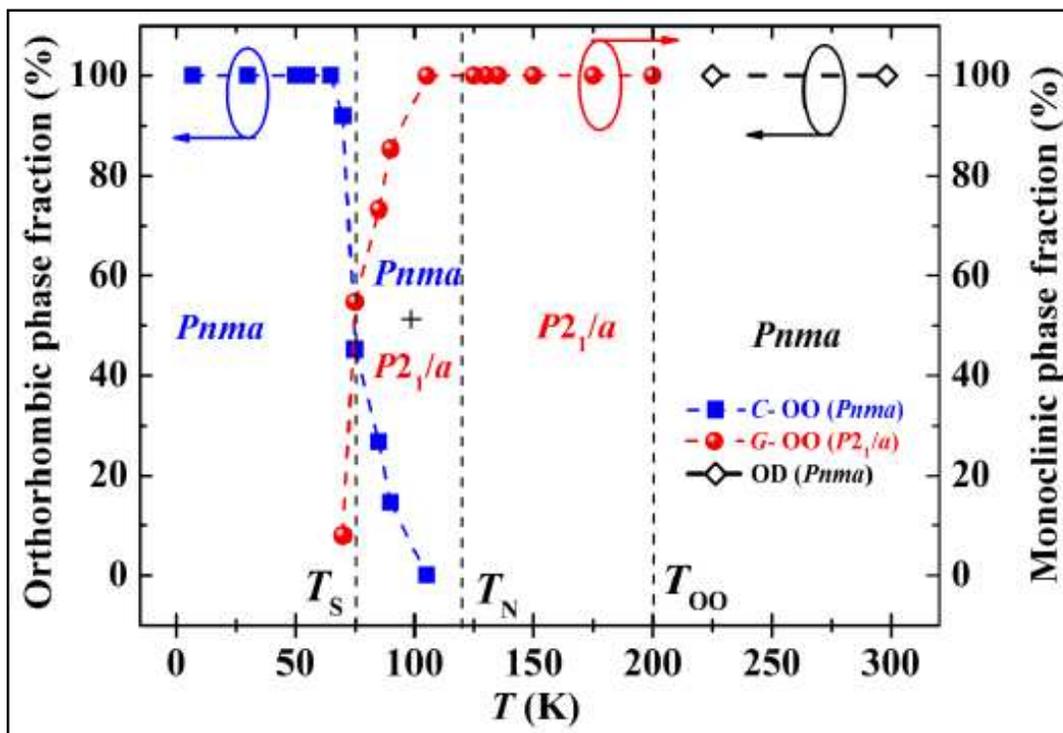


Figura 2.13 – Variação da fração de fases da estrutura ortorrômbica e monoclinica para amostra policristalina de  $\text{YVO}_3$  em função da temperatura [33].

As medidas de magnetização do tipo AC e DC para as amostras policristalinas de  $\text{YVO}_3$  estão expostas na figura 2.14.

Baseado nas informações da figura 2.14, o autor afirma que o início da coexistência de fases ocorre concomitante com a temperatura de Néel e o desaparecimento da coexistência coincide com o comportamento anômalo da magnetização em  $T_S$ . Interessantemente, é reportado na literatura que o fenômeno da magnetização reversa induzida pela temperatura na presença de um campo magnético ( $H = 1\text{ kOe}$ ) aplicado ao longo do eixo cristalográfico  $a$  ocorre nessa faixa de temperatura [33].

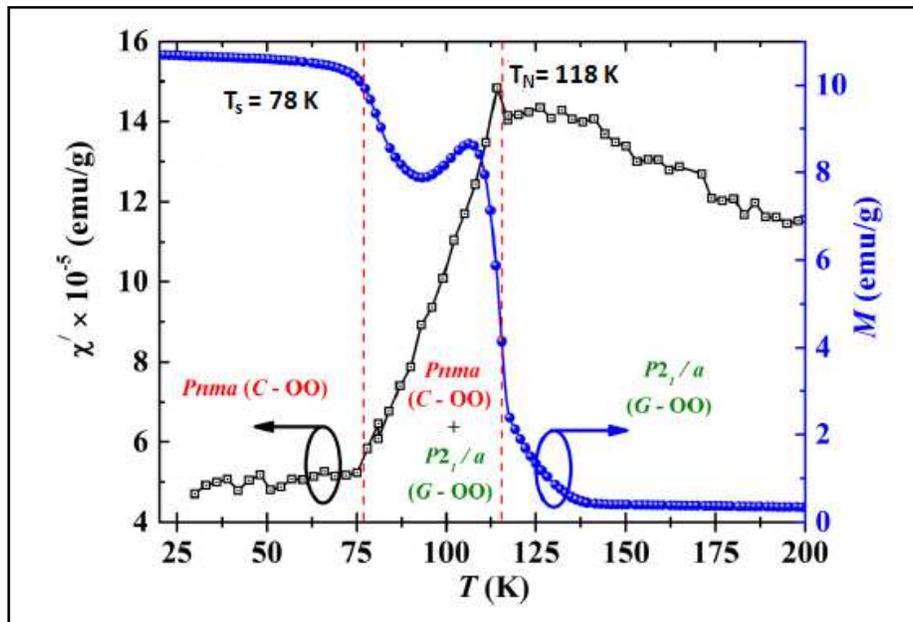


Figura 2.14 – Magnetização DC medida com aplicação de campo magnético de 100 Oe (em azul, à direita) e a parte real da susceptibilidade magnética AC (em preto, à esquerda) [adaptado de 33].

Saha et al. [33] também observaram magnetização reversa em amostras policristalinas com grãos orientados sob um campo magnético, conforme mostrado na figura 2.15 [33].

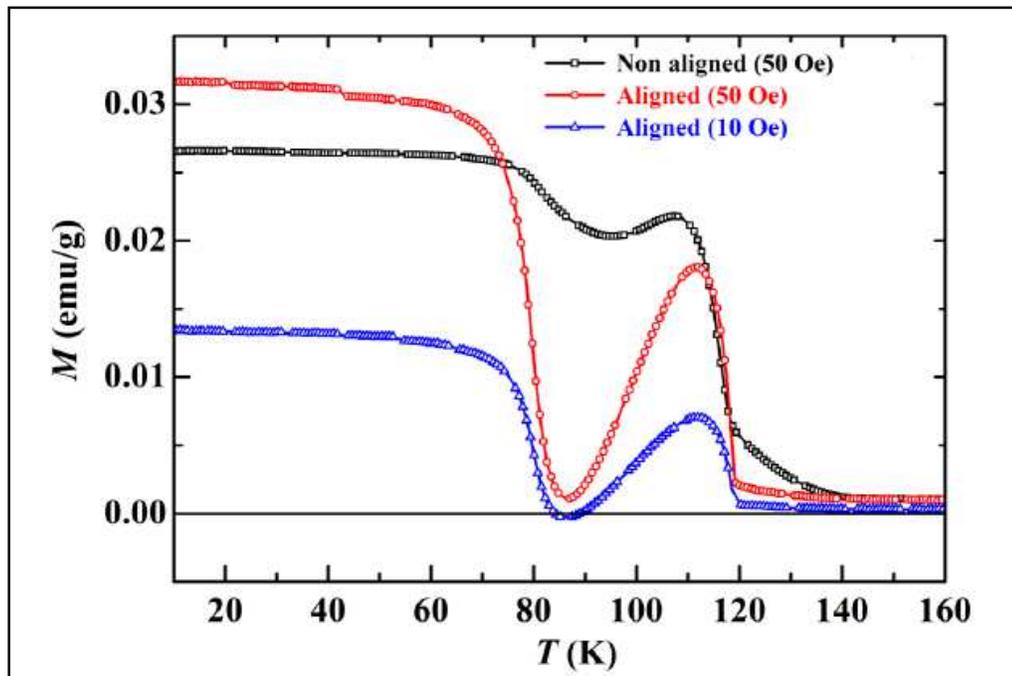


Figura 2.15 – Magnetização DC field-cooled em função da temperatura para amostras de  $\text{YVO}_3$  policristalinas com diferentes valores para os campos magnéticos aplicados antes e depois do alinhamento dos grãos sob um campo magnético de 10 kOe [33].

De acordo com a predição de Néel [34], em alguns sistemas ferrimagnéticos a dependência da temperatura de cada sub-rede pode variar independentemente e, assim, originar o fenômeno da magnetização reversa. Sabendo que os íons de vanádio no  $\text{YVO}_3$  possuem somente um estado de oxidação ( $\text{V}^{+3}$ ), Saha et al. [33] afirmaram que não é possível explicar a M.R. observada no  $\text{YVO}_3$  baseando-se no modelo das duas sub-redes desenvolvido por Néel. Assim, os pesquisadores sugeriram que a evolução da temperatura de magnetização associada com as duas fases coexistindo na região ( $77 \text{ K} < T < 118 \text{ K}$ ) varia independentemente, o que pode explicar a M.R. no  $\text{YVO}_3$  [33].

A figura 2.16 mostra a variação dos parâmetros de rede e do volume da célula unitária em função da temperatura [33].

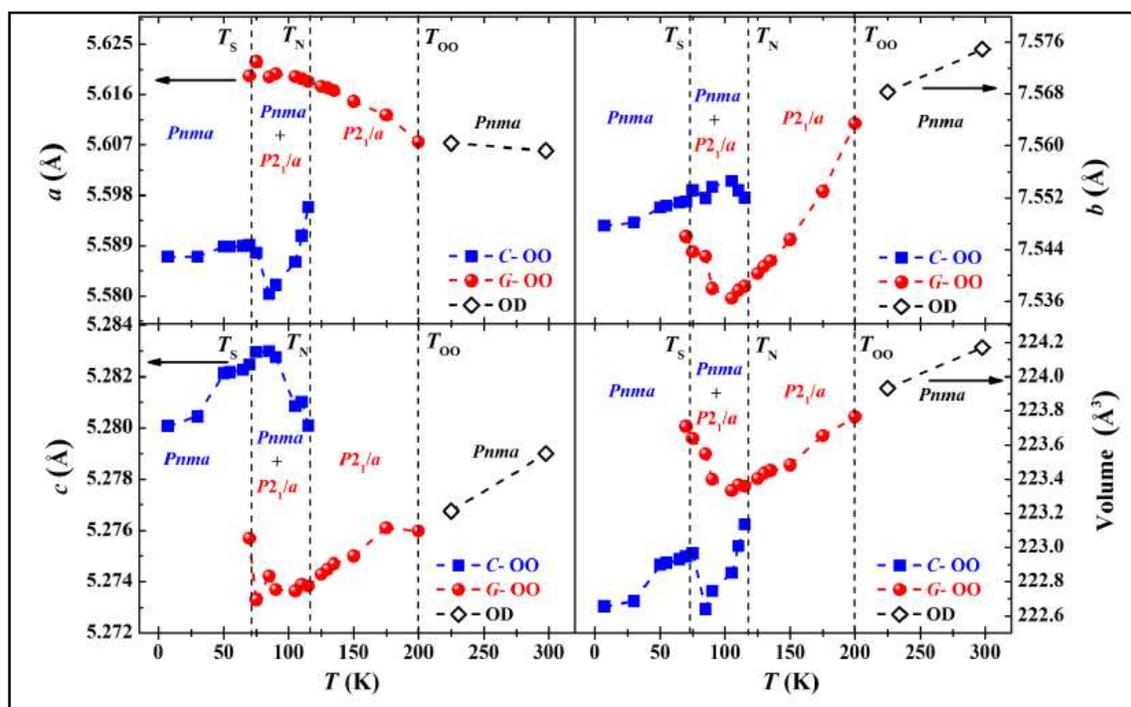


Figura 2.16 – Variação dos parâmetros de rede e do volume da célula unitária do  $\text{YVO}_3$  policristalino em função da temperatura [33].

A partir da figura acima, concluiu-se que existe uma mudança na inclinação das curvas dos três parâmetros de rede em  $T_{00}$ ,  $T_N$  e  $T_S$ . O gráfico do volume em função da temperatura mostra um decréscimo monótono com a diminuição da temperatura seguido por um salto em  $T_N$ , indicando uma transição de primeira ordem relacionada à coexistência das fases cristalográficas de simetria monoclinica e ortorrômbica. Observou-se que os parâmetros de rede  $b$  e  $c$  diminuem enquanto que o parâmetro  $a$  aumenta com a diminuição da

temperatura na região 200 K – 100 K. Esse comportamento pode ser entendido a partir da variação dos padrões das ligações químicas entre o vanádio e o oxigênio no octaedro  $VO_6$  [33].

Apesar dos diversos estudos realizados a fim de elucidar o fenômeno da magnetização reversa presente no  $YVO_3$ , ainda não existe um consenso para explicá-la.

### 2.3 Ortoferrita de Ítrio

Vários pesquisadores têm estudado a ortoferrita de ítrio ( $YFeO_3$ ). Foi identificado que em temperatura ambiente esse composto cristaliza-se em estrutura ortorrômbica com grupo espacial  $Pbmn-D_{2h}^{16}$ . A célula ortorrômbica, mostrada na figura 2.17, contém quatro células unitárias pseudocúbicas de perovskitas distorcidas (quatro sítios equivalentes para o elemento ferro), onde as distorções são tais que mantêm o ambiente do íon  $Fe^{+3}$  essencialmente octaédrico. Entretanto, os eixos dos quatro sítios octaédricos estão em diferentes direções [35].

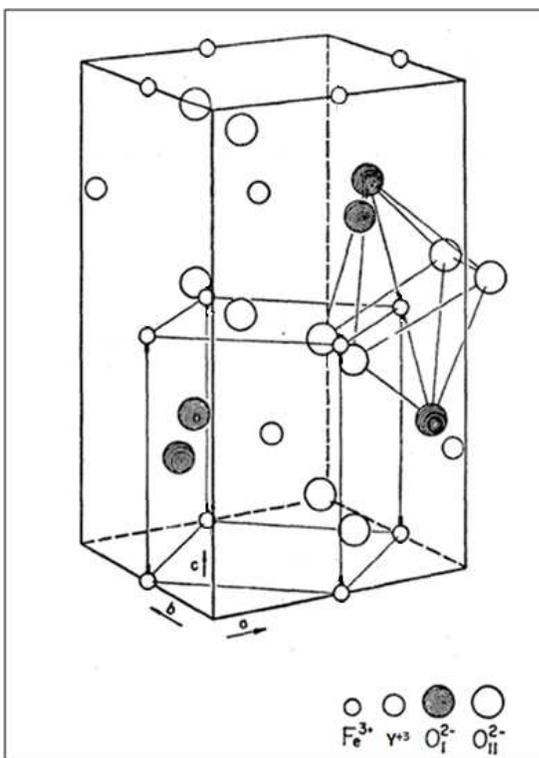


Figura 2.17 – Estrutura do composto  $YFeO_3$  mostrando a célula ortorrômbica e as sub-redes pseudocúbicas dos íons  $Fe^{+3}$  e  $Y^{+3}$  [35].

A figura 2.18 mostra a representação da célula unitária da ortoferrita de ítrio. As células cristalográficas e magnéticas são idênticas. O ápice comum de dois octaedros adjacentes é o ânion oxigênio interveniente que promove a interação de supertroca entre os íons de ferro. Portanto, cada íon de ferro é acoplado num processo de supertroca aos seis primeiros vizinhos de ferro, resultando em um alto valor para a temperatura de transição magnética. Assim, abaixo da temperatura de 644 K o material  $YFeO_3$  apresenta um ordenamento antiferromagnético com fraco ferromagnetismo devido ao *canted* de spins [35, 36, 37]. Acredita-se que a origem do *canting* é devido à interação de troca assimétrica de Dzyaloshinsky-Moriya [38].

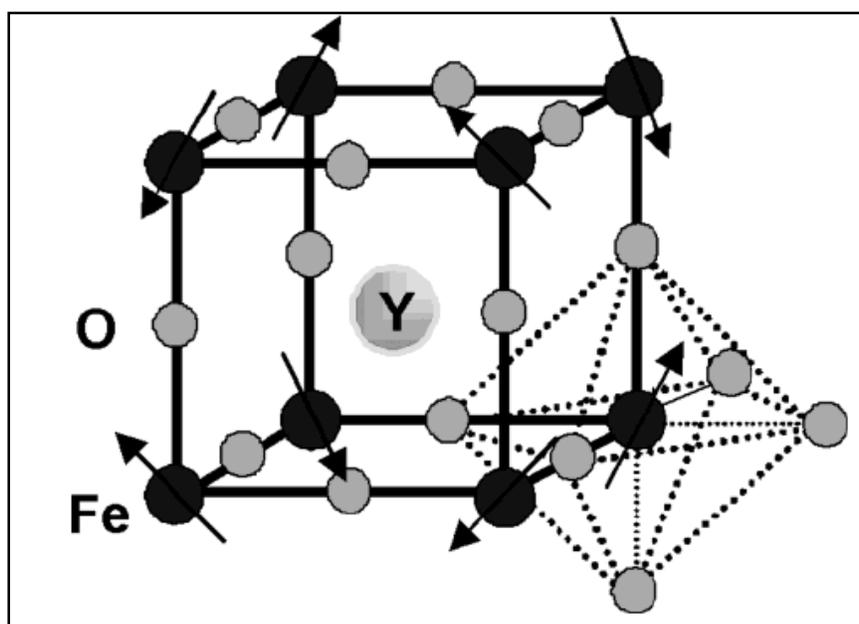


Figura 2.18 – Representação da célula unitária e da célula magnética da  $YFeO_3$  [37].

Coutinho et al. [39] estudaram as propriedades estruturais da  $YFeO_3$ . As amostras foram confeccionadas por meio do método da combustão, que consiste, basicamente, em misturar os sais metálicos com um combustível em uma solução aquosa. Após a mistura, a solução foi aquecida até obter-se um gel e, em seguida, iniciou-se uma reação de combustão auto-propagante. Difractometria de raios X e refinamento Rietveld foram usados para caracterizar estruturalmente o material, conforme mostra a figura 2.19. A tabela 2.3 expõe os parâmetros obtidos após o refinamento. O *insert* na parte superior direita da figura 2.19 mostra a estrutura cristalina da amostra, obtida usando os dados do refinamento Rietveld e o *software* VESTA. Os resultados encontrados após o refinamento estão em concordância

aos da literatura [39].

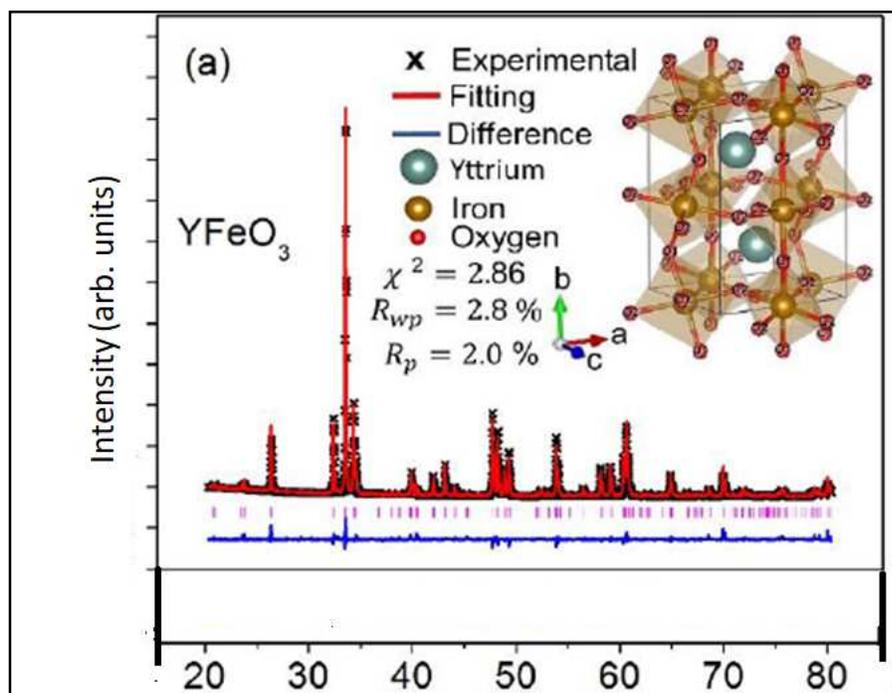
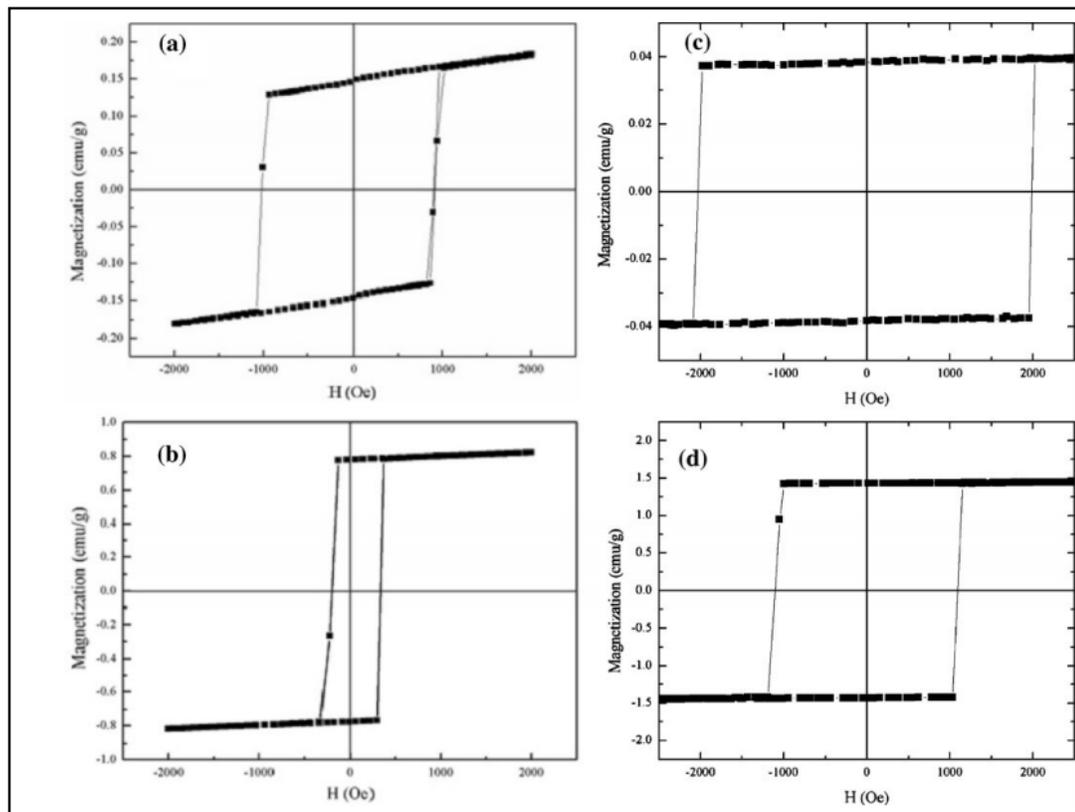


Figura 2.19 – Padrões difratométricos da  $\text{YFeO}_3$ . Os dados experimentais estão representados pelos símbolos X, o refinamento Rietveld é mostrado pela linha vermelha, enquanto que a diferença entre os dados experimentais e o refinamento Rietveld é mostrado pela linha azul [39].

Tabela 2.3 – Parâmetros cristalográficos obtidos pelo refinamento Rietveld para  $\text{YFeO}_3$  [39].

Parameters	$\text{YFeO}_3$	$\sigma$ ( $\text{YFeO}_3$ )
Space group	Pnma	
a (Å)	5.5916	0.0001
b (Å)	7.6032	0.0001
c (Å)	5.2809	0.0001
Volume (Å <sup>3</sup> )	224.5124	0.0029
(La/Y) x	0.0687	0.0002
y	0.25	0
z	0.9798	0.0004
Uiso	0.1088	0.0008
Fe x	0	0
y	0	0
z	0.5	0
Uiso	0.1031	0.0011
O1 x	0.4425	0.0018
y	0.25	0
z	0.107	0.0018
Uiso	0.16	0.0050
O2 x	0.6845	0.0016
y	-0.0604	0.0012
z	0.2881	0.0020
Uiso	0.1974	0.0043
Fe-O1-Fe (°)	142.23	0
Fe-O2-Fe (°)	144.80	0
$\chi^2$	2.86	0
Rwp	2.80%	0
Rp	2.00%	0

Wu et al. [6] estudaram as propriedades magnéticas do cristal  $YFeO_3$ . Os pós de  $Y_2O_3$  (99,99%) e  $Fe_2O_3$  (99,99%) foram matérias-primas para obtenção da ortoferrita de ítrio através da técnica de zona flutuante para crescimento de cristais. É reportado na literatura que, para a  $YFeO_3$ , os momentos atômicos se alinham em um ângulo com eixo c, de tal forma que as componentes perpendiculares da magnetização se anulam na direção c, enquanto que as componentes da magnetização paralelas ao eixo c geram uma magnetização espontânea na direção c. A figura 2.20 mostra a curva de magnetização em função do campo aplicado ( $M \times H$ ) para monocristais de  $YFeO_3$ , medidas em temperatura ambiente [6].



**Figura 2.20** – Curvas de  $M \times H$  da magnetização do  $YFeO_3$ . (a) paralelo a (100), (b) normal a (100), (c) paralelo a (120) e (d) normal a (120) [6].

Para a realização das medidas de magnetização, as amostras foram cortadas em formatos circulares (discos) nas direções (100) e (120). Independente de ser na direção (100) ou (120), o campo magnético era perpendicular ao eixo c quando a magnetização era normal ao plano do cristal. Por sua vez, o campo magnético era paralelo, ou tinha um ângulo com eixo c, quando a magnetização era paralela ao plano do mesmo. A magnetização de saturação ( $M_s$ ) encontrada foi de 0,81 [emu/g] e de 1,53 [emu/g] para os discos (100) e

(120), respectivamente, enquanto que o campo magnético aplicado era perpendicular ao eixo c. Quando o campo magnético aplicado era paralelo ao plano do composto, obteve-se uma  $M_s$  de 0,18 [emu/g] e 0,039 [emu/g] para os discos (100) e (120), nessa ordem. O autor justifica que essa grande diferença na magnetização de saturação se deve ao fato da estrutura ser antiferromagnética, em que as componentes da magnetização perpendiculares ao eixo c são canceladas devido à inclinação dos momentos magnéticos. O campo coercivo possui os valores de, aproximadamente, 1990 [Oe] e 1020 [Oe] quando a magnetização era paralela e normal ao plano do  $YFeO_3$ , respectivamente [31].

Popkov et al. [40] sintetizaram nanocristais de ortoferritas de ítrio de quatro formas diferentes, conforme descrito na tabela 2.4. Obtidas as amostras, elas foram caracterizadas estruturalmente por difração de raios X e refinamento Rietveld. O tamanho médio de cristalito foi determinado usando a equação de Scherrer. Magneticamente, as amostras foram caracterizadas por magnetometria vibracional [40].

**Tabela 2.4** – Condições de síntese dos nanocristais de  $YFeO_3$  [40].

Amostra	Método de Síntese	T [°C]	P [atm]	Exposição	Tamanho Médio do Cristalito [nm]
#1	Tratamento térmico do produto da síntese glicerina-nitrato.	800	1	15 min	$29 \pm 3$
#2	Síntese glicerina-nitrato	$\sim 1000$	1	$\sim 1 - 2$ s	$41 \pm 5$
#3	Síntese hidrotermal	400	500	3 h	$49 \pm 5$
#4	Tratamento térmico de hidróxidos co-precipitados	900	1	15 min	$58 \pm 6$

A identificação das fases das amostras sintetizadas foi realizada por comparação com padrões difratométricos da fase  $YFeO_3$ , disponibilizado pelo International Center for Diffraction Data/Join Committee for Powder Diffraction Studies (ICDD/JCPDS). Como se pode ver na figura 2.21, não foi identificado fases secundárias nas amostras. Entretanto, as perceptíveis diferenças nas intensidades e nas formas de alguns picos indicam as desproporções na morfologia dos nanocristais [40].

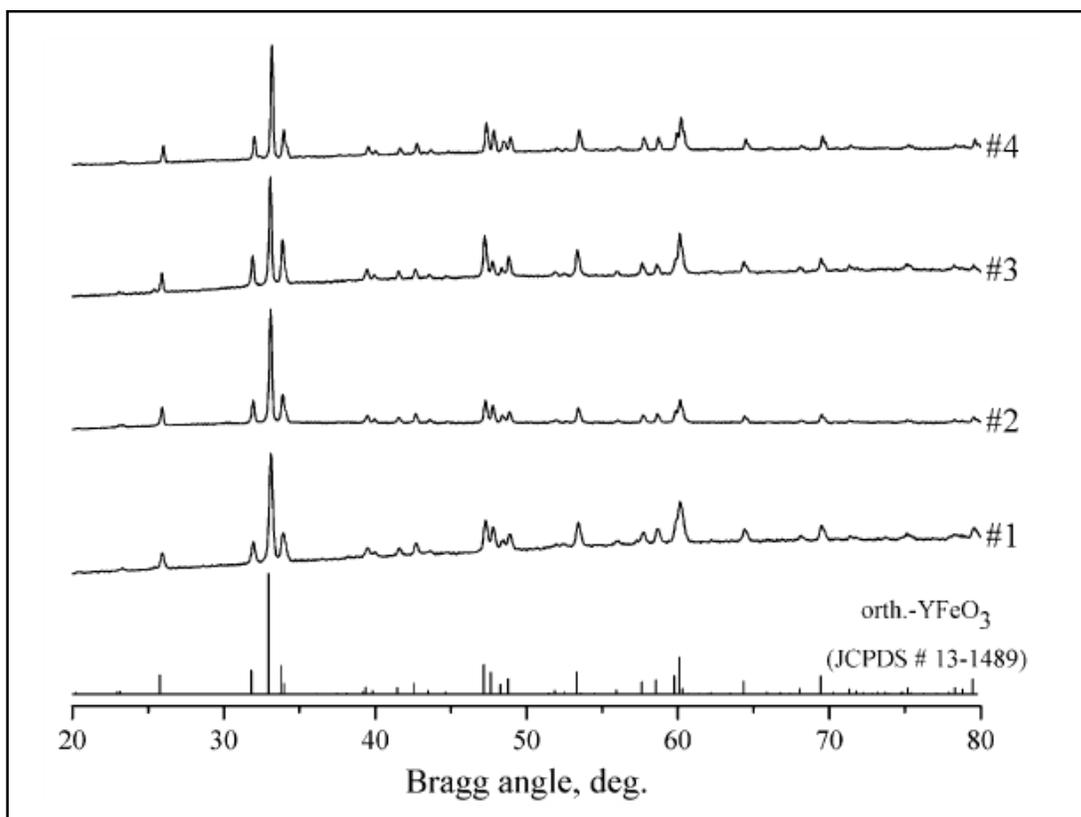
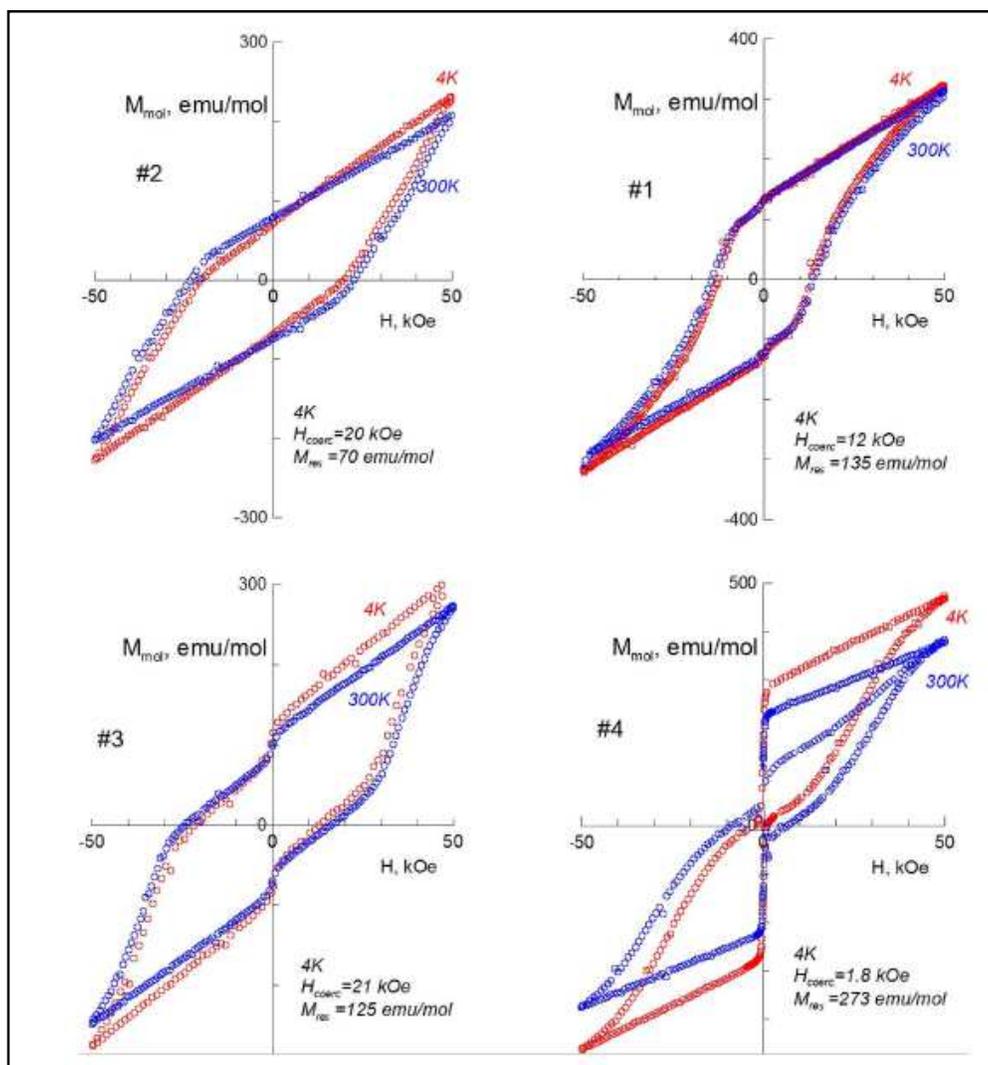


Figura 2.21– Padrões difratométricos das amostras obtidas e a ficha JCPDS da ortoferrita de ítrio (#13-1489) [40].

A figura 2.22 apresenta as curvas de magnetização medidas nas temperaturas de 4 K e de 300 K para as amostras confeccionadas por diversos métodos químicos, conforme descrito na tabela 2.4. Para todas as amostras, ambas as curvas de histerese têm a mesma forma, mas a curva obtida em temperatura ambiente foi caracterizada por apresentar um baixo valor na magnetização residual e por mostrar um alto valor na força coerciva, quando comparado aos valores obtidos em baixa temperatura. Como observado na figura 2.22, a amostra de YFeO<sub>3</sub> (#4) destaca-se, entre as outras, por ser uma curva “sofisticada”. Sua maior característica é a considerável diferença entre os ramos ascendentes e descendentes. O autor descarta a possibilidade da existência de fases magnéticas secundárias e justifica que tal comportamento se deve graças à reorientação dos spins, ou seja, o campo magnético induz uma suave rotação do vetor antiferromagnético no plano xz, do eixo cristalográfico a para o eixo c. Quando o campo magnético aplicado não é suficiente para induzir a reorientação, as curvas de magnetização exibem as histereses comuns causadas pelos movimentos das paredes de domínio [40].



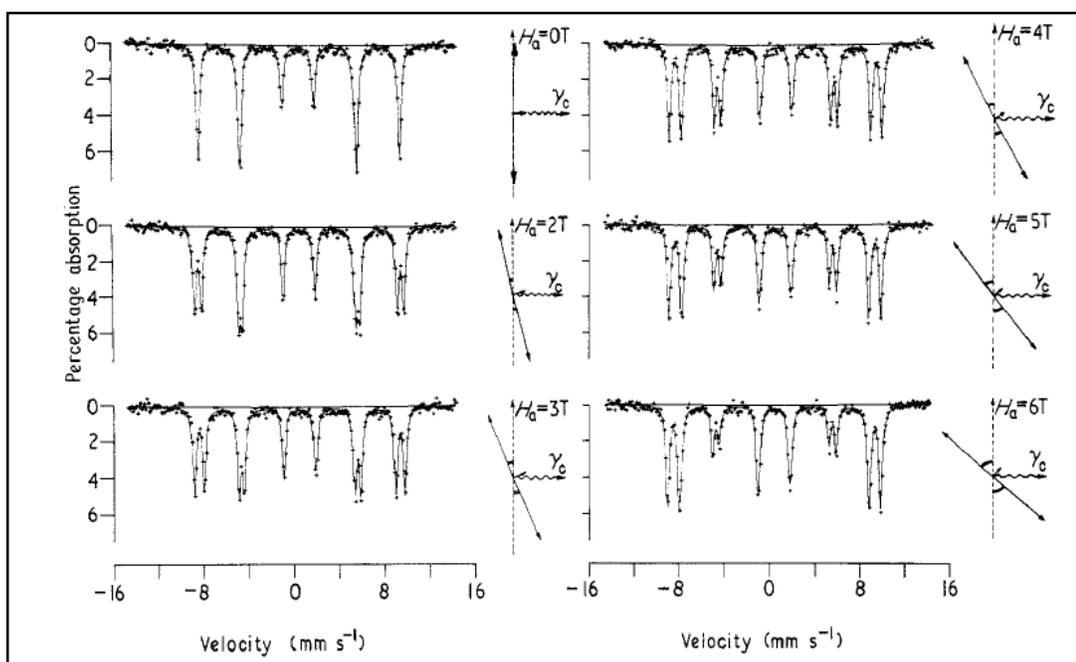
**Figura 2.22** – Curvas de histerese magnética medidas em 4 K e 300 K para amostras de YFeO<sub>3</sub> sintetizadas por diferentes métodos [40].

Conforme visto na figura 2.22, o efeito da reorientação de spins é praticamente nulo nas partículas menores (amostra #1). O autor acredita que as mudanças nas formas das curvas das histereses ocorrem por causa da diferença na anisotropia magnetocristalina e conclui que o comportamento observado na amostra #4 é uma característica intrínseca do material [40].

School et al. [41] estudaram o comportamento magnético do sistema YFeO<sub>3</sub> e, assim como Popkov et. al. [40], obtiveram resultados incomuns. Nesse caso, os autores responsabilizaram essa anormalidade a possíveis impurezas ou fases secundárias presentes na amostra.

Durbin e colaboradores [42] estudaram a reorientação de spins em monocristais de YFeO<sub>3</sub> usando a técnica de espectroscopia Mössbauer usando o <sup>57</sup>Fe como sonda nuclear.

Para a realização das medidas em 4,2 K e em temperatura ambiente, aplicou-se um campo magnético de até 6 T ao longo do eixo antiferromagnético (eixo a). A preparação da amostra consistiu no crescimento dos cristais através do método de fluxo. Os resultados obtidos na temperatura de 4,2 K são mostrados na figura 2.23. O sistema fonte-detector foi montado de tal forma que a direção dos raios  $\gamma$  era perpendicular à direção do campo aplicado, ou seja, a propagação dos raios gama estava ao longo do eixo c. Assim, o desvio do vetor antiferromagnético ao longo do eixo a foi observado com as mudanças dos padrões de radiação exibidos pelas intensidades das linhas  $\Delta m = 0$  no espectro [42].



**Figura 2.23** – Espectro Mössbauer de absorção do  $^{57}\text{Fe}$  para a ortoferrita de ítrio com variação do campo magnético aplicado na temperatura de 4,2 K [42].

O espectro Mössbauer apresenta uma redução gradativa nas linhas  $\Delta m = 0$  e uma divisão dos padrões de 6 linhas em duas séries de 6 linhas, cada uma associada a uma sub-rede. A tabela 2.5 mostra os parâmetros hiperfinos obtidos [42].

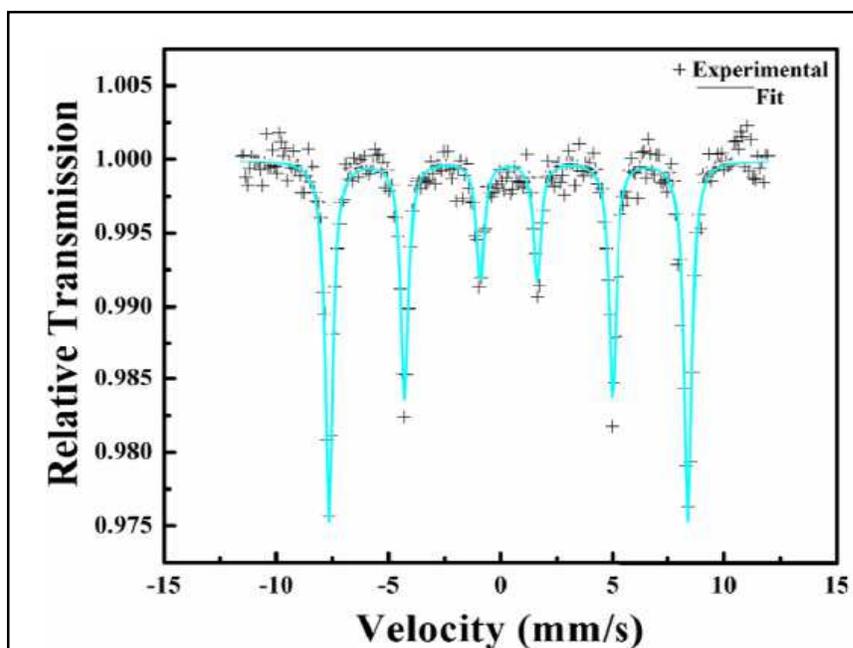
**Tabela 2.5** – Valores do campo efetivo, deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar da  $YFeO_3$  [42].

	4.2 K	293 K
Effective field $H_{\text{eff}}(T)$	$55.2 \pm 0.5$	$51.2 \pm 0.5$
Isomer shift† $\delta$ ( $\text{mm s}^{-1}$ )	$0.50 \pm 0.01$	$0.30 \pm 0.01$
Quadrupole splitting $\Delta_{\ddagger}$ ( $\text{mm s}^{-1}$ )	$+0.08 \pm 0.02$	$-0.04 \pm 0.02$

† Relative to  $\alpha$ -iron absorber at room temperature.  
 $\ddagger \Delta = \frac{1}{2}e^2qQ$ .

Os autores acreditam que o desdobramento quadrupolar é sensível à orientação do sistema de spins e, no ambiente de gradiente de campo elétrico axialmente simétrico, seria esperado que o desdobramento gerasse a mudança de sinal, que foi observado. Por exemplo, a mudança de  $+0,08 \text{ mms}^{-1}$  com campo magnético nulo para  $-0,02 \text{ mms}^{-1}$  para campo igual a 6 T, ambos para a temperatura de 4,2 K. Durbin e colaboradores [42] concluíram que ocorre uma gradual reorientação das duas sub-redes com aumento do campo magnético aplicado e, que esses resultados estão em concordância com as medidas de magnetização realizadas.

Nagrare et al.[5] também estudaram as propriedades magnéticas e hiperfinas de nanocristais de ortoferritas de ítrio obtidas através de processos químicos. A figura 2.24 mostra o espectro Mössbauer de nanocristais de  $YFeO_3$  [5].



**Figura 2.24** – Espectro Mössbauer da  $YFeO_3$  em temperatura ambiente [5].

Como visto na figura acima, o espectro Mössbauer exhibe o padrão de 6 linhas confirmando o ordenamento magnético das sub-redes do ferro. O sexteto único no espectro indica que existe somente um sítio para o ferro e que o material possui ordenamento magnético em temperatura ambiente. O autor descarta a existência de impurezas magnéticas. A tabela 2.6 mostra os parâmetros hiperfinos encontrados em temperatura ambiente [5].

**Tabela 2.6** – Parâmetros hiperfinos para a ortoferrita de ítrio nanocristalina [5].

<b>YFeO<sub>3</sub></b>			
<b>IS (mm/s)</b>	<b>QS (mm/s)</b>	<b>B<sub>hf</sub> (T)</b>	<b>Γ (mm/s)</b>
0.37	0.02	49.8	0.41

De acordo com a tabela 2.6, o valor do deslocamento isomérico (IS) é característico do Fe<sup>3+</sup> (poliedros de oxigênios), eliminando a existência de vizinhança piramidal ou tetragonal para o íon Fe<sup>3+</sup>. O valor pequeno do desdobramento quadrupolar (QS) reflete o fato de que os octaedros de oxigênios ao redor do ferro são regulares, ou seja, os íons Fe<sup>3+</sup> estão localizados nos centros dos octaedros FeO<sub>6</sub>. Por sua vez, o valor do campo magnético hiperfino está em concordância com o reportado na literatura, enquanto que o pequeno valor obtido para a largura de linha (Γ) indica que as amostras possuem razoável cristalinidade [5].

Alguns autores, como White et al. [43], afirmaram que a ortoferrita de ítrio não apresenta reorientação de spins. É importante salientar que o elemento que ocupa o sítio A, o ítrio, não é magnético e assim não é esperado que aconteça reorientação de spins, pois esse fenômeno costuma a ocorrer em ortoferritas que possuem íons magnéticos no sítio A (pois sucede uma competição magnética entre os íons que estão em diferentes sítios da estrutura). O comportamento incomum encontrado na magnetização da amostra #4, da figura 2.22, foi tido como impurezas e fases secundárias por alguns pesquisadores. Outros investigadores concluíram que tal comportamento ocorre porque existem resíduos de Y<sub>2</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> na amostra. Entretanto, a existência de impurezas foi descartada quando foram realizadas medidas de espectroscopia Mössbauer e verificado a existência única do íon Fe<sup>3+</sup>. Fases secundárias levariam a estados de valência diferentes para ferro. Sendo assim, para um grupo de pesquisadores, o comportamento anômalo da magnetização é atribuída a competição entre o antiferromagnetismo e o fraco ferromagnetismo, e dessa forma, trata-se de uma característica intrínseca do material [44, 45].

## 2.4 Sistema Misto do Tipo $Y(Fe_xV_{1-x})O_3$

A química cristalográfica foi desenvolvida a partir da prática da substituição de íons na estrutura do tipo perovskita. Essa estrutura é chamada de complexa quando a substituição envolve um íon por, pelo menos, dois íons heterovalentes. Se a substituição ocorre no cátion B, passa a existir uma solução sólida do tipo  $A(B_xB'_{1-x})O_3$  [46]. Assim, é possível obter-se uma grande variedade de materiais e estruturas cristalinas com propriedades físicas interessantes.

Anderson et al. [2] estudaram os padrões de ordenamento das perovskitas complexas. Eles observaram que sob certas condições os íons B e B' se distribuem aleatoriamente formando uma estrutura perovskita complexa desordenada [2]. Foi observado que os grupos espaciais que representam as perovskitas simples também descrevem as perovskitas complexas desordenadas [46].

Dessa forma, o fator de tolerância pode ser estendido para perovskitas com composição complexa. No caso de substituição do íon no sítio B, temos:

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}((1 - X)r_B + Xr_{B'} + r_O)},$$

onde  $r_A$  é o raio iônico do cátion do sítio A,  $r_B$  e  $r_{B'}$  são os raios iônicos dos cátions que compartilham o sítio B,  $r_O$  é o raio iônico do ânion e  $X$  representa a variação da concentração dos cátions B e B' [3].

Ivashita et al. [47] realizaram um estudo sistemático das características estruturais e hiperfinas do sistema misto do tipo  $LnV_{0,5}Fe_{0,5}O_3$  ( $Ln = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho$  e  $Er$ ). Tendo vista em que os elementos vanádio e ferro compartilham o sítio B, Ivashita e colaboradores nomearam tais compostos de ortoferrivanadatos [47]. Amostras de ortoferrivanadatos de ítrio ( $YFe_{0,5}V_{0,5}O_3$ ) foram preparadas a partir de dois métodos: (i) no primeiro método utilizou-se um forno elétrico de fusão a arco voltaico, conhecido por ser um processo de solidificação rápida. Nesse caso, os precursores foram misturados manualmente na proporção recomendada. Então, os pós foram compactados e, em seguida, foram fundidos várias vezes em atmosfera de argônio. O resultado da fusão foi um botão que, posteriormente, passou por tratamento térmico na temperatura de  $1.100^\circ\text{C}$  por 12 horas em atmosfera de argônio; (ii) o segundo método de confecção das amostras foi através do

processo cerâmico convencional, que consiste no tratamento térmico dos pós misturados a fim de se obter o material desejado através da reação em estado sólido [47,48].

A figura 2.25 mostra o padrão difratométrico do  $Y(Fe_{0,5}V_{0,5})O_3$  preparado via forno de fusão a arco. Após o refinamento Rietveld, foi confirmada a formação da estrutura cristalina ortorrômbica (grupo espacial  $Pbnm$ ), entretanto foi identificado a fase secundária FeO na proporção inferior a 1,5%. A tabela 2.7 mostra os parâmetros cristalográficos refinados para o material [48].

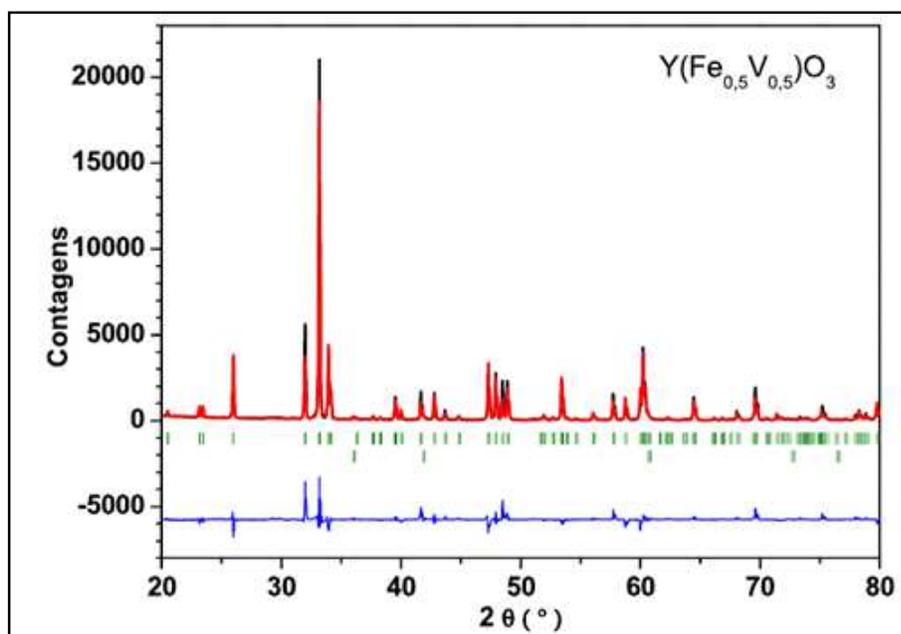
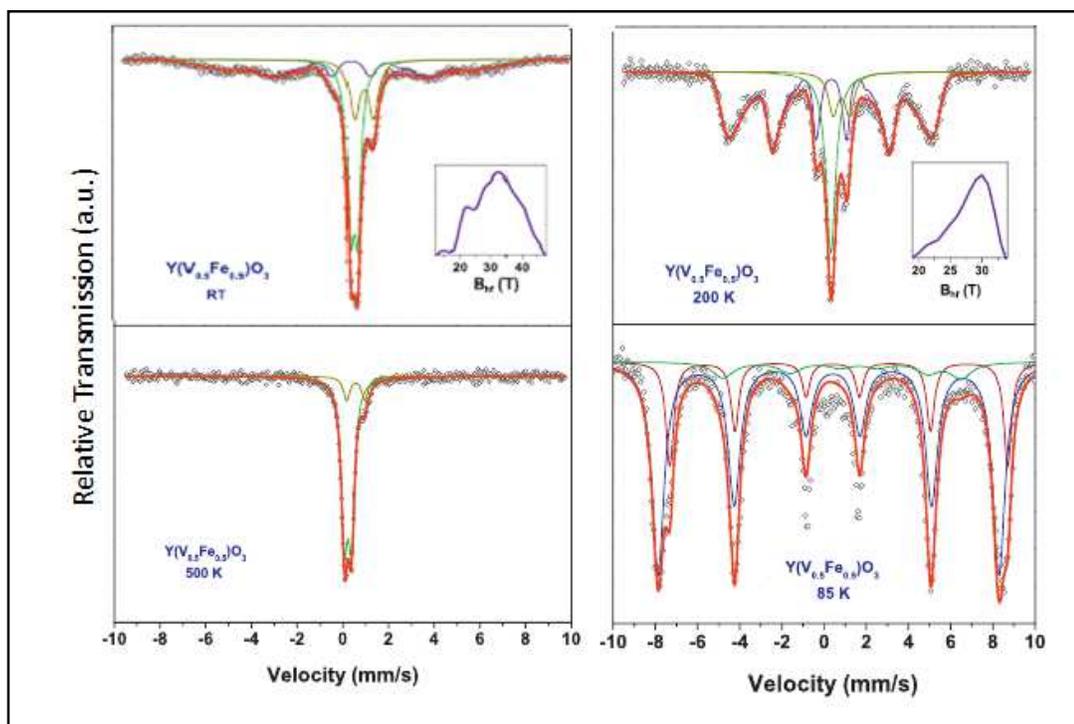


Figura 2.25 – Difratograma do  $Y(Fe_{0,5}V_{0,5})O_3$  refinado pelo método Rietveld [48].  
— obs, — calc, — obs-calc, | posição de Bragg

Tabela 2.7 – Parâmetros estruturais obtidos pelo refinamento Rietveld para  $Y(Fe_{0,5}V_{0,5})O_3$  [adaptado de 48].

$Y(Fe_{0,5}V_{0,5})O_3$	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )	R <sub>wp</sub>	R <sub>exp</sub>
	5.2801	5.5979	7.5885	224.3	20.7	6.6

Os parâmetros hiperfinos do composto foram obtidos por meio da técnica de espectroscopia Mössbauer. A figura 2.26 mostra os espectros Mössbauer para o ortoferrivanadato de ítrio em várias temperaturas.



**Figura 2.26** – Espectros Mössbauer do  $Y(Fe_{0.5}V_{0.5})O_3$  tomados em temperaturas diferentes, os *inserts* representam as distribuições de campos magnético hiperfino [47].

Conforme mostrado na figura acima, a contribuição magnética desaparece em 500 K (conferindo um caráter paramagnético ao material) enquanto que dois dubletos com diferentes valências ( $Fe^{+3}$  e  $Fe^{+2}$ ) foram identificados. Os autores justificaram que a ocorrência do ferro divalente é necessária para alcançar a neutralidade eletrônica local, pois existem vacâncias de oxigênio na rede. Em temperatura ambiente, observa-se a presença simultânea de componentes magnéticas e paramagnéticas para mesma fase. Esse comportamento foi atribuído à transição entre o estado magneticamente ordenado (em baixa temperatura) e o estado magneticamente desordenado (em altas temperaturas). Além disso, os autores levaram em consideração a distribuição desordenada dos cátions de ferro e vanádio nos sítios octaédricos. Em 200 K o desdobramento magnético se torna mais evidente, pois ocorre um aumento na ordem magnética da sub-rede. Já em 85 K, o espectro consiste de três sextetos discretos [47,48].

A tabela 2.8 mostra os parâmetros hiperfinos e as áreas dos subspectros Mössbauer para o ortoferrivanadato de ítrio.

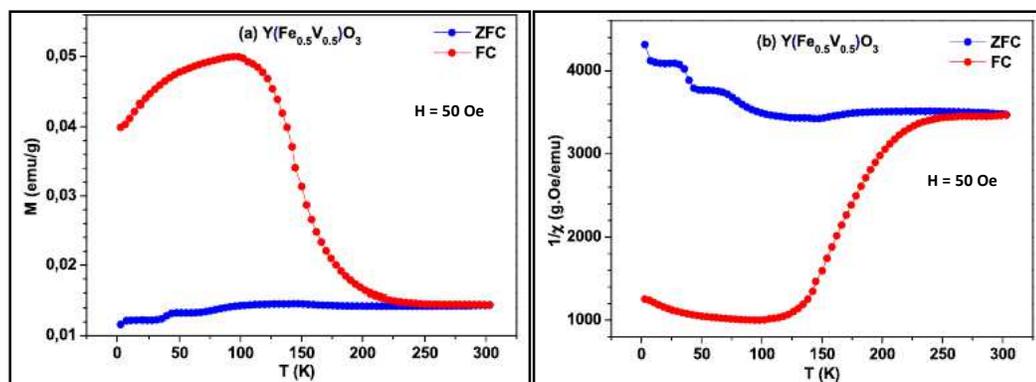
**Tabela 2.8** – Parâmetros hiperfinos e áreas dos subespectros do  $Y(Fe_{0.5}V_{0.5})O_3$  [47].

Sample	Site/component	IS (mm/s)	QS (mm/s)	$B_{hf}^a$ (T)	$\Gamma$ (mm/s)	Area (%)
YV <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub> 85 K	P Sextet 1 (Fe <sup>3+</sup> )	0.48	-0.09	49.5	0.65	68.7
	P Sextet 2 (Fe <sup>3+</sup> )	0.48	-0.09	51.7	0.43	25.0
	P Sextet 3 (Fe <sup>2+</sup> )	1.05	-0.80	35.0	0.90	6.3
200 K	Doublet 1 (Fe <sup>3+</sup> )	0.32	0.00	-	0.56	24.1
	Doublet 2 (Fe <sup>2+</sup> )	0.82	0.77	-	0.54	10.4
	Dist. $B_{hf}$	0.32	-0.05	27.1	0.27 <sup>b</sup>	65.5
300 K	Doublet 1 (Fe <sup>3+</sup> )	0.38	0.30	-	0.35	41.4
	Doublet 2 (Fe <sup>2+</sup> )	0.81	0.82	-	0.51	21.9
	Dist. $B_{hf}$	0.26	-0.02	31.4	0.27 <sup>b</sup>	36.7
500 K	P Sextet	-	-	-	-	0.0
	Doublet 1 (Fe <sup>3+</sup> )	0.22	0.30	-	0.33	86.2
	Doublet 2 (Fe <sup>2+</sup> )	0.56	0.80	-	0.33	13.8

<sup>a</sup> Valor médio, caso da distribuição.

<sup>b</sup> Valor fixado durante o processo de ajuste.

Ivashita [48] estudou as curvas de magnetização em função da temperatura (ZFC e FC) e as curvas para o inverso da susceptibilidade magnética para o  $Y(Fe_{0.5}V_{0.5})O_3$ , conforme mostra a figura 2.27.



**Figura 2.27** – (a) Curvas de  $M \times T$ ; (b) curvas da susceptibilidade magnética em função da temperatura. Ambas para o ortoferrivanadato de ítrio [48].

O autor afirma que a rede dos metais de transição é a responsável pela contribuição magnética das curvas obtidas, pois o momento magnético do elemento ítrio é nulo. As curvas de magnetização FC e ZFC estão sobrepostas no intervalo de temperatura 230 K – 300 K. A curva FC cresce constantemente a partir de 220 K e atinge um valor máximo na temperatura de 100 K. Em seguida, a magnetização diminui conforme a temperatura decresce. Em relação às curvas de susceptibilidade magnética, o autor reporta que o comportamento observado reflete o efeito combinado dos elementos vanádio e ferro. Assim, concluiu que a incorporação do ferro na rede eleva a temperatura de transição magnética e elimina a magnetização reversa observada no ortovanadato de ítrio [48].

Shin-ike et al. [49] estudaram as propriedades elétricas e magnéticas das soluções sólidas do tipo  $\text{LnV}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$  ou  $\text{Y}$  e  $\text{M} = \text{Cr}$  ou  $\text{Fe}$ ) no intervalo de temperatura 77 – 1.000 K. A produção das amostras do tipo  $\text{Y}(\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$  deu-se a partir da mistura adequada dos óxidos em um gral de ágata. Em seguida, realizou-se a compactação dos pós e, então, os mesmos passaram por tratamento térmico em vácuo a  $1.300^\circ\text{C}$  na faixa de 5 a 10 horas. Difração de raios X foi utilizada para caracterizar estruturalmente as amostras. A figura 2.28 mostra as medidas de susceptibilidade magnética para o  $\text{Y}(\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$  [49].

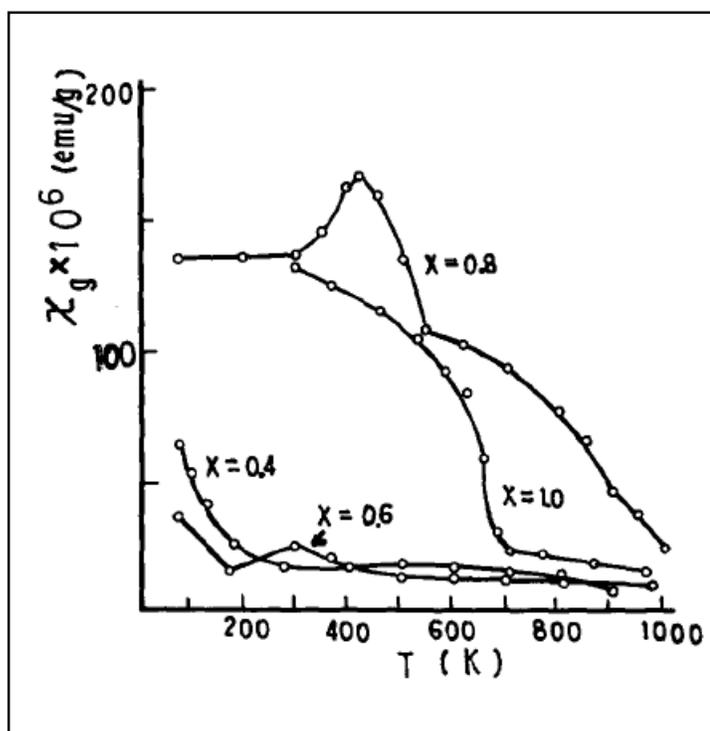


Figura 2.28 – Susceptibilidade em função da temperatura para o  $\text{Y}(\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$  [49].

Segundo os autores, o comportamento magnético desse material é muito complicado, especialmente para  $x = 0,8$  e  $x = 0,6$ . Conforme mostra a figura 2.28, a susceptibilidade do composto  $\text{Y}(\text{V}_{0,2}\text{Fe}_{0,8})\text{O}_3$  é independente da temperatura no intervalo 77 – 300 K. Já para a solução sólida  $\text{Y}(\text{V}_{0,4}\text{Fe}_{0,6})\text{O}_3$  foi observado que em 180 K existe uma “depressão” e abaixo dessa temperatura a susceptibilidade aumenta com a diminuição da temperatura [49]. A fim de entender esse comportamento magnético, as medidas de susceptibilidade foram refeitas com uma taxa de aquecimento diferente, como mostra a figura 2.29 [49].

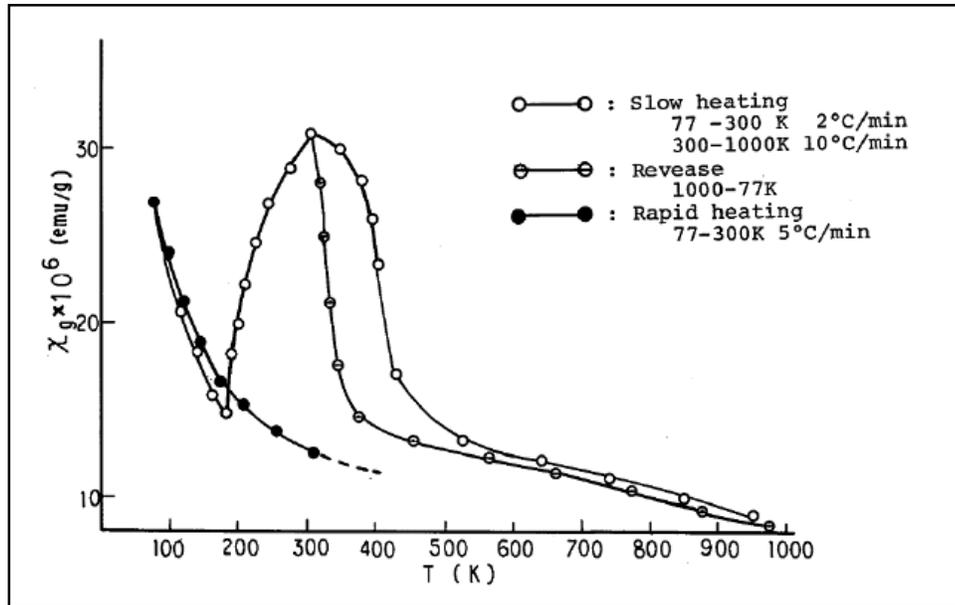


Figura 2.29 – Susceptibilidade em função da temperatura para o  $Y(V_{0,4}Fe_{0,6})O_3$  [adaptado de 49].

Empregando uma taxa de aquecimento rápido (5°C/min) para o  $YV_{0,4}Fe_{0,6}O_3$ , a susceptibilidade magnética decresce gradualmente com aumento da temperatura até 300 K. Assim, os autores afirmaram que o comportamento magnético incomum observado pode ser explicado por uma transição cristalográfica que ocorre nessa faixa de temperatura e, acima dessa temperatura o material apresenta histerese térmica [49].

Gateshki et al. [50] estudaram estruturalmente e magneticamente o composto  $RFe_{0,5}V_{0,5}O_3$  (R = La, Nd, Eu e Y) por meio das técnicas de difração de nêutrons e medidas de magnetização em temperaturas que variaram de 5 a 700 K. As amostras foram sintetizadas através do método de reação em estado sólido. Os óxidos específicos ( $Y_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $Eu_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$  e  $V_2O_3$ ) foram adequadamente misturados e prensados. Em seguida, o material sofreu tratamento térmico na temperatura de 1.173 K por 12 horas. Então, o composto foi submetido novamente a tratamento térmico na temperatura de 1.623 K em atmosfera de argônio por 12 horas. Os resultados da difração de raios X mostraram que o material possui estrutura perovskita ortorrômbica ( $Pbnm$ ) com organização desordenada dos cátions  $Fe^{+3}$  e  $V^{+3}$  em uma rede octaédrica inclinada, em concordância ao encontrado na literatura. A figura 2.30 mostra a magnetização em função da temperatura para o  $Y(Fe_{0,5}V_{0,5})O_3$  [50].

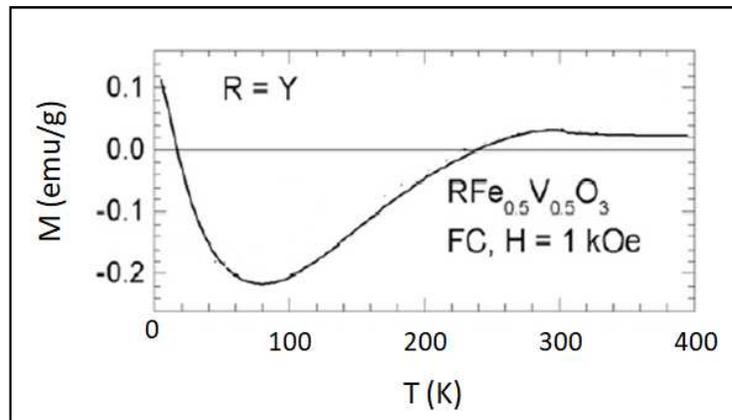


Figura 2.30 – Magnetização (FC) em função da temperatura para o  $Y(\text{Fe}_{0.5}\text{V}_{0.5})\text{O}_3$  [adaptado de 50].

As medidas de magnetização foram realizadas com resfriamento da amostra na presença de um campo magnético com intensidade de 1 kOe. A partir dos dados obtidos, os autores concluíram que o composto passa por uma transição antiferromagnética na temperatura de, aproximadamente, 335 K. Essa temperatura, em que a transição magnética ocorre, é próxima da temperatura ambiente e fica entre as temperaturas de ordenamento magnético do  $\text{YVO}_3$  e da  $\text{YFeO}_3$  [50].

---

# CAPÍTULO 3

---

## MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais, equipamentos, procedimentos e técnicas experimentais utilizados na preparação e caracterização das amostras.

### 3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

---

As amostras foram preparadas por fusão em forno a arco, sob atmosfera de argônio, da mistura balanceada de óxidos precursores, ou seja, óxidos na forma de pó do tipo  $A_2O_3$  (onde  $A = Y, Fe$  e  $V$ ). A tabela 3.1 apresenta as marcas, as purezas dos precursores e gases utilizados para produzir as amostras.

Tabela 3.1 – Marcas, pureza, precursores e gases utilizados [51].

Precursor	Marca	Pureza (%)
$Y_2O_3$	Alfa Aesar	99,9
$Fe_2O_3$	Alfa Aesar	99,94
$V_2O_5$	Alfa Aesar	99,99
Argônio (U)	White Martins	99,999
Hidrogênio (U)	White Martins	99,999

Primeiramente, foi feito o cálculo das massas dos óxidos precursores para cada amostra a ser preparada. Antes de serem misturados, os óxidos precursores foram tratados termicamente (visando remover a umidade e/ou reduzir o número de oxidação) de acordo com descrito abaixo:

**Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** – A hematita foi tratada termicamente em um forno do tipo mufla (figura 3.1 (a)) por 4 horas a 600°C, cuja temperatura foi atingida com uma rampa de aquecimento de 10° / min. Terminado o período de tratamento térmico (i.e., após o patamar), o óxido foi resfriado até a temperatura ambiente, durante aproximadamente 6 horas, sempre em atmosfera livre.

**V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** – O óxido de vanádio III foi tratado em um forno resistivo tubular (figura 3.1 (b)), em atmosfera redutora (i.e, fluxo de hidrogênio), a 800° C por 5 horas (só patamar). Após o tratamento térmico, o óxido foi removido do forno e deixado esfriar sob atmosfera de hidrogênio, até atingir a temperatura ambiente, o que ocorreu em aproximadamente 30 minutos.

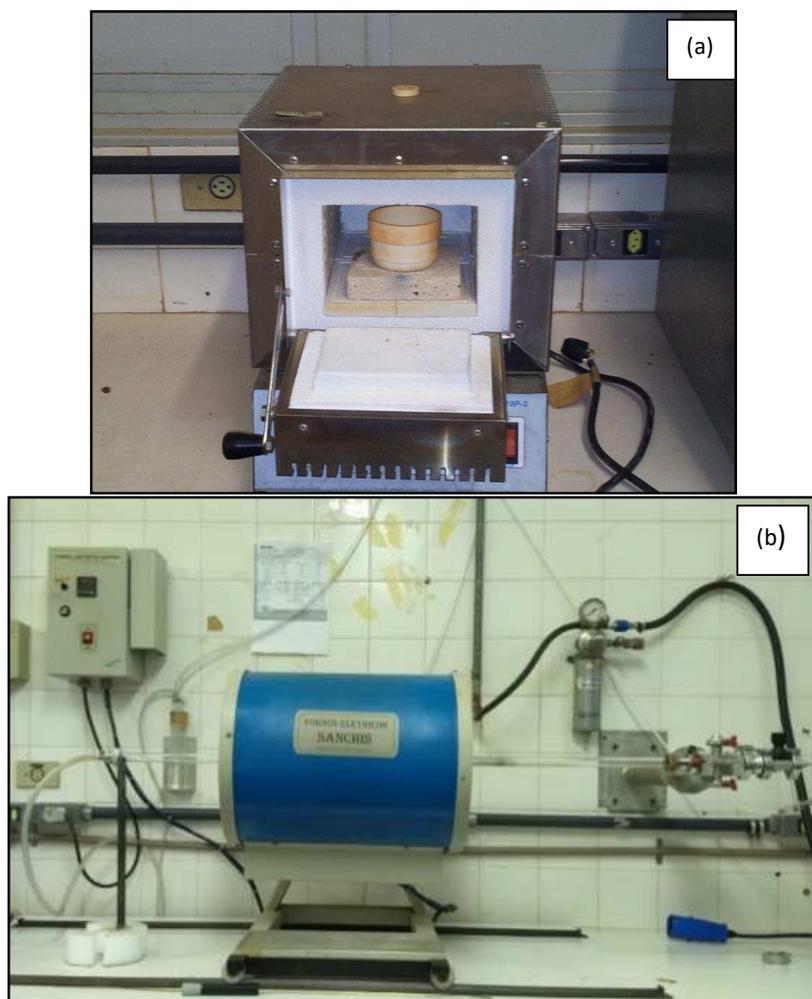
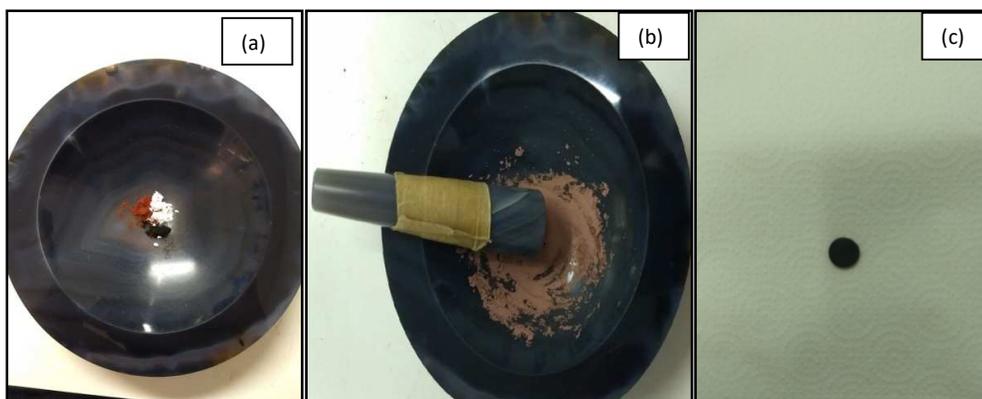


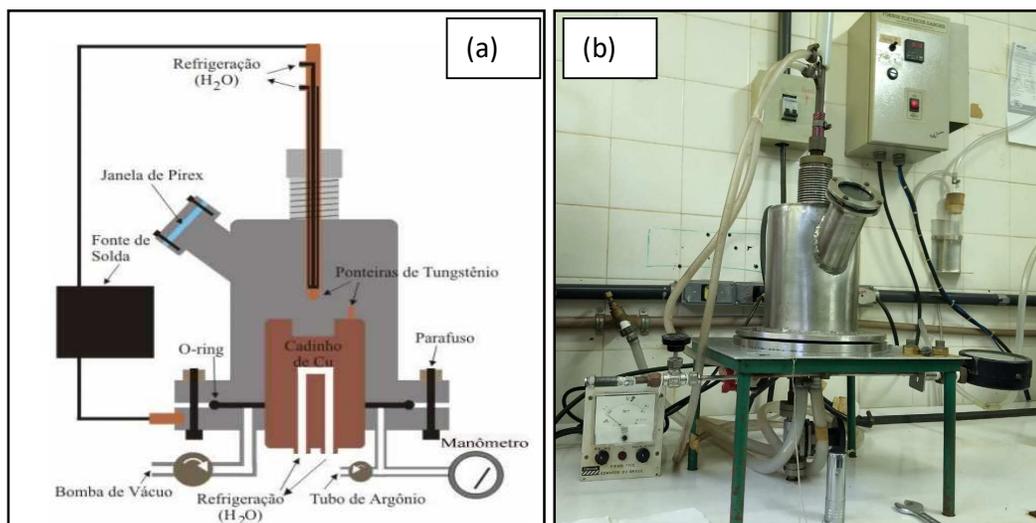
Figura 3.1 – (a) Forno tipo mufla utilizado com recipiente de alumina. (b) Forno tubular resistivo [51].

Então, os óxidos foram pesados individualmente em uma balança analítica (precisão  $10^{-4}$  g) e misturados manualmente em um almofariz de ágata (figura 3.2 (a, b)) perfazendo usualmente uma massa total de ~0,3 g por amostra. Na sequência, a mistura foi compactada via prensagem uniaxial em prensa hidráulica manual utilizando, aproximadamente, 4 tf de “pressão”. O produto dessa prensagem foi uma pastilha de 9,4 mm de diâmetro e ~2 mm de altura, como mostra a figura 3.2 (c).



**Figura 3.2** – (a) Precursores e almofariz de ágata; (b) Óxidos misturados manualmente em um gral de ágata com pistilo; (c) amostra após compactação [51].

Após a compactação, as pastilhas foram fundidas e refundidas no forno a arco (figura 3.3 (a,b)).



**Figura 3.3** – (a) Representação esquemática do forno a arco [48]. (b) Forno elétrico a arco utilizado para fundir as amostras. Esse equipamento é capaz de atingir altas temperaturas rapidamente e é muito utilizado para fundir materiais. A corrente elétrica utilizada,  $i = 140$  [A], é gerada por uma fonte de solda retificada e o sistema de resfriamento é realizado por um fluxo de água [51].

Posteriormente à etapa da fusão, as amostras foram finamente pulverizadas para as etapas de caracterizações. Em algumas amostras foi constatado a presença de fases secundárias. Assim, tratamento térmico em atmosfera redutora (800°C por 20 minutos em fluxo de H) foi realizado nessas amostras. Em seguida, os óxidos foram novamente caracterizados.

## **3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO**

---

As amostras foram caracterizadas através das técnicas de difração de raios X, espectroscopia Mössbauer e por magnetometria. As análises foram conduzidas no Laboratório de Difração de Raios X e de Espectroscopia Mössbauer do DFI/UEM. As medidas de magnetização foram realizadas no Laboratório de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) na UFSCar, campus de São Carlos.

### **3.2.1 Difractometria de Raios X**

As medidas, realizadas através do método de pó, foram feitas em um difratômetro convencional (marca SHIMADZU, modelo XRD 6000), operando na geometria  $\theta - 2\theta$ , utilizando radiação  $K\alpha$  do Cu ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ), com tubo operado a 30 mA e 40 kV, como condições de corrente de filamento e tensão, respectivamente. O intervalo angular dos espectros de difração tomados foi  $15^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ , ordinariamente com passo de  $0,02^\circ$  e tempo de acumulação de contagem de 4s. A figura 3.4 mostra o equipamento de raios X utilizado para efetuar as medidas.

As fases obtidas foram identificadas usando o programa X'Pert Highscore, da PANalytical B.V, utilizando o banco de dados do JCPDS PDF [52].

A natureza cristalina das amostras foi confirmada pelo refinamento Rietveld dos difratogramas utilizando o programa *FullProf*. Esse método de refinamento é conhecido por extrair características da estrutura cristalina a partir do ajuste de um difratograma observado a um padrão difratométrico. Ou seja, o difratograma calculado é comparado aos dados experimentais e ajustados até que ambos sejam semelhantes. Tais ajustes são realizados com a aplicação do critério dos mínimos quadrados e as variáveis de ajustes são

os parâmetros estruturais [53, 54].



Figura 3.4 – Difratômetro de raios X [51].

A tabela 3.2 especifica as estruturas, as fórmulas químicas e as fichas utilizadas para a identificação das fases cristalinas.

Tabela 3.2 – Informações sobre as fases identificadas e as fichas do JCPDS utilizadas [51,52].

Nome do Composto	Fórmula Química	Estrutura	Número da Ficha
Óxido de Ferro III	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Romboédrica	01-089-0598
Óxido de Vanádio III	$\text{V}_2\text{O}_3$	Romboédrica	01-085-1403
Óxido de Ítrio III	$\text{Y}_2\text{O}_3$	Cúbico	01-083-0927
Ortovanadato de Ítrio	$\text{YVO}_3$	Ortorrômico	00-025-1066
Ortoferrita de Ítrio	$\text{YFeO}_3$	Ortorrômico	01-086-0171

### 3.2.2 Espectroscopia Mössbauer

Neste trabalho, as amostras caracterizadas pela técnica de espectroscopia Mössbauer foram pesadas e acondicionadas em porta amostra de acrílico circulares. A massa da amostra foi calculada de forma a otimizar a medida.

Os espectros Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$  para as amostras foram obtidos em temperatura ambiente, utilizando-se um espectrômetro convencional com geometria de transmissão e usando como fonte radioativa o  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ . O equipamento foi calibrado com um absorvedor  $\alpha\text{-Fe}$ .

O espectrômetro Mössbauer empregado neste trabalho é formado pelos seguintes componentes:

- ① - Transdutor de velocidade - modelo MA 351 - marca Halder.
- ② - Fonte de  $^{57}\text{Co}$ .
- ③ - Porta amostra (absorvedor).
- ④ - Detector do tipo contador proporcional - marca LND.
- ⑤ - Pré-amplificador - modelo PEA 6 - marca Wissel.
- ⑥ - Fonte de alta tensão - modelo 556 – marca Ortec.
- ⑦ - Amplificador - modelo 2024 - marca Camberra.
- ⑧ - Analisador monocanal - modelo 550A - marca Ortec.
- ⑨ - Controlador do transdutor de velocidade – modelo MR 351 – marca Halder.
- ⑩ – Analisador multicanal – modelo MCS 32 – marca EG&E Ortec.

O esquema do espectrômetro utilizado está mostrado na figura 3.5.

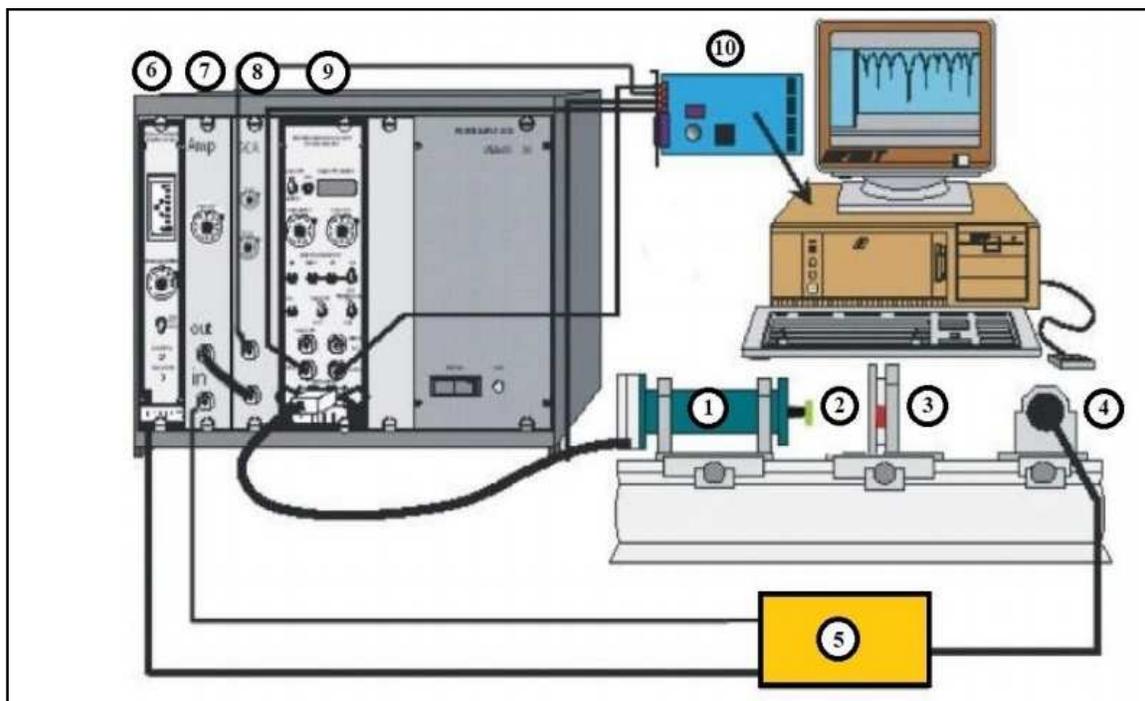


Figura 3.5 – Representação do aparato experimental usado nas medidas de espectroscopia Mössbauer [55].

A figura 3.6 mostra o equipamento, instalado no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer, empregado para realizar as medidas.



Figura 3.6 – Espectrômetro Mössbauer [51].

O programa comercial de ajuste Normos-90 é um grupo de dois programas, SITE e DIST, que permite o ajuste dos dados obtidos para as linhas discretas (sítios não equivalentes) e para distribuição contínua de campos hiperfinos e/ou gradiente de campo elétrico [56]. Esse *software* utiliza o critério matemático dos mínimos quadrados e é possível representar os subespectros individuais dos sítios, no qual a soma de todos os subespectros corresponde ao espectro teórico total [56]. Assim, os dados coletados foram analisados usando esses programas e a escolha de um ou de outro dependeu da natureza dos espectros analisados. O programa SITE é usado quando existem sítios bem definidos ou quando a magnitude das interações magnéticas/elétricas nos sítios são de mesma ordem. Os ajustes de singletos, dubletos quadrupolares, sextetos e octetos magnéticos são obtidos com uso do programa SITE [57].

O programa DIST é usado quando existe uma distribuição de sítios com alguma correlação entre seus parâmetros hiperfinos. Esse programa ainda permite ajustar espectros Mössbauer com distribuição de parâmetros hiperfinos e, adicionalmente podem ser incluídos até 5 sítios cristalinos [56, 57].

### 3.2.3 Magnetometria

Medidas de magnetização em função da temperatura e em função do campo magnético aplicado foram realizadas para as amostras  $YVO_3$ ,  $Y(Fe_{0,1}V_{0,9})O_3$  e  $Y(Fe_{0,5}V_{0,5})O_3$ , após o tratamento térmico. Para esse fim, foi utilizado o magnetômetro MPMS<sup>®</sup>3 (*Magnetic Property Measurement System*, terceira geração) fabricado pela *Quantum Design Inc.* Esse magnetômetro é baseado no sensor SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) com a tecnologia de magnetômetro de amostra vibrante e que possui a capacidade de variar a temperatura desde 1,8K até 400K.

As curvas de magnetização em função da temperatura foram realizadas nos protocolos ZFC (*Zero Field Cooling*) e FC (*Field Cooling*), onde os campos magnéticos aplicados foram de 1 kOe, 500 Oe e 50 Oe. O protocolo ZFC consiste em resfriar a amostra até a menor temperatura sem aplicar campo magnético. Depois de estabilizada amostra em baixa temperatura, um campo magnético é aplicado e mede-se a magnetização durante o aquecimento da amostra. No protocolo FC, por sua vez, a amostra é resfriada na presença de um campo magnético enquanto a medida de magnetização é realizada.

Medidas de magnetizações em função do campo magnético aplicado foram obtidas

nas temperaturas de 10 K e de 300 K para os sistemas  $Y(\text{Fe}_{0,1}\text{V}_{0,9})\text{O}_3$  e  $Y(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3$ . Para composto sintetizado  $Y\text{VO}_3$ , as medidas magnéticas foram realizadas nas temperaturas de 10 K, 110 K e 300 K. Esses três sistemas foram estudados em campos aplicados de -75 kOe até 75 kOe.

Os resultados obtidos através das técnicas descritas acima serão mostrados o próximo capítulo.

---

# CAPÍTULO 4

---

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo apresentaremos e discutiremos os resultados experimentais obtidos para as amostras de  $Y(Fe_xV_{1-x})O_3$  sintetizadas. Primeiramente, serão apresentados os difratogramas de raios X. Em seguida, serão mostrados os refinamentos Rietveld, as medidas de espectroscopia Mössbauer e, por fim, as medidas de magnetização.

### 4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

---

Na figura 4.1 são apresentados os difratogramas das amostras confeccionadas variando a concentração de ferro. As curvas de cor vermelha representam as amostras como-fundidas, enquanto que as de cor azul são referentes às amostras que foram submetidas ao tratamento térmico, conforme descrito no capítulo 3. Os difratogramas apresentados foram tomados no intervalo  $24^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$ . Os picos foram identificados pela comparação com os padrões difratométricos das fases  $YFeO_3$  e  $YVO_3$ , disponibilizados pelo ICDD (*Internacional Centre for Diffraction Data*).

Na parte inferior da figura 4.1 estão posicionadas, verticalmente, barras verdes que indicam as posições angulares  $2\theta$ , no qual refletem os picos de reflexão da fase desejada. A tabela 3.2, mostrada no capítulo anterior, apresenta os dados das fichas utilizadas para identificação das amostras.

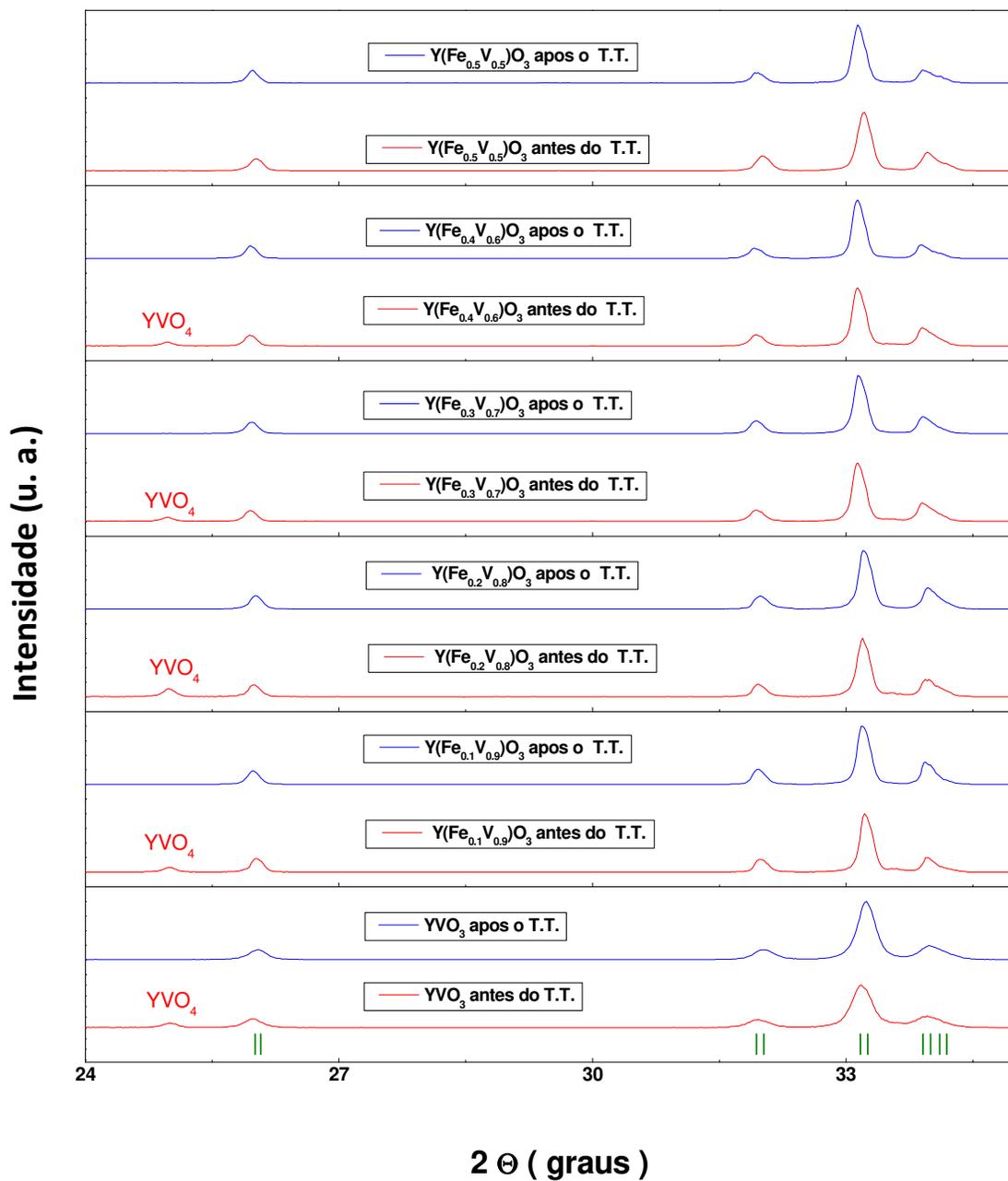
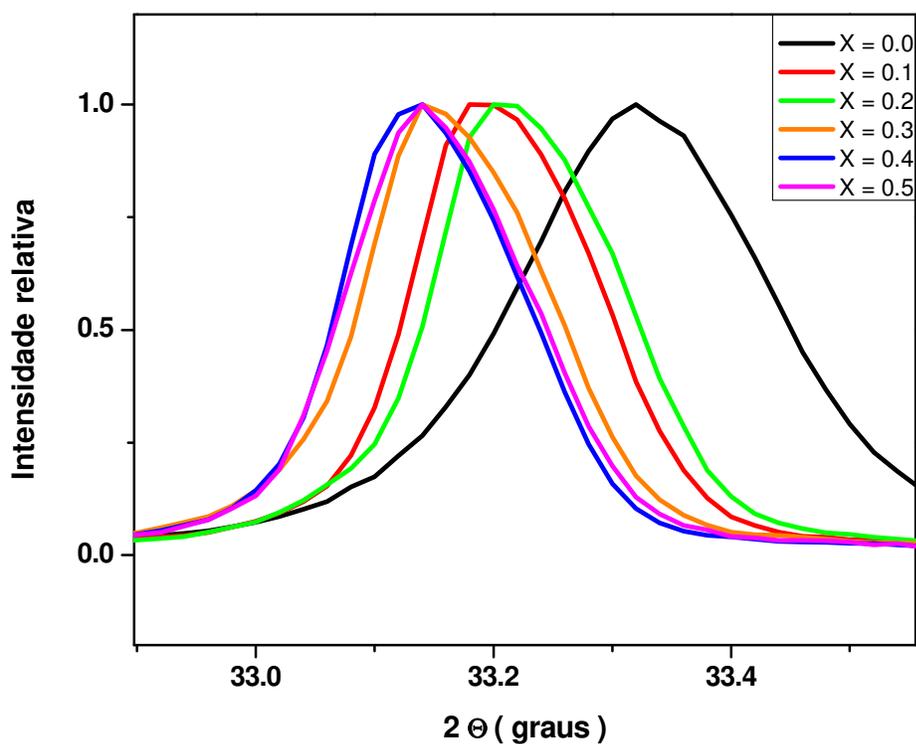


Figura 4.1 – Comparação dos padrões difratométricos das amostras como-fundidas e após tratamento térmico.

Como se pode ver na figura 4.1, foi constatada a presença da impureza  $YVO_4$  nas seguintes amostras:  $YVO_3$ ,  $Y(Fe_{0,1}V_{0,9})O_3$ ,  $Y(Fe_{0,2}V_{0,8})O_3$ ,  $Y(Fe_{0,3}V_{0,7})O_3$  e  $Y(Fe_{0,4}V_{0,6})O_3$ . Dessa forma, evidencia-se que o processo de preparação das amostras por fusão a arco se mostrou ineficaz para as amostras ricas em vanádio. A fase secundária, minoritária,  $YVO_4$  foi completamente eliminada posteriormente. Essas medidas preliminares de DRX mostraram que os compostos sintetizados apresentam estrutura do tipo ortorrômbica com simetria pertencente ao grupo espacial  $Pbnm$ , em conformidade com reportado para as perovskitas simples.

A figura 4.2 mostra a ampliação da região onde existem os picos mais intensos nos difratogramas das amostras confeccionadas com tratamento térmico. Verifica-se que o pico de Bragg tende a se deslocar para a esquerda conforme ocorre a substituição do elemento vanádio pelo ferro no sítio 4b.



**Figura 4.2** – Ampliação da região que contém os picos difratométricos no intervalo  $32,89 \leq 2\theta \leq 33,55$ . Na legenda, X representa a concentração de ferro nas amostras.

## 4.2 REFINAMENTO RIETVELD

Na figura 4.3 são apresentados os difratogramas refinados de todas as amostras sintetizadas, após a realização do tratamento térmico. Nessa figura, os círculos sem preenchimento representam os dados experimentais, enquanto que a linha contínua em vermelho corresponde ao ajuste realizado pelo método Rietveld. Ainda, as barras verticais nas cores ciano escuro indicam as posições de Bragg e a linha contínua em azul representa a diferença entre os dados experimentais e calculados. Na sequência, na tabela 4.1, seguem os parâmetros cristalográficos e microestruturais obtidos através do refinamento.

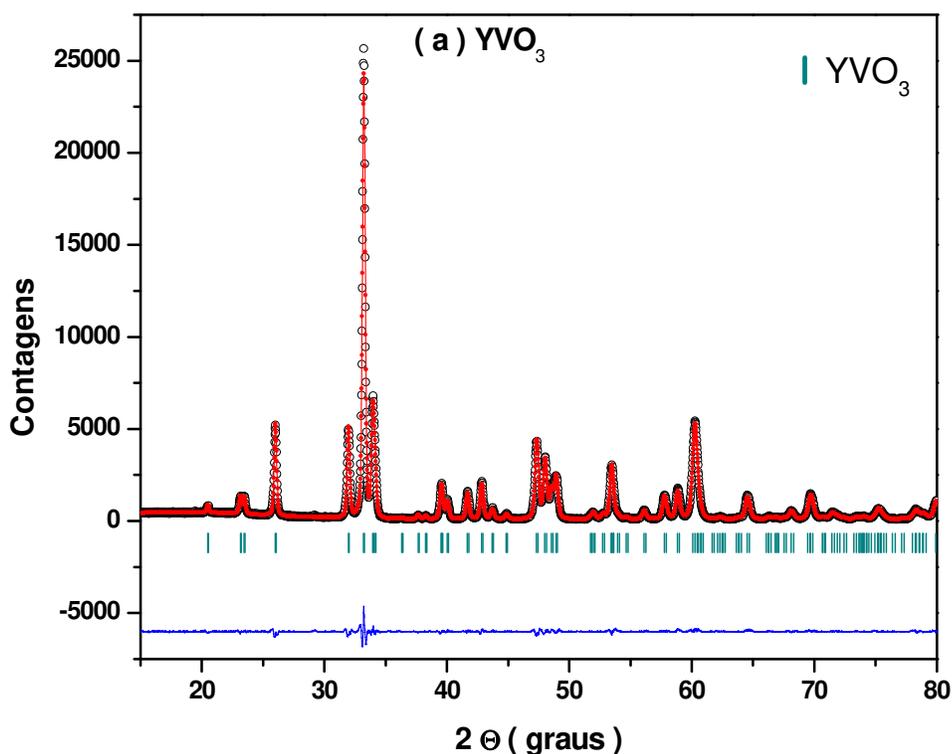


Figura 4.3– Difratogramas refinados das amostras de  $\text{Y}(\text{Fe}_x\text{V}_{1-x})\text{O}_3$ , com  $X = 0,0$  (a);  $0,1$  (b);  $0,2$  (c);  $0,3$  (d);  $0,4$  (e) e  $0,5$  (f).

Figura 4.3 – Continuação.

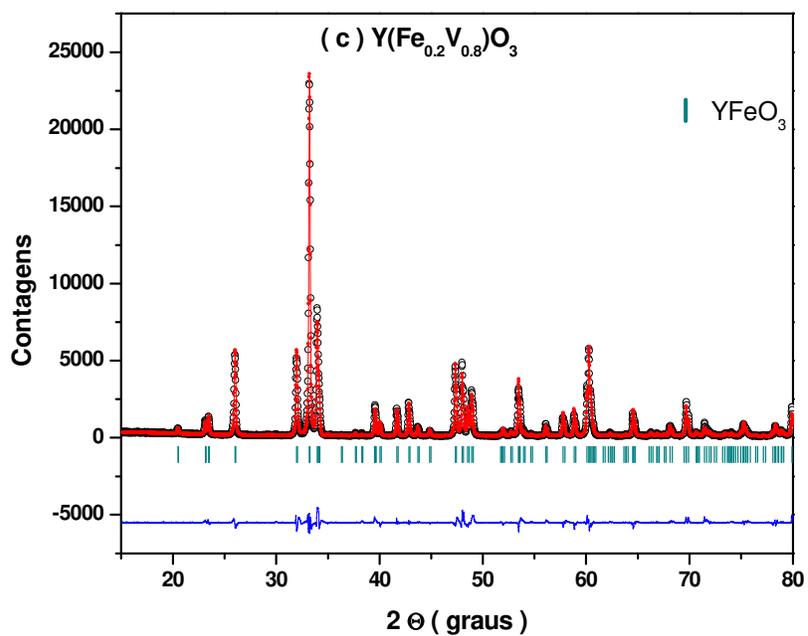
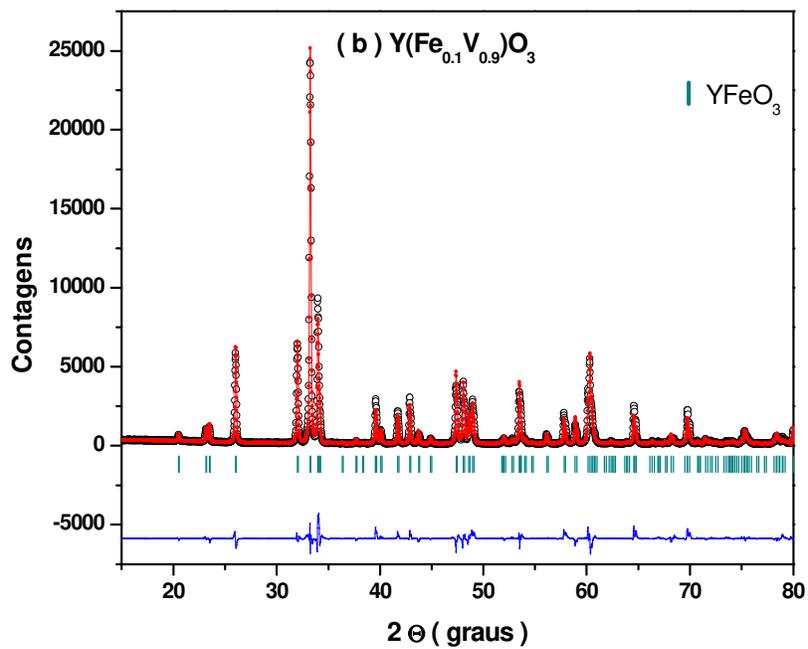


Figura 4.3 – Continuação.

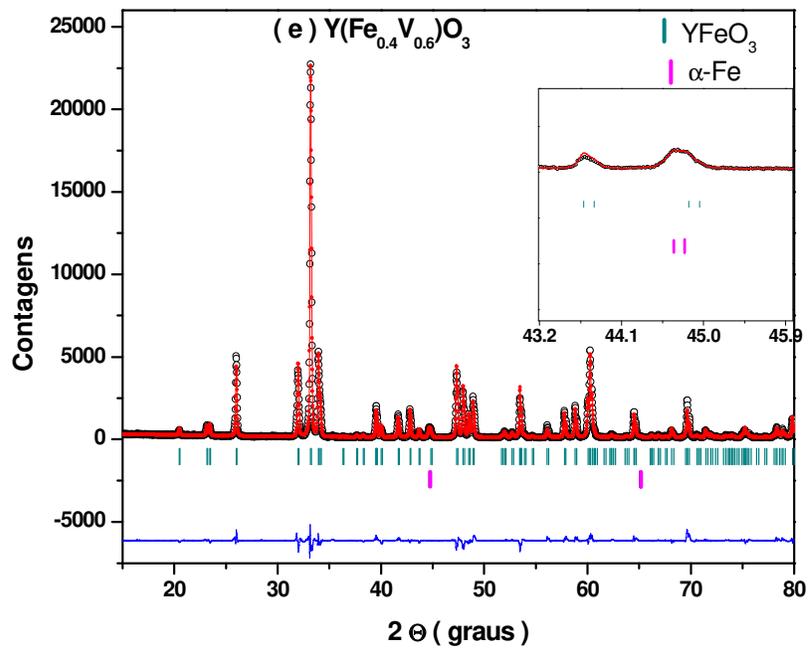
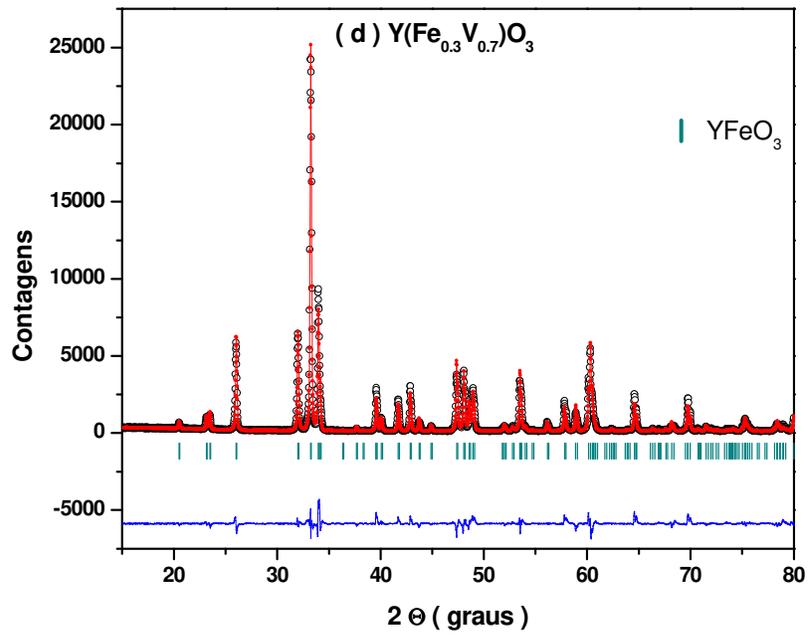
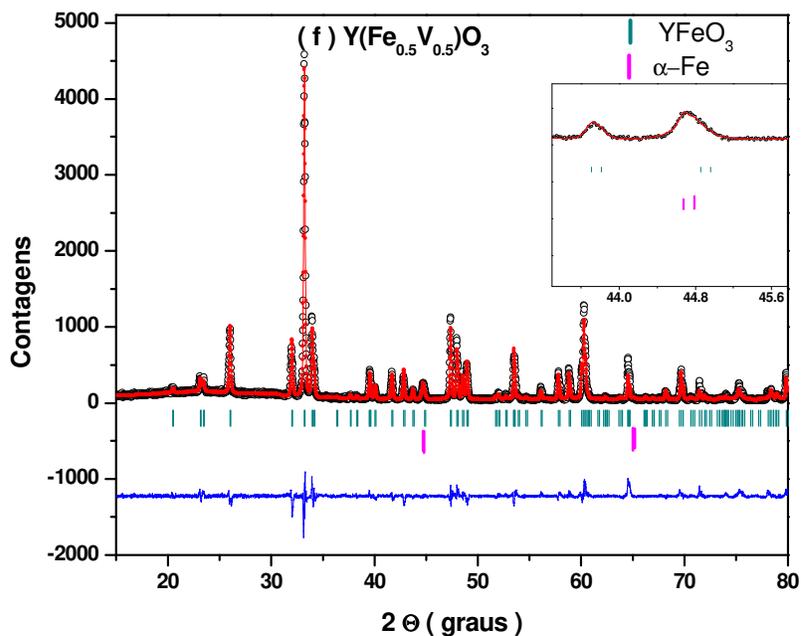


Figura 4.3 – Continuação.



A construção da tabela 4.1 foi realizada a partir dos refinamentos dos parâmetros de rede das amostras caracterizadas.

Tabela 4.1 – Parâmetros estruturais obtidos através do refinamento Rietveld para as amostras  $Y(Fe_xV_{1-x})O_3$ .

Fases	Grupo espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	VOLUME (Å <sup>3</sup> )	Área Relativa (%)	$\chi^2$
YVO <sub>3</sub>	<i>Pbnm</i>	5.2776(1)	5.5960(1)	7.5751(2)	223.72(9)	100	2.53
Y(Fe <sub>0,1</sub> V <sub>0,9</sub> )O <sub>3</sub>	<i>Pbnm</i>	5.2728(2)	5.5899(2)	7.5675(2)	223.04(1)	100	12.6
Y(Fe <sub>0,2</sub> V <sub>0,8</sub> )O <sub>3</sub>	<i>Pbnm</i>	5.2760(1)	5.5934(1)	7.5756(1)	223.56(8)	100	7.46
Y(Fe <sub>0,3</sub> V <sub>0,7</sub> )O <sub>3</sub>	<i>Pbnm</i>	5.2781(1)	5.5961(1)	7.5814(1)	223.93(7)	100	5.20
Y(Fe <sub>0,4</sub> V <sub>0,6</sub> )O <sub>3</sub>	<i>Pbnm</i>	5.2775(1)	5.5936(1)	7.5834(2)	223.8(8)	98.2	8.06
Fe	<i>Im-3m</i>	2.8665(3)	2.8665(3)	2.8665(3)	-----	1.8	
Y(Fe <sub>0,5</sub> V <sub>0,5</sub> )O <sub>3</sub>	<i>Pbnm</i>	5.2803(2)	5.5947(2)	7.5874(2)	224.1(1)	96.9	3.66
Fe	<i>Im-3m</i>	2.8684(3)	2.8684(3)	2.8684(3)	-----	3.1	

O refinamento pelo método Rietveld, realizado nos dados de difração de raios X, confirmou que todas as amostras sintetizadas são cristalizadas em estrutura ortorrômbica com grupo espacial  $Pbnm$ , em temperatura ambiente. Os difratogramas foram ajustados com uma única fase ( $YVO_3$  e/ou  $YFeO_3$ ) para o intervalo  $0,0 \leq X \leq 0,3$ . Nas amostras com  $X = 0,4$  e  $X = 0,5$  foi identificada a fase espúria  $\alpha$ -Fe, em que o pico relativo à impureza está sobreposto ao pico da fase perovskita  $YFeO_3$  e, assim, não foi possível visualizá-la diretamente. Como será visto adiante, os resultados da espectroscopia Mössbauer evidenciaram a existência de  $\alpha$ -Fe, para essas amostras. Conforme mostra a tabela 4.1, os parâmetros de rede flutuam de tal forma que não se verifica um comportamento de variação sistemática, o que pode ser atribuído ao fato dos raios iônicos dos elementos Fe e V serem próximos.

### 4.3 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Na figura 4.4 estão apresentados os espectros Mössbauer das amostras  $Y(Fe_{0,1}V_{0,9})O_3$ ,  $Y(Fe_{0,4}V_{0,6})O_3$  e  $Y(Fe_{0,5}V_{0,5})O_3$  como-fundidas, medidas em temperatura ambiente.

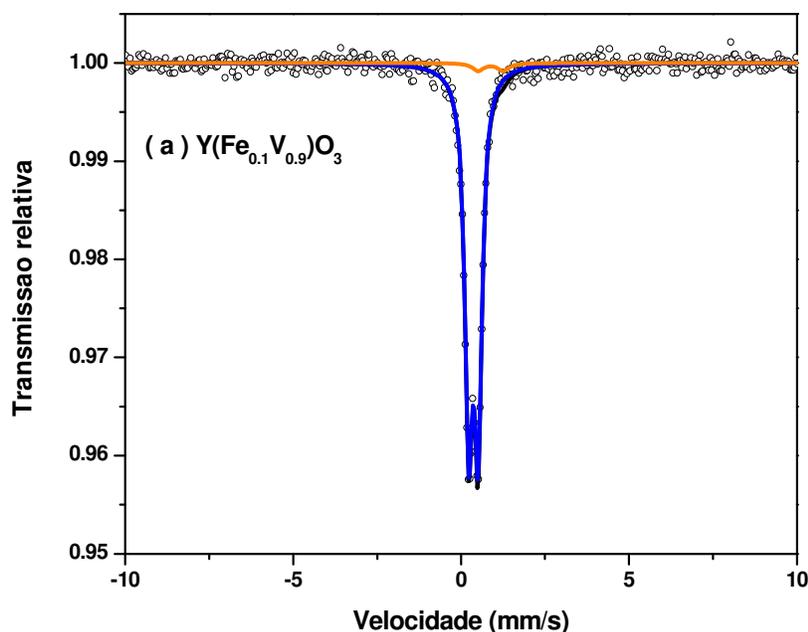
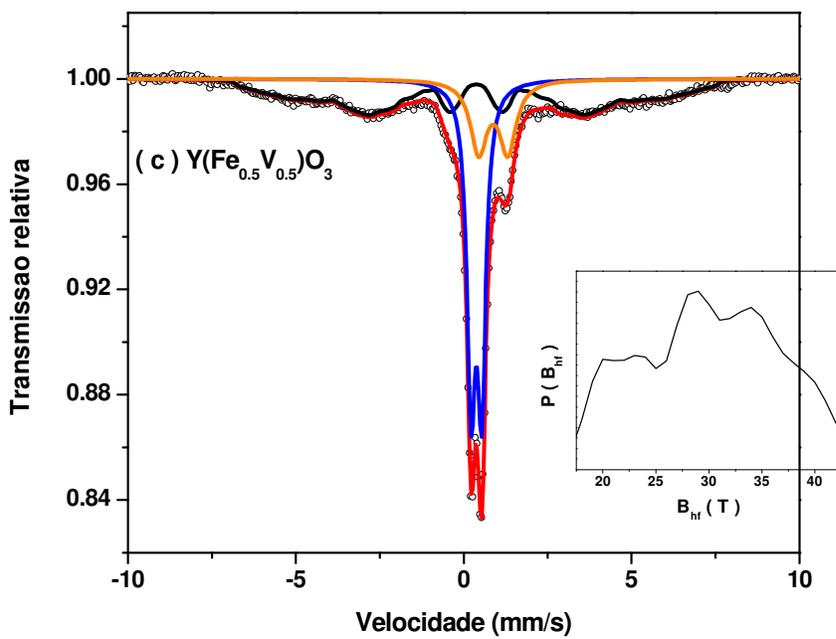
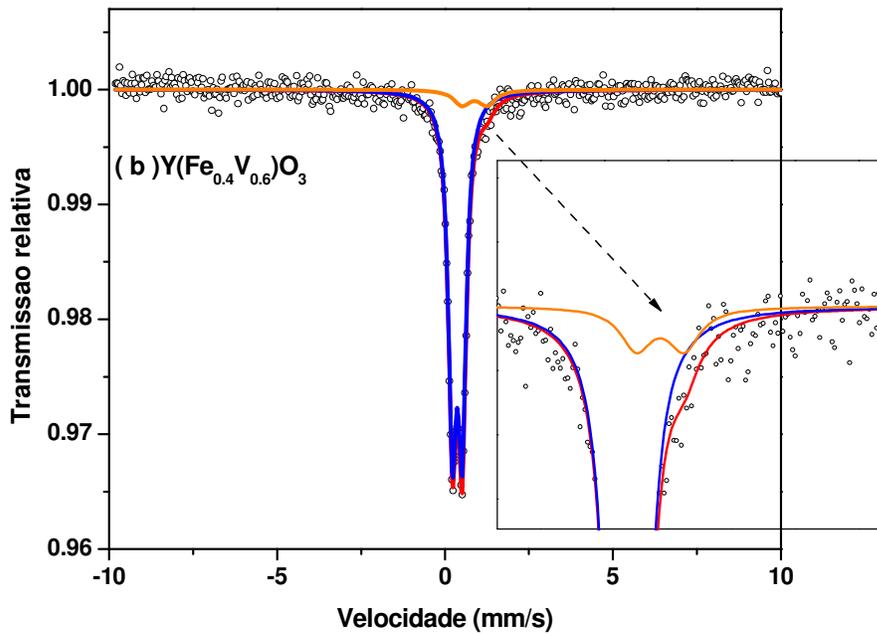


Figura 4.4 – Espectros Mössbauer das amostras como-fundidas para  $X = 0,1$  (a);  $X = 0,4$  (b) e  $X = 0,5$  (c).

— Dist.  $B_{nr}$  — Duplete 1, — Duplete 2.

Figura 4.4 – Continuação.



A tabela 4.2 mostra os parâmetros hiperfinos das amostras como-fundidas.

**Tabela 4.2** – Parâmetros hiperfinos das amostras para X = 0,1 - 0,4 e X = 0,5 como-fundidas.

Amostra	Sítio	$\delta$ (mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	$B_{hf}$ (T)	$\Gamma$ (mm/s)	Área (%)
$Y(Fe_{0,1}V_{0,9})O_3$	Dubleto 1	0,37	0,29	-----	0,28	96,9
	Dubleto 2	0,88*	0,75*	-----	0,40*	3,1
$Y(Fe_{0,4}V_{0,6})O_3$	Dubleto 1	0,37	0,29	-----	0,28	91,4
	Dubleto 2	0,88*	0,75*	-----	0,60*	8,6
$Y(Fe_{0,5}V_{0,5})O_3$	Dubleto 1	0,38	0,32	-----	0,30	39,0
	Dubleto 2	0,88	0,87	-----	0,60	18,3
	Dist. $B_{hf}$	0,38	0,01	29,7	0,27*	42,7

$\delta$  relativo ao  $\alpha$ -Fe / \* parâmetro fixado durante o ajuste.

Baseado nos espectros mostrados na figura 4.4 e nos dados da tabela 4.2 se verifica que para X = 0,1 e X = 0,4 o material apresenta apenas componentes paramagnéticas (i.e. Dupleto 1 e Dupleto 2). Entretanto, um acréscimo de 25% no teor de ferro leva o composto (X = 0,5) a revelar uma fração com ordenamento magnético em temperatura ambiente (i.e. uma distribuição de  $B_{hf}$ , aqui denominada Dist.  $B_{hf}$ ). Observa-se, ainda, a existência das mesmas duas componentes paramagnéticas anteriores, cujos valores médios de  $\delta$  e  $\Delta E_Q$  são, respectivamente, 0,37 mm/s e 0,30 mm/s para o Dupleto 1 e 0,88 mm/s e 0,79 mm/s para o Dupleto 2. Pelos valores desses parâmetros hiperfinos, que não variam significativamente de amostra para amostra, o Dupleto 1 corresponde ao cátion férrico ( $Fe^{+3}/high\ spin$ ) e Dupleto 2 corresponde possivelmente ao cátion ferroso ( $Fe^{+2}/high\ spin$ ). Além do surgimento de uma Dist.  $B_{hf}$ , o espectro Mössbauer da amostra  $Y(Fe_{0,5}V_{0,5})O_3$  evidencia que a área do Dupleto 2 aumenta consideravelmente, enquanto que a área do Dupleto 1 é reduzida comparativamente ao espectro da amostra  $Y(Fe_{0,4}VO_{0,6})O_3$ .

Considerando a existência do sítio 4b como o sítio cristalográfico usualmente ocupado por cátions de transição, sítio que é distorcido com relação à simetria cúbica [3, 47], atribui-se os dubletos identificados nos espectros da figura 4.4 a cátions de ferro presentes no referido sítio. No entanto, não é possível afastar completamente a possibilidade de ocupação de sítios intersticiais ou, mesmo do sítio 4c, pelos cátions ferrosos. Deve-se esta ambiguidade ao fato do material como-fundido ser metaestável e, portanto, poder apresentar propriedades cristalográficas diferentes de uma perovskita em equilíbrio

termoquímico. Se por um lado os parâmetros hiperfinos do Dubleto 1 são típicos de ferro trivalente, por outro os parâmetros do Dubleto 2 têm valores limítrofes inferiores para ferro divalente. A ocorrência de  $\text{Fe}^{2+}$  pode ser justificada por duas razões, não mutuamente exclusivas: (i) parte do vanádio na perovskita pode ser pentavalente e (ii) vacâncias de oxigênio podem estar presentes no material como-fundido. Ambos os casos possibilitam a redução química do ferro, de modo a preservar a eletroneutralidade local no composto.

Quanto à distribuição de campo magnético hiperfino, pode-se atribuí-la majoritariamente a cátions férricos (de acordo com o deslocamento isomérico) que substituem o vanádio no sítio 4b, em concentração tal que “incentiva” a interação de super-troca entre os momentos magnéticos, induzindo um congelamento parcial dos mesmos.

Com os dados da tabela 4.2 é possível analisar graficamente o comportamento das áreas das componentes paramagnéticas e magnéticas, conforme mostrado na figura 4.5.

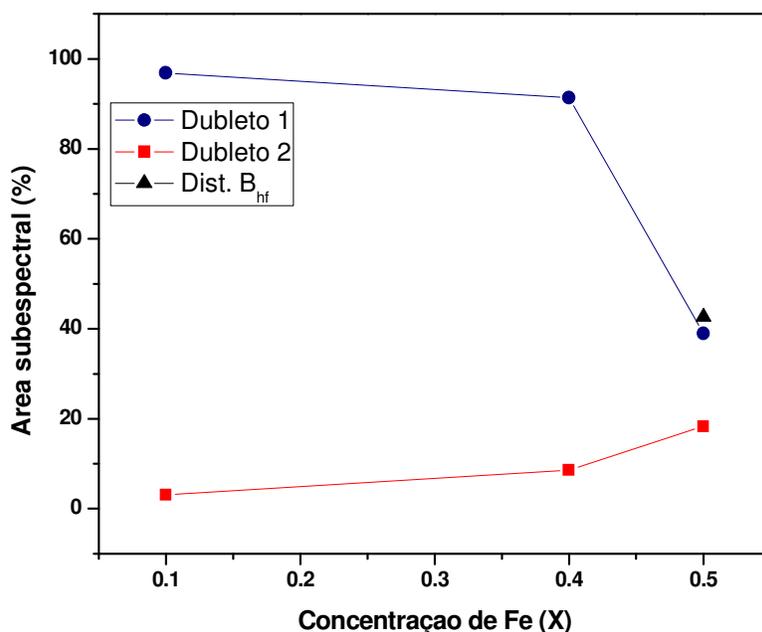


Figura 4.5 – Área das componentes paramagnéticas e magnéticas em função da concentração de ferro das amostras como-fundidas com X = 0,1 - 0,4 e 0,5.

Conforme observado na figura 4.5, verifica-se que a área da componente paramagnética relativa ao Dubleto 1 apresenta uma redução até a concentração de X = 0,4.

Por sua vez, área da componente do Dupleto 2 sofre um aumento progressivo até a referida concentração. Para intervalo  $0,4 \leq X \leq 0,5$  a componente associada ao Dupleto 1 exibe um decréscimo abrupto, enquanto se verifica um robusto aumento da contribuição subspectral do  $\text{Fe}^{+2}$ , o que reflete um aumento crítico de vacâncias (conforme discutido acima) na amostra  $x = 50\%$  como-fundida. Observa-se ainda que para  $X = 0,5$  ocorre o início de uma transição magnética induzida pelo aumento na concentração Fe.

Na figura 4.6 são apresentados os espectros Mössbauer das amostras  $\text{Y}(\text{Fe}_x\text{V}_{1-x})\text{O}_3$ , medidos em temperatura ambiente, após a realização do tratamento térmico em atmosfera redutora.

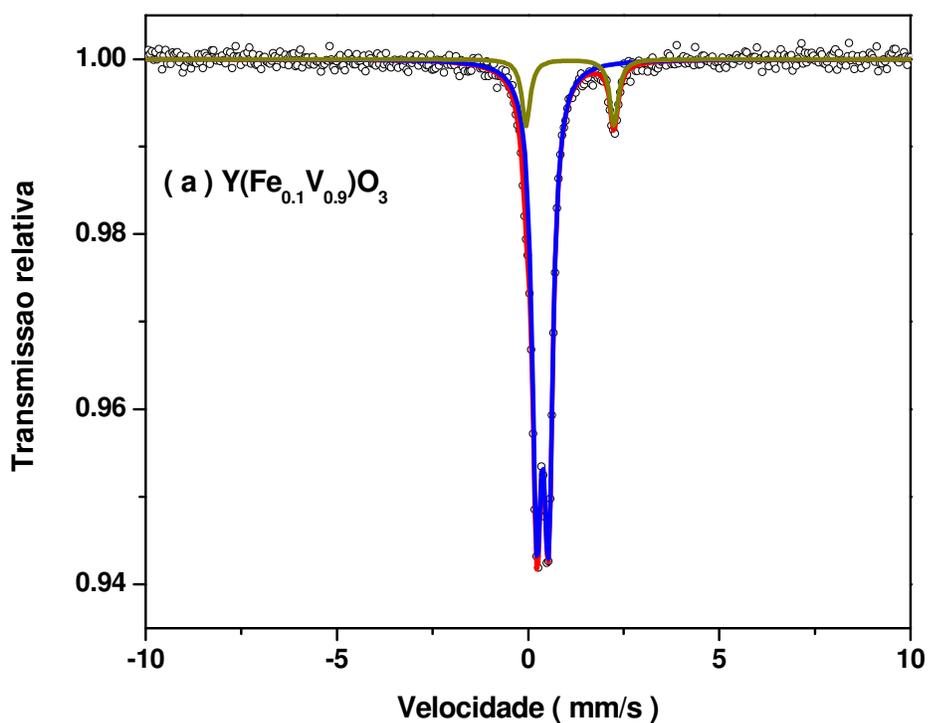


Figura 4.6 – Espectros Mössbauer das amostras  $\text{Y}(\text{Fe}_x\text{V}_{1-x})\text{O}_3$  obtidos em temperatura ambiente.

— Dist.  $B_{hf}$ , — Dupleto 1, — Dupleto 2, — Dupleto 3 e —  $\alpha\text{-Fe}$ .

Figura 4.6 – Continuação.

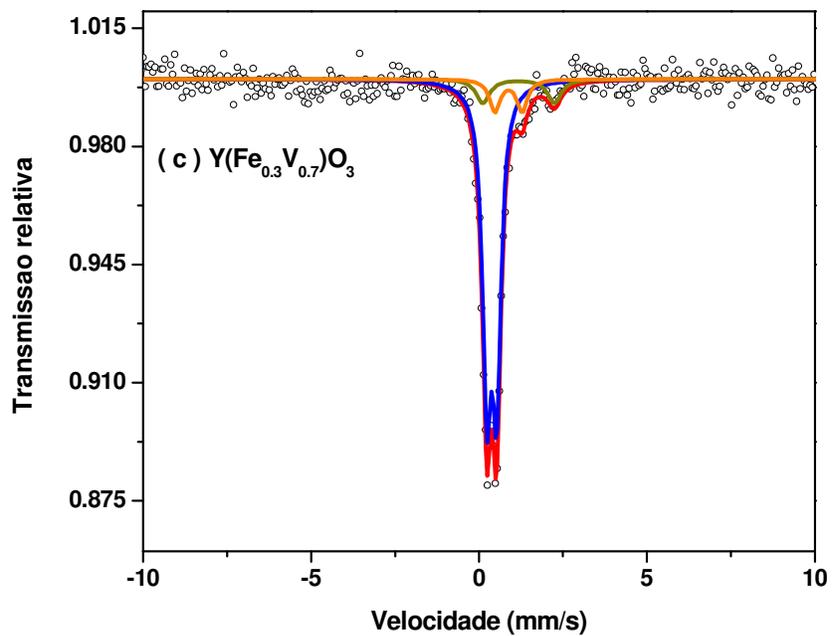
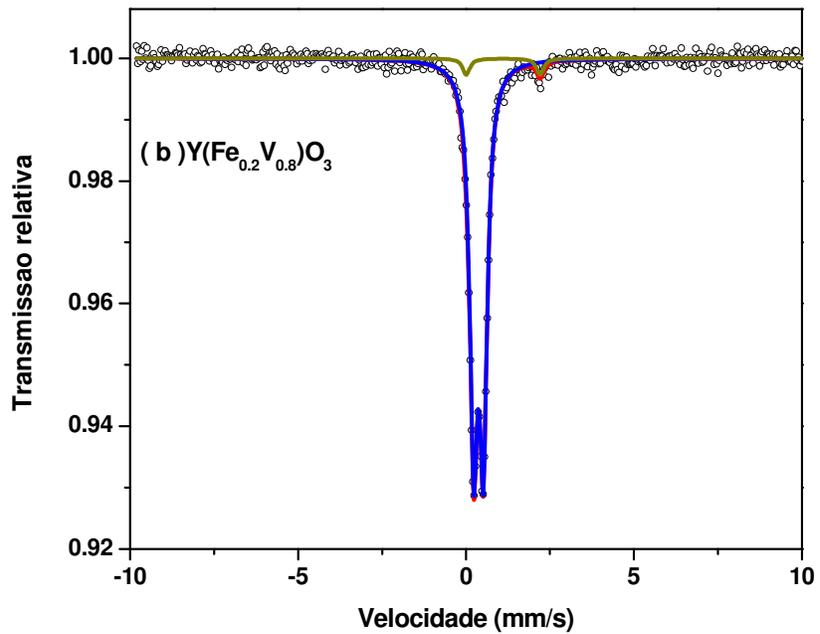
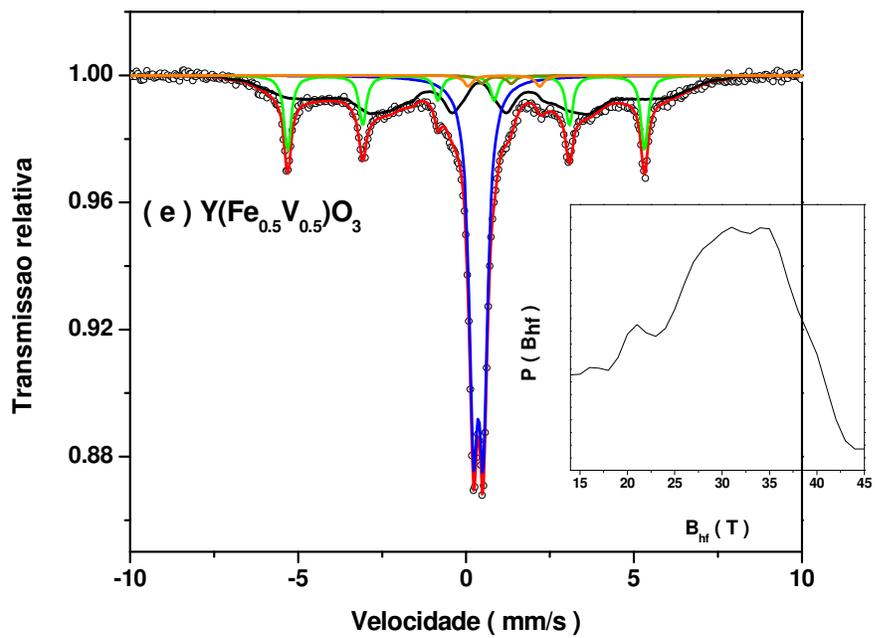
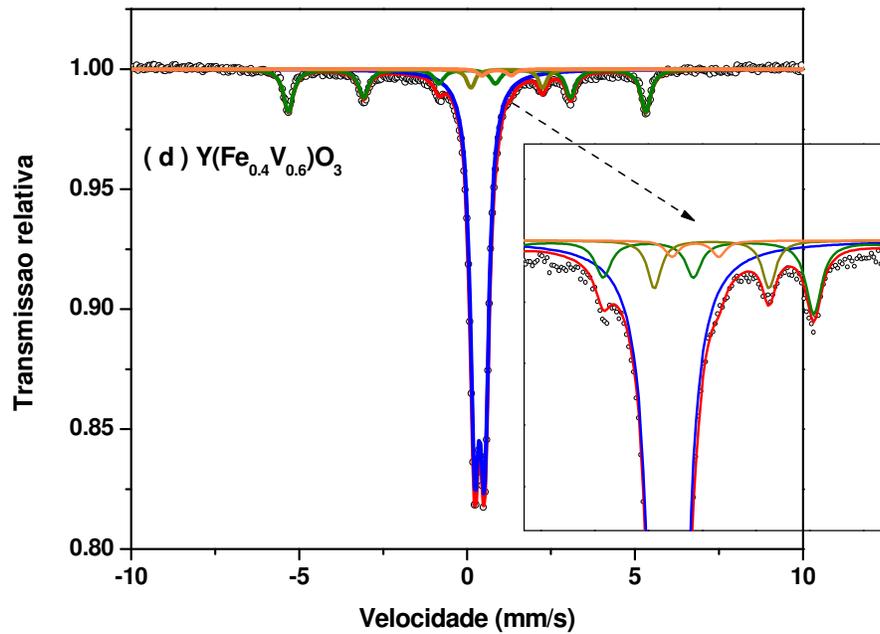


Figura 4.6 – Continuação.



A tabela 4.3 apresenta os parâmetros hiperfinos Mössbauer para as amostras de  $Y(Fe_xV_{1-x})O_3$ , em temperatura ambiente.

**Tabela 4.3** – Parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais das amostras  $Y(Fe_xV_{1-x})O_3$ , após realizado o tratamento térmico.

Amostra	Sítio	$\delta$ (mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	$B_{hf}$ (T)	$\Gamma$ (mm/s)	Área (%)
$Y(Fe_{0,1}V_{0,9})O_3$	Dubleto 1	0,38	0,30	-----	0,29	87,3
	Dubleto 3	1,10	2,30	-----	0,27	12,7
$Y(Fe_{0,2}V_{0,8})O_3$	Dubleto 1	0,37	0,29	-----	0,28	96,0
	Dubleto 3	1,10	2,19	-----	0,26	4,0
$Y(Fe_{0,3}V_{0,7})O_3$	Dubleto 1	0,46	0,29	-----	0,40	79,5
	Dubleto 2	0,88*	0,81*	-----	0,38	10,4
	Dubleto 3	1,18*	2,13*	-----	0,49	10,1
$Y(Fe_{0,4}V_{0,6})O_3$	Dubleto 1	0,37	0,29	-----	0,31	74,3
	Dubleto 2	0,88*	0,87*	-----	0,30*	1,3
	Dubleto 3	1,18	2,13	-----	0,30*	3,9
	$\alpha$ - Fe	0,00	0,00	33,0	0,35	20,5
$Y(Fe_{0,5}V_{0,5})O_3$	Dubleto 1	0,37	0,29	-----	0,31	39,3
	Dubleto 2	0,89	0,87*	-----	0,30*	1,0
	Dubleto 3	1,14	2,13*	-----	0,30*	1,3
	Dist. $B_{hf}$	0,38	-0,05	28,5	0,27*	43,3
	$\alpha$ - Fe	0,00*	0,00*	33,0	0,27	15,1

$\delta$  relativo ao  $\alpha$ -Fe / \* parâmetro fixado durante o ajuste.

Conforme observado na figura 4.6, todos os espectros Mössbauer apresentam como componente subspectral um dubleto com valor de  $\Delta E_Q$  médio igual a 0,29 mm/s e deslocamento isomérico médio de 0,39 (ver tabela 4.3). Esses valores indicam que essa componente corresponde ao Dubleto 1, identificado anteriormente. Mais uma vez, verifica-se que os valores de  $\Delta E_Q$  e  $\delta$  não sofrem variação em função da concentração de ferro.

Outro dubleto (Dubleto 3), com valores médios de  $\delta = 1,14$  mm/s e  $\Delta E_Q = 2,18$  mm/s, também foi identificado em todos os espectros. Esses valores indicam que essa componente corresponde ao cátion  $Fe^{+2}$  o qual, plausivelmente, também substitui o vanádio no sítio

cristalográfico 4b. O alto valor encontrado para o desdobramento quadrupolar pode ser atribuído ao grande número de vacâncias de oxigênio geradas pelo tratamento térmico em atmosfera redutora, aplicado à amostra após a fusão, que possivelmente posicionam-se próximas aos cátions ferrosos. Esse defeito complexo aumentou consideravelmente a contribuição de rede para interação quadrupolar neste sítio.

A partir da concentração  $X = 0,3$  um terceiro sítio, também correspondente ao cátion  $\text{Fe}^{+2}$ , pôde ser identificado nos espectros das amostras. Pelos valores médios do deslocamento isomérico (0,88 mm/s) e do desdobramento quadrupolar (0,85 mm/s), pode-se reconhecer essa componente como a mesma do Dupleto 2, anteriormente identificada.

Os três dubletos, mencionados anteriormente, apresentam sítios magneticamente diferentes para a mesma fase perovskita. Uma vez que o sítio 4b é aleatoriamente ocupado pelos elementos Fe e V, as vizinhanças dos cátions de Fe são diferentes (i.e. as interações V – O – V são mais prováveis para as amostras ricas em vanádio, ao passo que com o aumento da concentração de ferro as interações Fe – O – V se tornam predominantes e, assim, uma “fraca” ordem antiferromagnética é estabelecida).

As amostras  $\text{Y}(\text{Fe}_{0,4}\text{V}_{0,6})\text{O}_3$  e  $\text{Y}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3$  apresentam a impureza  $\alpha\text{-Fe}$  em uma proporção considerável. Tal fato se deve à instabilidade termoquímica da amostra e ao tratamento térmico em atmosfera redutora, pois ela atua mais intensamente nas vizinhanças dos cátions  $\text{Fe}^{+2}$ . Uma vez que esses cátions estão localizados próximos as vacâncias aniônicas, a redução química ocorre mais “facilmente” e, assim, ocorre à precipitação de  $\alpha\text{-Fe}$ .

Na medida em que a concentração de ferro aumenta, chegando a proporção de 50% em massa, observa-se o início de uma transição magnética, figura 4.6 (e). Isso significa que a temperatura de Néel para essa amostra é próxima a temperatura ambiente. Á vista disso, espera-se que a substituição do vanádio pelo ferro aumente a temperatura de transição magnética.

Com os dados da tabela 4.3, foi possível construir o gráfico (figura 4.7) que mostra a variação das áreas subspectrais das componentes magnéticas e paramagnéticas em função da concentração de ferro.

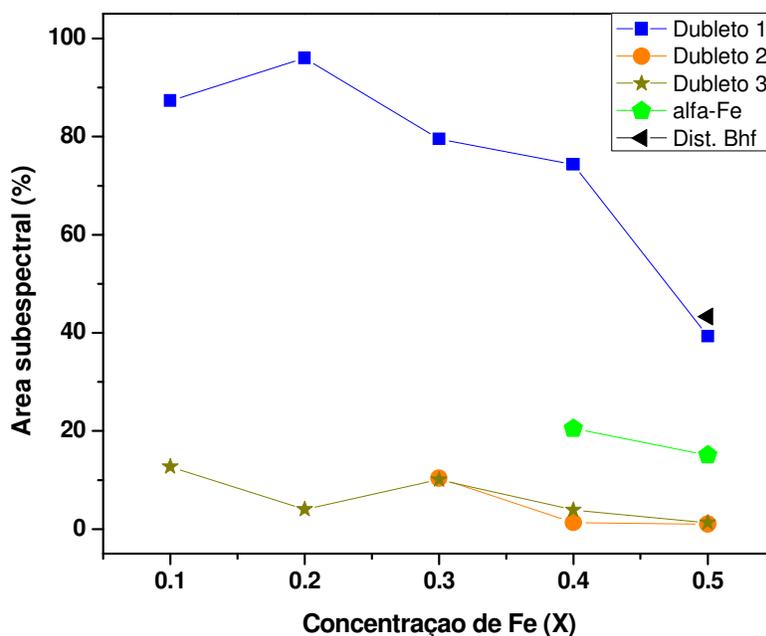
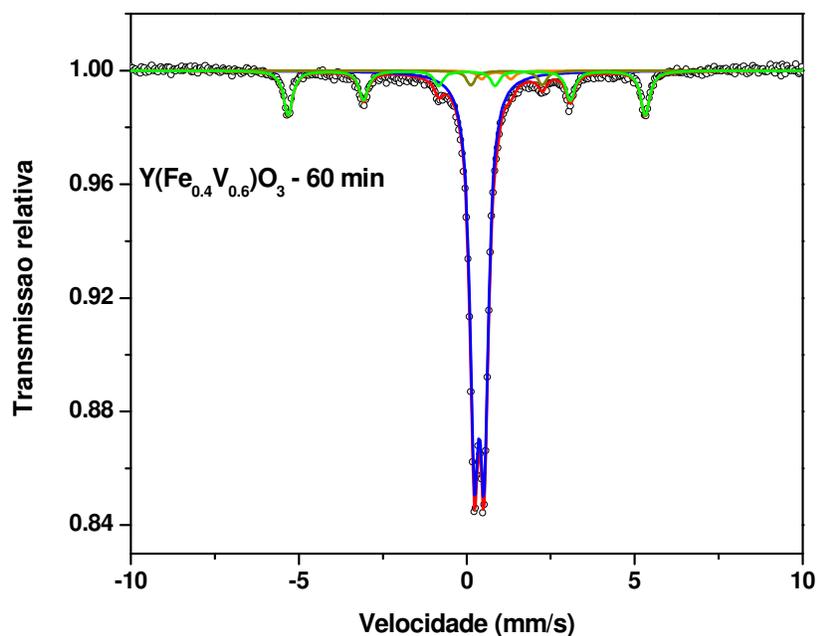


Figura 4.7 – Áreas subespectrais das amostras  $Y(Fe_xV_{1-x})O_3$ , após realizado o tratamento térmico.

Analisando o gráfico da figura 4.7, pode-se concluir que a substituição de vanádio por ferro gera a redução área subespectral da componente paramagnética referente ao ferro trivalente (Dupleto 1). Esse mesmo comportamento é atribuído ao Dupleto 2 e ao Dupleto 3. Observa-se a presença da impureza  $\alpha$ -Fe nas amostras em que  $X = 0,4$  e  $0,5$ . Isso ocorre porque as componentes paramagnéticas relativas aos Dubleto 2 e Dupleto 3 são reduzidas quimicamente de tal forma a gerar uma separação de fases e, assim, formar o  $\alpha$ -Fe.

Baseado no valor do deslocamento isomérico da distribuição de campo magnético hiperfino (ver tabela 4.3), verifica-se que a origem da transição magnética observada no espectro da amostra para  $X = 0,5$  (figura 4.6(e)) se deve porque acontece a magnetização parcial da componente paramagnética trivalente do Dupleto 1.

A imagem 4.8 mostra o espectro Mössbauer da amostra  $Y(Fe_{0,4}V_{0,6})O_3$ , tomado em temperatura ambiente, após um prolongado tratamento térmico em atmosfera redutora (i.e. fluxo de hidrogênio). A tabela 4.4 apresenta os parâmetros hiperfinos dessa amostra.



**Figura 4.8** – Espectro Mössbauer medido em temperatura ambiente para amostra com  $X = 0,4$  após tratamento térmico de 60 minutos à  $800^{\circ}\text{C}$  em atmosfera redutora.

— Dubleto 1, — Dubleto 2, — Dubleto 3 e —  $\alpha\text{-Fe}$ .

**Tabela 4.4** – Parâmetros hiperfinos para a amostra  $\text{Y}(\text{Fe}_{0,4}\text{V}_{0,6})\text{O}_3$  após tratamento térmico de 60 minutos.

Amostra	Sítio	$\delta$ (mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	$B_{\text{hf}}$ (T)	$\Gamma$ (mm/s)	Área (%)
$\text{Y}(\text{Fe}_{0,4}\text{V}_{0,6})\text{O}_3$	Dubleto 1	0,37	0,29	-----	0,30	75,0
	Dubleto 2	0,88*	0,87*	-----	0,30*	1,8
	Dubleto 3	1,18*	2,13	-----	0,31*	3,1
	$\alpha\text{-Fe}$	0,00	0,00	33,0	0,32	20,1

Com bases nas informações das tabelas 4.3 e 4.4, verifica-se que o tratamento térmico na temperatura de  $800^{\circ}\text{C}$  por 60 minutos em fluxo de hidrogênio não influencia o sistema de forma significativa para a amostra com  $X = 0,4$ . Assim, conclui-se que o tratamento térmico em atmosfera redutora a  $800^{\circ}\text{C}$  por 20 minutos é suficiente para estabilizar termoquimicamente o material.

A figura 4.9 mostra os espectros Mössbauer da amostra  $\text{Y}(\text{Fe}_{0,3}\text{V}_{0,7})\text{O}_3$  para  $28\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$ .

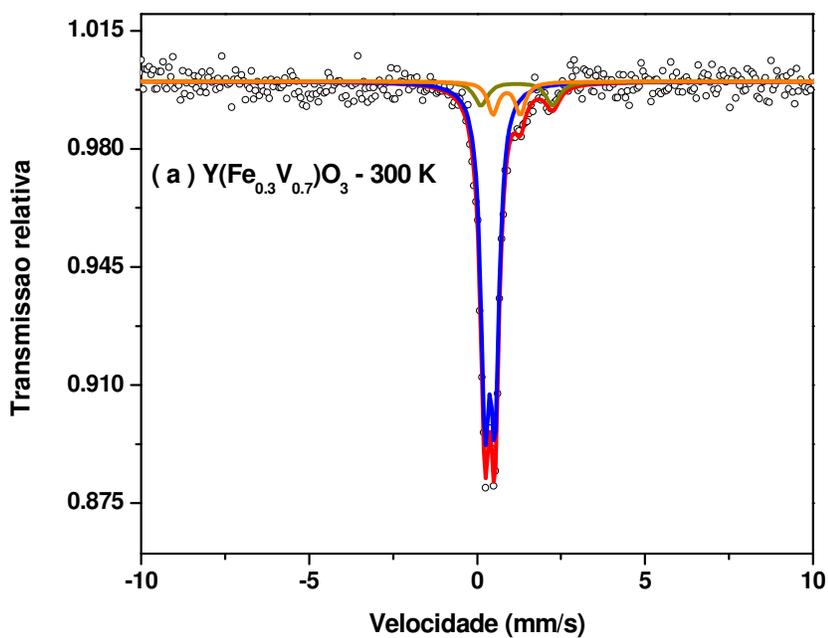


Figura 4.9 – Espectros Mössbauer da amostra  $Y(Fe_{0.3}V_{0.7})O_3$  variando a temperatura.

— Distr. Bhf, — Dubleto 1 ( $Fe^{+3}$ ), — Dubleto 2 ( $Fe^{+2}$ ), — Dubleto 3 ( $Fe^{+2}$ ), — Sexteto 1 ( $Fe^{+3}$ ) e — Sexteto 2 ( $Fe^{+3}$ ).

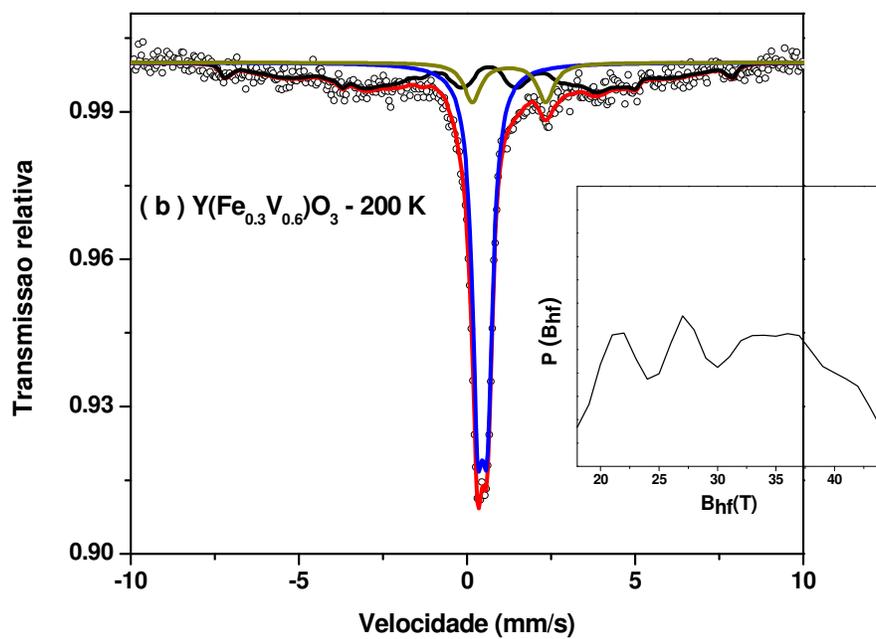


Figura 4.9 – Continuação.

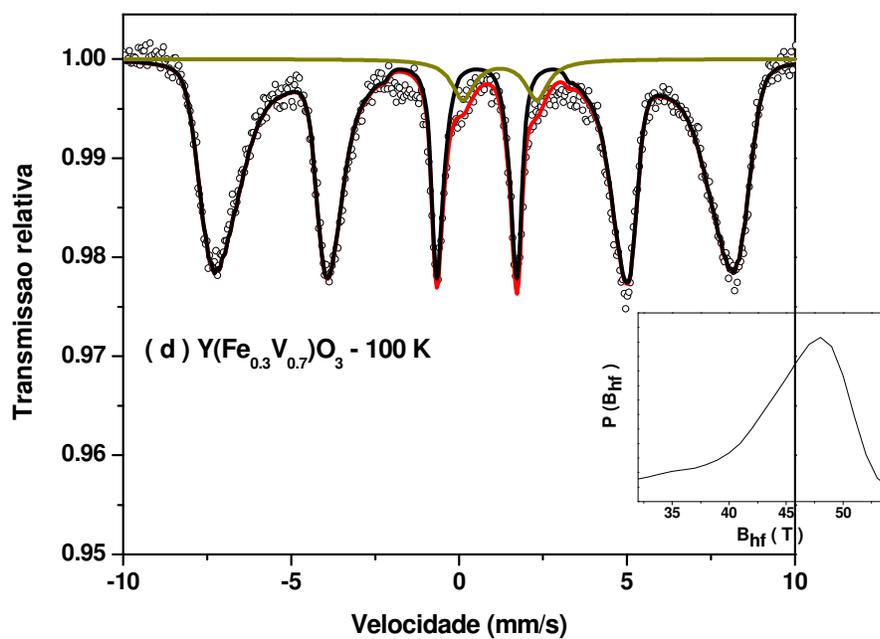
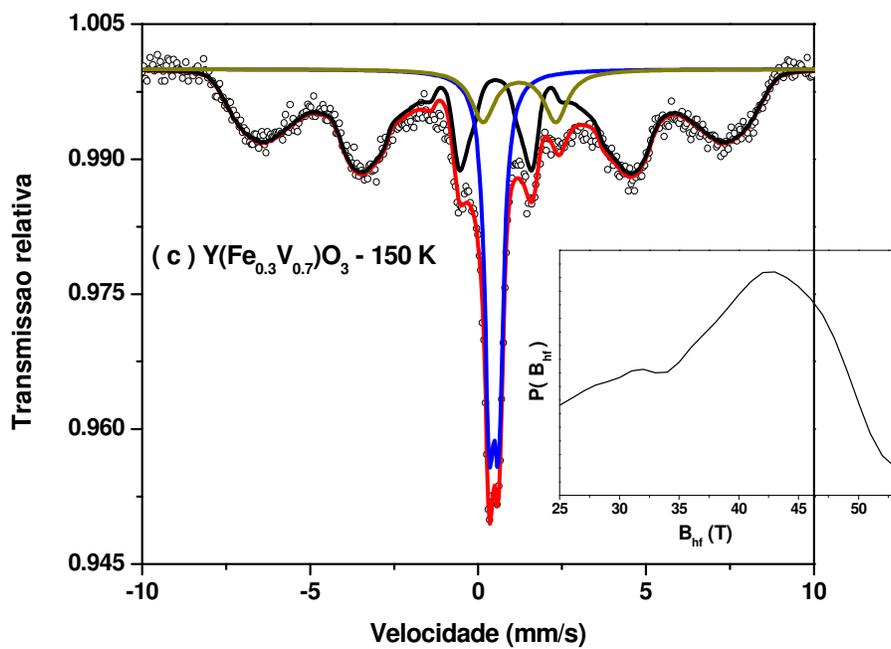
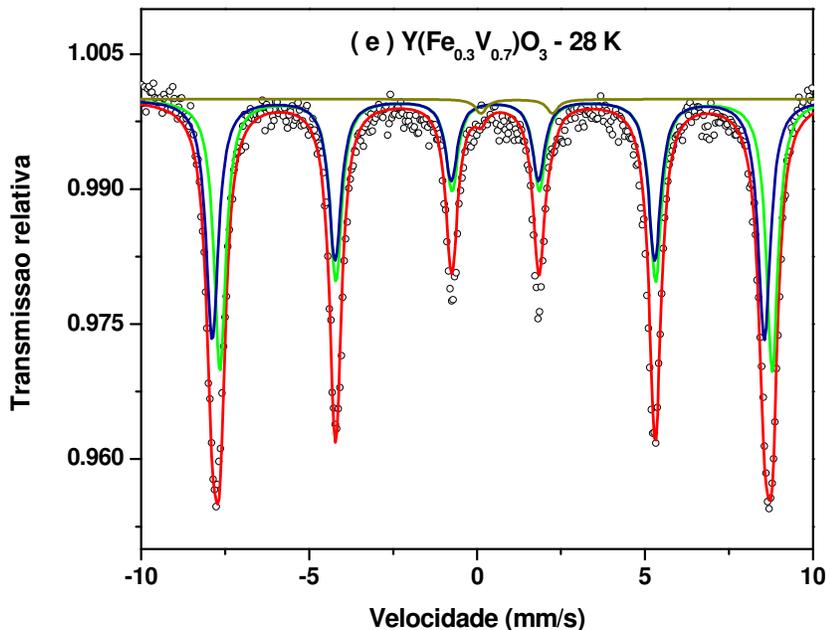


Figura 4.9 – Continuação.



Conforme mostra a figura 4.9, em temperatura ambiente a amostra  $Y(Fe_{0,3}V_{0,7})O_3$  apresenta 3 dubletos discretos em sítios diferentes, sugerindo um comportamento paramagnético devido às interações Fe – O – V. Na temperatura de 200 K, o material começa a passar por uma transição magnética, entretanto o caráter paramagnético é dominante porque os dubletos 1 e 3 exercem maior influência no comportamento do material. Observa-se ainda, uma considerável redução da área do dubleto 2, sendo este substituído por uma distribuição de campo magnético hiperfino na temperatura de 200 K. A área dessa distribuição aumenta e se torna majoritária na temperatura de 100 K, coexistindo com o dubleto 3. Esse comportamento revela que o decréscimo da temperatura induz o ordenamento magnético no material.

Na temperatura de 28 K, a distribuição não existe e o espectro apresenta dois sextetos discretos juntamente com o Dubleto 3, indicando que o material está magneticamente ordenado.

A tabela 4.5 apresenta os parâmetros hiperfinos correspondentes a amostra  $Y(Fe_{0,3}V_{0,6})O_3$  para diferentes temperaturas.

**Tabela 4.5** – Parâmetros hiperfinos em baixa temperatura para a amostra no qual X = 0,3.

Temperatura	Sítio	$\delta$ (mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	$B_{hf}$ (T)	$\Gamma$ (mm/s)	Área (%)
300 K	Dubleto 1	0,46	0,29	-----	0,40	79,5
	Dubleto 2	0,88*	0,81*	-----	0,38	10,4
	Dubleto 3	1,18*	2,13*	-----	0,49	10,1
200 K	Dubleto 1	0,46	0,29	-----	0,40	52,6
	Dubleto 3	1,15	2,19	-----	0,60	10,3
	Dist. $B_{hf}$	0,53	-0,03	31,9	0,27*	37,2
150 K	Dubleto 1	0,48	0,28	-----	0,34	23,1
	Dubleto 3	1,14	2,16	-----	0,84	9,5
	Dist. $B_{hf}$	0,50	-0,06	37,5	0,27*	67,4
100 K	Dubleto 3	1,21	2,20	-----	0,82	6,3
	Dist. $B_{hf}$	0,49	-0,08	45,2	0,27*	93,7
28 K	Dubleto 3	1,18*	2,13*	-----	0,40*	1,3
	Sexteto 1	0,56	0,01	51,0	0,42	51,2
	Sexteto 2	0,43	-0,19	50,9	0,44	47,5

$\delta$  relativo ao  $\alpha$ -Fe / \* parâmetro fixado durante o ajuste.

Observa-se que foi necessário fixar os alguns parâmetros para se obter os ajustes adequados aos espectros. Baseado nos valores dos parâmetros  $\Delta E_Q$  para o Dupleto 3, entende-se que a vizinha do ferro nesse sítio é muito distorcida e que sua existência ocorre até a temperatura de 28 K.

Verifica-se que na temperatura de 28 K, as larguras de linha dos sextetos 1 e 2 são muito próximas. Esse fato também foi observado nos valores dos campos magnéticos hiperfinos e, assim, podemos concluir que nessa temperatura existe o cátion  $Fe^{+3}$  em dois sítios equivalentes.

A figura 4.10 mostra o comportamento das áreas das componentes magnéticas e paramagnéticas em função da temperatura. Em seguida, A figura 4.11 apresenta o campo magnético hiperfino em função da temperatura para a amostra  $Y(Fe_{0,3}V_{0,7})O_3$ .

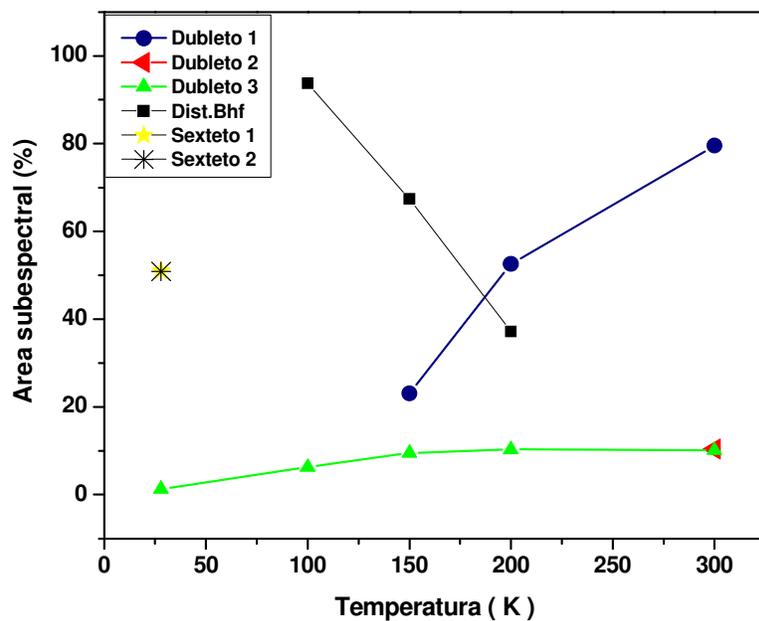


Figura 4.10 – Áreas subespectrais das componentes da amostra  $Y(Fe_{0,3}V_{0,6})O_3$  em função da temperatura.

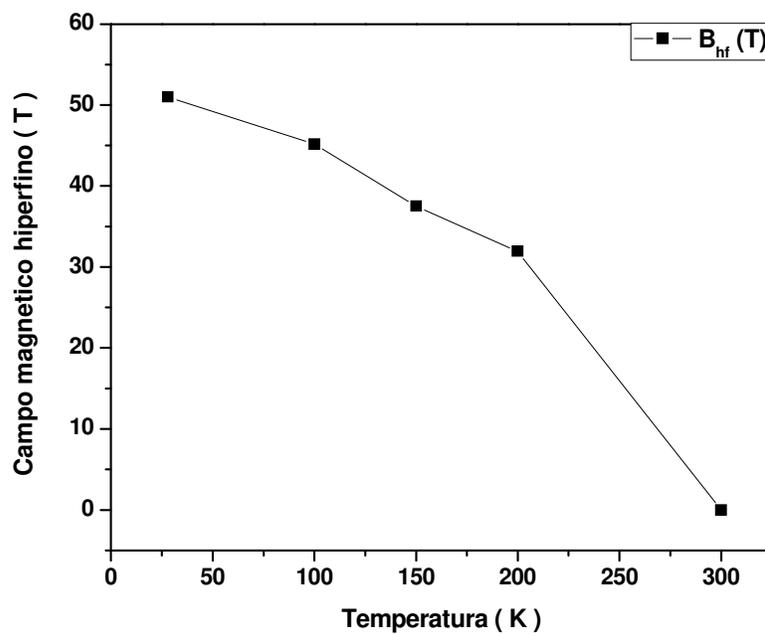


Figura 4.11 – Campo magnético hiperfino em função da temperatura.

Com base na imagem 4.10 e na tabela 4.5 é possível observar que a diminuição da temperatura induz a magnetização do material. Esse efeito é similar ao efeito do aumento da concentração de ferro nas amostras  $Y(Fe_xV_{1-x})O_3$ , conforme discutido anteriormente.

Através da imagem 4.11 verifica-se que o campo magnético hiperfino aumenta com a diminuição da temperatura. Assim, a amostra passa por uma transição magnética, onde em temperatura ambiente possui um comportamento paramagnético e atinge o ordenamento magnético na temperatura de 28K.

#### 4.4 MAGNETOMETRIA

---

Na figura 4.12 são mostradas as medidas de magnetização em função da temperatura, obtidas nos protocolos ZFC e FC, sob ação de diferentes campos magnéticos aplicados para a amostra  $YVO_3$ .

Com base na figura 4.12, evidencia-se que as curvas ZFC e FC praticamente não sofrem alterações nas suas formas quando o campo magnético aplicado varia. Os resultados de  $M \times T$ , obtidos para a amostra  $YVO_3$ , são muito semelhantes aos reportados na literatura [7, 8, 30]. Essa amostra apresentou uma temperatura de transição magnética de, aproximadamente, 117 K. Esse resultado é muito próximo ao encontrado no trabalho de Tung et al. [7]. Dessa forma, os resultados encontrados para a amostra sintetizada possuem uma maior confiabilidade.

Tendo em vista que  $T_N$  é praticamente constante quando  $H$  varia, pode-se afirmar que a transição magnética é induzida pela variação da temperatura, enquanto que o campo  $H$  exerce influência direta sobre a magnitude da magnetização. Observa-se que a magnetização apresenta coincidência total das curvas ZFC e FC até a temperatura de 128 K e, abaixo dessa, essas curvas são diferentes. Segundo Tung e colaboradores [7], isso ocorre porque na medida do tipo FC os momentos magnéticos se orientam preferencialmente na direção do campo magnético aplicado. Já no caso ZFC, a rede com os momentos “congelados” está aleatoriamente distribuída e, assim, um campo magnético pouco intenso não é suficiente para realinhar os momentos na direção do campo  $H$  aplicado [7].

Para  $H = 50$  Oe a curva FC cresce rapidamente logo abaixo de  $T_N$  e apresenta um máximo em  $T \sim 107$  K. No intervalo entre  $91 \text{ K} \leq T \leq 107 \text{ K}$ , a curva é descendente até atingir um mínimo local. Abaixo de 91 K, a magnetização aumenta conforme a temperatura diminui

e atinge um valor praticamente constante no intervalo de 10 K a 46 K. A magnetização ZFC, por sua vez, decresce monotonamente abaixo  $T_N$  e em temperaturas inferiores a 47 K atinge valores aproximadamente constantes. Esses comportamentos nas curvas ZFC e FC se repetem para  $H = 500$  Oe e  $H = 1$  kOe, como pode ser visto na figura 4.12.

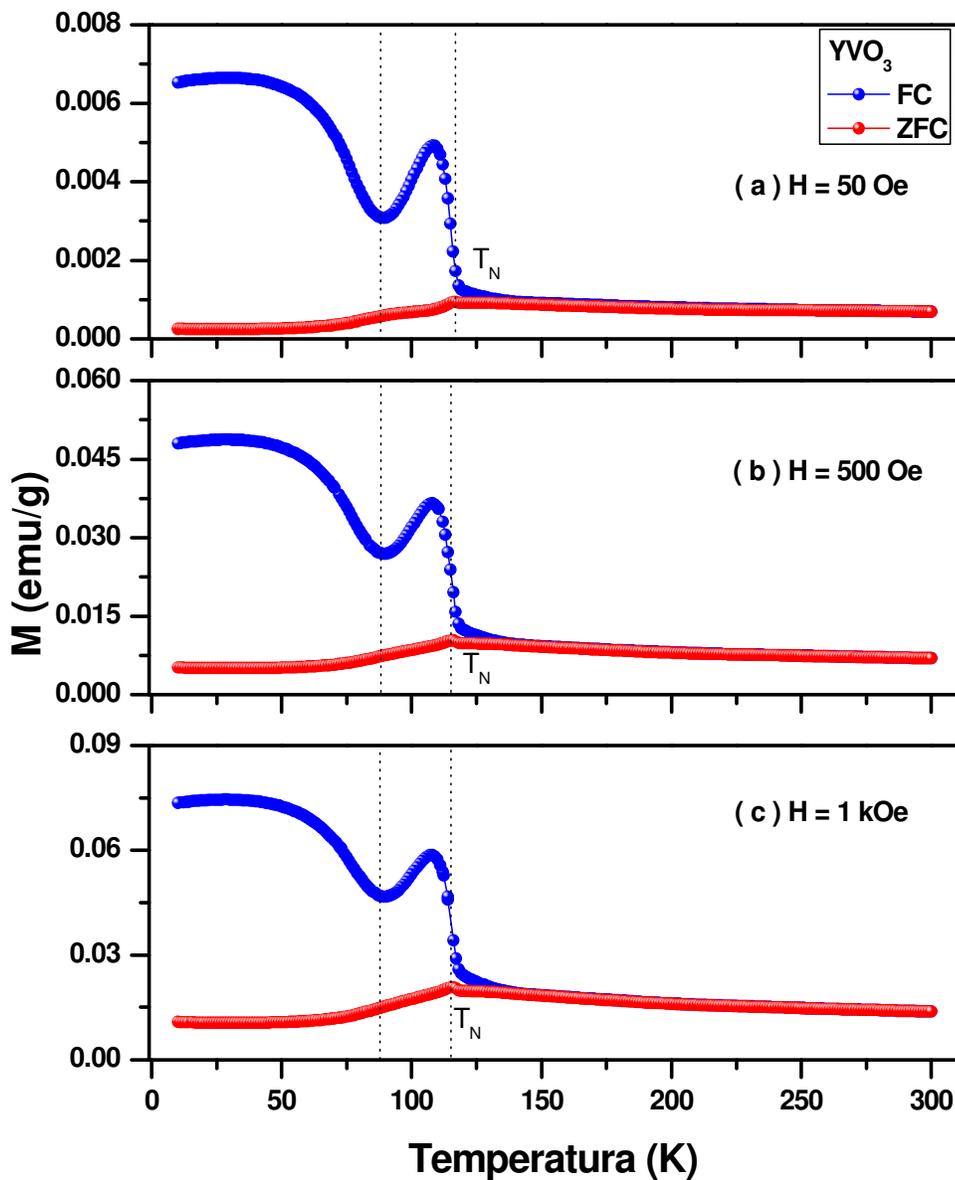


Figura 4.12 – Magnetização em função da temperatura para amostra com  $x = 0,0$  medidas em diferentes campos.

As curvas de magnetização em função da temperatura (ZFC e FC) para a amostra  $Y(Fe_{0,1}V_{0,9})O_3$  são apresentadas na figura 4.13.

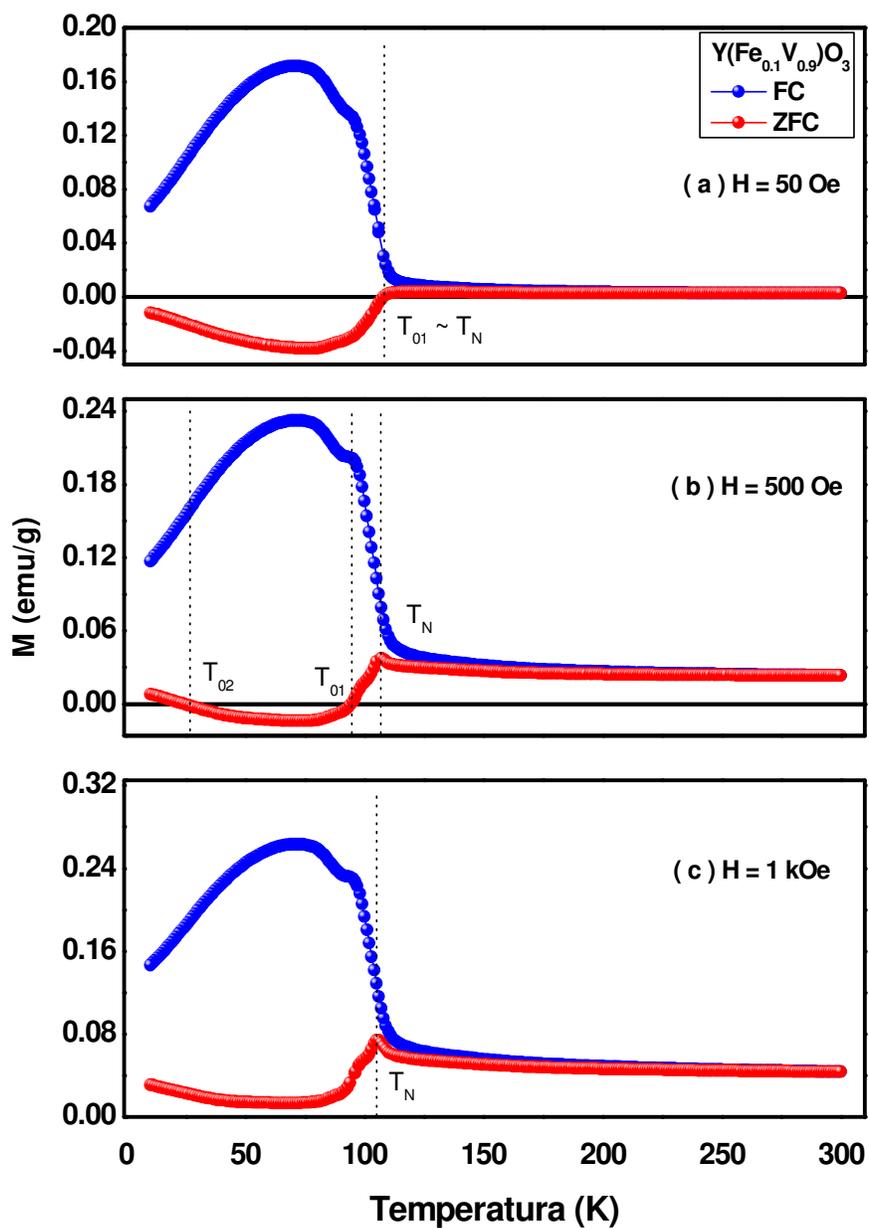


Figura 4.13 - Magnetização em função da temperatura para amostra com  $x = 0,1$  medidas em diferentes campos.

Conforme mostra a figura 4.13 (a, b, c), as formas das curvas de magnetização nos protocolos ZFC e FC apresentam comportamentos similares para  $H = 500$  Oe e  $H = 1$  kOe. Para  $H = 50$  Oe, os aspectos dos caminhos são “levemente” diferentes quando comparados aos obtidos sob campos magnéticos aplicados com maiores intensidades.

Foi observado a reversão da magnetização na curva ZFC para amostra  $Y(Fe_{0,1}V_{0,9})O_3$ , quando os campos magnéticos aplicados eram iguais a 50 Oe e 500 Oe (figura 4.13 (a, b)). Esse fenômeno gera um comportamento anômalo nas curvas ZFC e FC. No caso de  $H = 50$  Oe, verifica-se que a temperatura de transição magnética coincide com a temperatura de compensação ( $T_N \sim T_{01} \sim 108$  K). No intervalo  $10$  K  $< T < 107$  K, para o modo ZFC, a magnetização é sempre negativa e possui um mínimo em  $T \sim 77$  K, enquanto que a curva FC apresenta um rápido crescimento até um valor máximo logo abaixo de  $T_N$  e, diminuindo a temperatura, inicia-se um decrescimento linear na faixa de temperatura  $10$  K  $< T < 76$  K. Observa-se que a substituição do vanádio pelo ferro na matriz de  $YVO_3$  gera uma supressão parcial do comportamento ascendente e descendente da magnetização FC (observada para o  $YVO_3$ ) em temperaturas inferiores à  $T_N$ . Para  $H = 500$  Oe (figura 4.13(b)), verifica-se a existência de duas temperaturas de compensação ( $T_{01} = 95$  K e  $T_{02} = 24$  K) e o início da transição magnética em  $T_N \sim 109$  K.

A origem da magnetização reversa observada pode ser atribuída à interação Dzyaloshinskii-Moriya (DM), no qual consiste em um efeito de ordem superior que ocorre em íons já acoplados antiferromagneticamente, resultando numa suave inclinação dos *spins* [7]. O fato da existência dos íons  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $V^{+3}$  e vacâncias aniônicas nesta amostra, observados por espectroscopia Mössbauer, podem contribuir para o comportamento anômalo observado na magnetização para  $H = 50$  Oe e  $H = 500$  Oe, pois a interação de supertroca assimétrica depende das interações magnéticas entre os íons da amostra. O aumento de  $H$  provoca o desaparecimento do fenômeno da magnetização reversa, sinalizando que o campo magnético aplicado deve ter considerável papel na interação Dzyaloshinskii-Moriya. Entretanto, Como mencionado no capítulo 2, ainda não existe um consenso para explicar a magnetização reversa observada no  $YVO_3$  e estudos ainda estão em andamento para elucidá-la, assim como para a amostra sintetizada no presente trabalho.

Não foi observado diamagnetismo anômalo para o caso onde  $H = 1$  kOe (figura 4.13 (c)). Nesse caso, as curvas ZFC e FC apresentam valores positivos para a magnetização.

Na figura 4.14 são apresentadas as medidas de magnetização em função da temperatura (ZFC e FC) para a amostra  $Y(Fe_{0,5}V_{0,5})O_3$ .

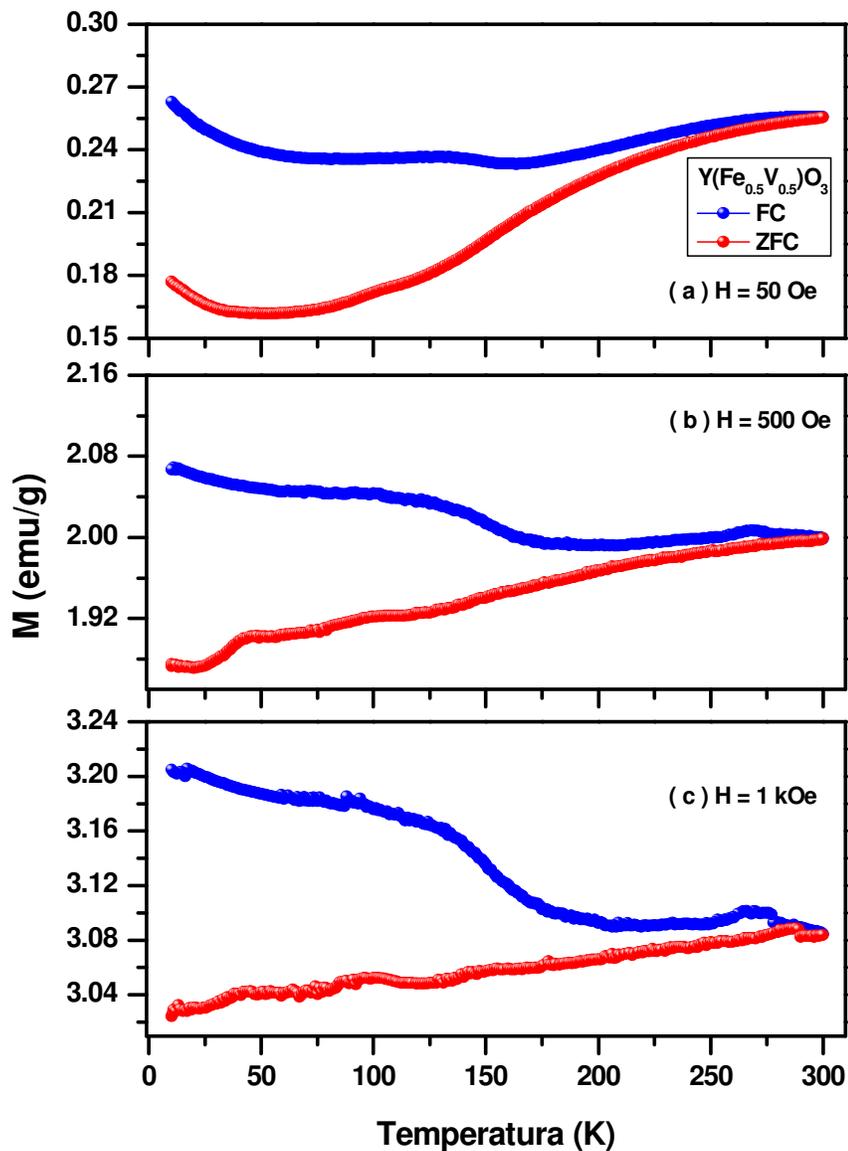


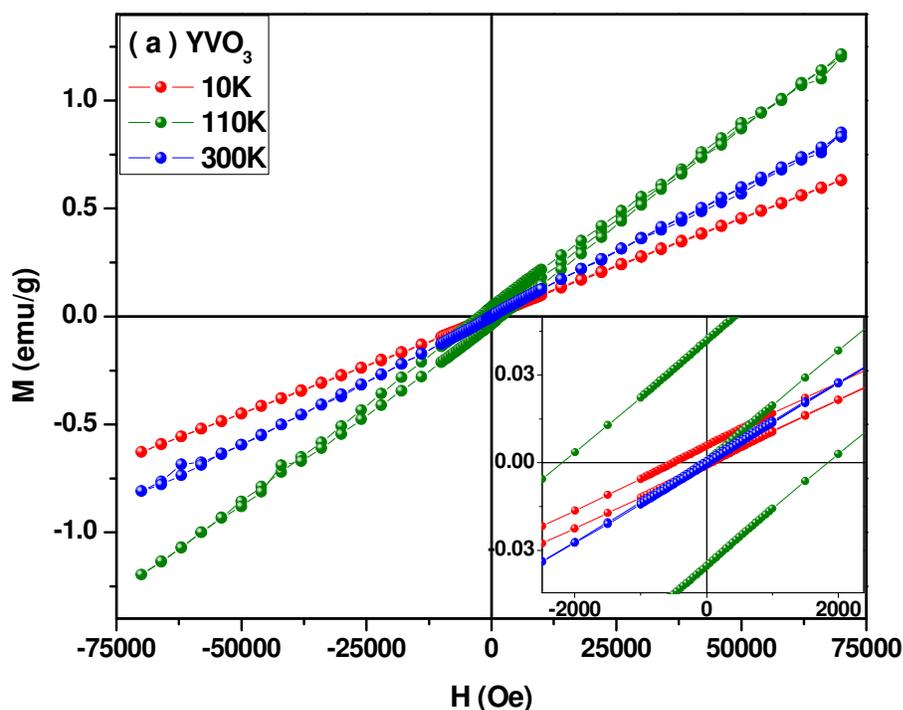
Figura 4.14 - Magnetização em função da temperatura para amostra com  $x = 0,5$  medidas em diferentes campos.

Como foi observado na figura anterior, as curvas nos protocolos ZFC e FC apresentam visíveis variações nos seus caminhos quando o campo magnético aplicado é alterado.

Observa-se que para  $H = 50$  Oe (figura 4.14 (a)), a curva ZFC decresce monotonamente conforme a temperatura diminui e possui um mínimo em  $T \sim 53$  K. Por sua vez, a curva FC apresenta uma suave “queda” com mínimo local em  $T \sim 159$  K. Para  $H = 500$

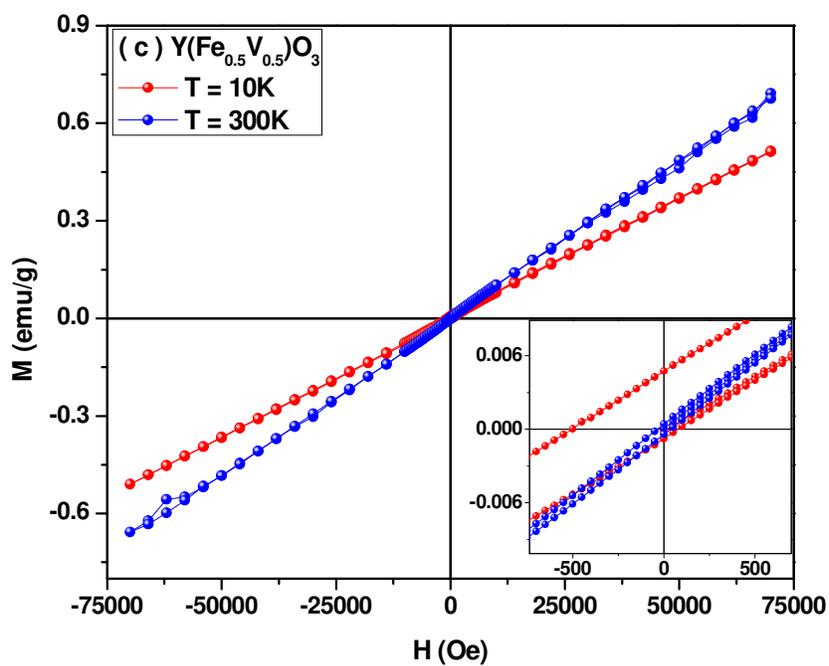
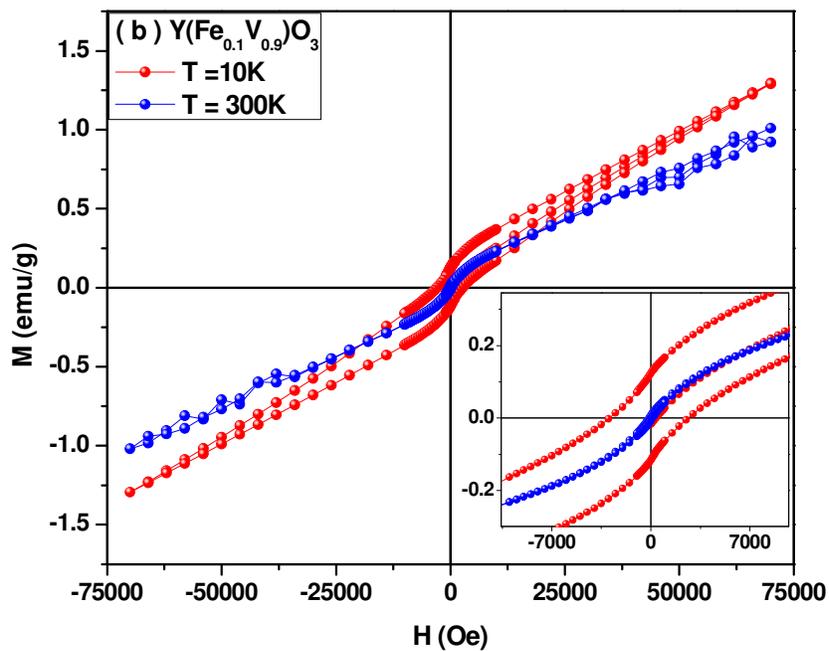
Oe, a magnetização ZFC tem comportamento praticamente linear no intervalo  $110\text{ K} < T < 300\text{ K}$  e uma queda acentuada em  $23\text{ K} < T < 45\text{ K}$ . A curva FC possui um vale muito suave no intervalo  $167\text{ K} < T < 253\text{ K}$  e conforme a temperatura diminuiu, a partir de  $167\text{ K}$ , verifica-se que a intensidade da magnetização aumenta. Quando  $H = 1\text{ kOe}$  (figura 4.14 (c)), verifica-se que a curva ZFC apresenta um decréscimo praticamente linear no intervalo entre  $10\text{ K} < T < 300\text{ K}$ . Por sua vez, a curva FC possui um valor aproximadamente constante entre  $171\text{ K} < T < 300\text{ K}$ . A partir de  $171\text{ K}$ , a intensidade da magnetização FC aumenta conforme a temperatura diminui. Evidencia-se que a temperatura de transição magnética, para a amostra  $\text{Y}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3$ , é muito próxima de  $300\text{ K}$ . Esse resultado é esperado, pois a matriz  $\text{YFeO}_3$  na sua forma massiva apresenta ordenamento antiferromagnético abaixo de  $T_N = 644\text{ K}$  [35, 36, 37].

A figura 4.15 mostra as curvas de magnetização em função do campo aplicado em diferentes temperaturas para as amostras  $\text{YVO}_3$ ,  $\text{Y}(\text{Fe}_{0,1}\text{V}_{0,9})\text{O}_3$  e  $\text{Y}(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3$ .



**Figura 4.15** - Curvas de  $M \times H$  em diferentes temperaturas para as amostras com  $X = 0,0 - 0,1 - 0,5$ . O inset das figuras mostra a ampliação da região de baixo campo.

Figura 4.15 – Continuação.



Com base nos gráficos da figura 4.15 (a, b, c), verifica-se que até  $H = \pm 75$  kOe não foi possível observar a saturação da magnetização. As curvas de  $M \times H$  para as amostras  $Y\text{VO}_3$

(figura 4.15 (a)) apresentam comportamentos lineares nas temperaturas de 10 K e 300 K. Em temperatura ambiente, essa amostra é paramagnética com os orbitais desordenados numa estrutura cristalina ortorrômbica. Por sua vez, na temperatura de 110 K, o material possui ordenamento antiferromagnético do tipo C inclinado em uma estrutura cristalina monoclinica com orbitais ordenados [7]. Dessa forma, o comportamento histerético observado para amostra na região de baixo campo, quando  $T = 110$  K, se deve a uma contribuição ferromagnética fraca que resulta do acoplamento do tipo antiferromagnético inclinado das sub-redes do vanádio. Observa-se que em 10 K a curva de  $M \times H$  é assimétrica. e estudos mais detalhados estão em andamento para melhor compreender a origem dessa assimetria.

Para a amostra  $Y(Fe_{0,1}V_{0,9})O_3$  em 300 K, observa-se um desvio da linearidade para  $H > 38$  kOe e  $H < -38$  kOe. Verifica-se que a curva (quase simétrica em relação à origem) apresenta um comportamento histerético na temperatura de 10K. Provavelmente, a sua origem se deve a uma contribuição ferromagnética fraca devido à inclinação da rede dos momentos do Fe. Além disso, foi reportado na literatura que a inomogeneidade da rede com spins em campos aleatórios (sub-rede A) fixa em uma matriz com spins fortemente acoplados antiferromagneticamente (sub-rede B) origina o *weak* ferromagnetismo presente no  $YVO_3$ , em baixa temperatura [7]. Dessa forma, as duas redes (Fe e do V) podem, simultaneamente, gerar o comportamento histerético observado.

As curvas para a amostra  $Y(Fe_{0,5}V_{0,5})O_3$  (figura 4.15 (c)) apresentam comportamentos lineares nas temperaturas de 10 K e de 300 K. Tal fato ocorre porque existe um comportamento antiferromagnético dominante nessas temperaturas. Para essa amostra, segundo os resultados da espectroscopia Mössbauer em temperatura ambiente, observa-se ainda um sinal significativo do caráter paramagnético relativo à sub-rede do ferro. Além disso, existe uma parcela referente à fase espúria  $\alpha$ -Fe. Em 10 K, verifica-se a ocorrência de uma assimetria da curva. Como já mencionando, estudos estão em andamento a fim de entender esse comportamento.

---

# CAPÍTULO 5

---

## CONCLUSÕES

1. O processo de fusão a arco das amostras resultou na formação da fase principal e em uma fase secundária ( $YVO_4$ ) nos sistemas com concentração  $0,0 \leq X \leq 0,4$ . Entretanto, para  $X = 0,5$  a amostra como-fundida apresentou-se monofásica.
2. O tratamento térmico em fluxo de  $H_2$  foi eficiente para obter-se os óxidos pseudo-ternários monofásicos para as amostras com  $0,0 \leq X \leq 0,3$ . Contudo, a redução química gerou a precipitação da impureza  $\alpha$ -Fe nas amostras com  $X = 0,4$  e  $X = 0,5$ .
3. Em temperatura ambiente, as amostras com  $0,1 \leq X \leq 0,3$  apresentam simetria ortorrômbica com grupo espacial  $Pbnm$ , assim como as perovskitas simples, conforme evidenciado pela análise difratométrica e refinamento Rietveld.
4. Os elementos Fe e V compartilham o mesmo sítio cristalográfico.
5. A substituição do vanádio pelo ferro influencia a transição magnética, indicando que a temperatura de ordenamento magnético é aumentada, quando comparada à temperatura de Néel do  $YVO_3$ .
6. O tratamento térmico em atmosfera redutora gera vacâncias aniônicas na estrutura perovskita, de forma que afeta a vizinhança do ferro e, assim, geram 3 sítios magneticamente distintos para os íons de ferro, em temperatura ambiente.
7. Em temperatura ambiente, o dubleto observado no espectro Mössbauer refere-se ao cátion  $Fe^{+3}$  e é uma característica permanente em todas as amostras sintetizadas.
8. O aumento da concentração de ferro na estrutura tem efeito idêntico ao de se resfriar a amostra de perovskita mais rica em vanádio.
9. Reproduziu-se com sucesso a amostra  $YVO_3$  via fusão a arco.
10. Para a amostra  $YVO_3$ , a variação do campo magnético aplicado não altera a temperatura de transição magnética.
11. A amostra  $Y(Fe_{0,1}V_{0,9})O_3$  apresenta magnetização reversa para  $H = 50$  Oe ( $T_{01} \sim 108$  K) e  $H = 500$  Oe ( $T_{02} = 95$  K e  $T_{03} = 24$  K).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SILVA, A. R. Q. **Síntese e Caracterização das Perovskitas  $\text{CaTiO}_3$  e  $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Er}_x\text{Yb}_y\text{TiO}_3$** . 2016. 66 f. Dissertação (mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz, 2016.
- [2] ANDERSON, M. T. et al. B-cations arrangements in double perovskites. **Progress in Solid State Chemistry**, vol. 22, n. 3, p. 197-233, 1993.
- [3] TILLEY, R. J. D. **Perovskites: structure-property relationships**. John Wiley & Sons, 2016.
- [4] WOLFRAM, T.; ELLIALTIUGLU, S. **Eletronic and optic propeties of d-band perovskites**. Cambridge University Press, 2006.
- [5] NAGRARE, B. S. et al. Hyperfine interaction, Raman and magnetic study of  $\text{YFeO}_3$  nanocrystals. **Solid State Communications**, v.280, p. 32-38, 2018.
- [6] WU, A. et al. Crystal growth and magnetic property of  $\text{YFeO}_3$  crystal. **Bulletin Materials Science**, vol. 35, n. 2, p. 259–263, 2012.
- [7] TUNG, L. D. et al. Magnetization reversal in orthovanadate  $\text{RVO}_3$  compounds (R = La, Nd, Sm, Gd, Er e Y): Inhomogeneities caused by defects in the orbital sector of quasi one-dimensional orbital systems. **Physical Review B**, vol. 75, 2007.
- [8] REN, Y. et al. Magnetic properties of  $\text{YVO}_3$  single crystals. **Physical Review B**, vol. 62, 2000.
- [9] BAIBICH, M. N. et al. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. **Physical Review Letters**, vol. 61, p. 2472-2475, 1988.
- [10] JIN, S. et al. Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films. **Science**, v.264, p. 413 – 415, 1994.
- [11] SILVA, R. X. **Síntese e caracterização de perovskitas complexas multiferróicas com estrutura dupla ordenada**. 2015. 161f. Tese (Doutorado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2015.
- [12] HILL, N. A. Why are there so few magnetic ferroelectrics?. **Journal of Physical Chemistry B**, vol. 104, p.6694-6709, 2000.
- [13] ANDROULAKIS, J.; KATSARAKIS, N.; GIAPINTYAKIS, J. Realization of  $\text{La}_2\text{MnVO}_6$ : search for half-metallic antiferromagnetism?. **Solid State Communications**, vol. 124, p.77-81, 2002.
- [14] A perovskite mineral. Disponível em: <[https://en.wikipedia.org/wiki/Perovskite\\_\(structure\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Perovskite_(structure))>. Acesso em: 19 de fevereiro de 2018.

- [15] Lev Perovski. Disponível em: <[https://en.wikipedia.org/wiki/Lev\\_Perovski](https://en.wikipedia.org/wiki/Lev_Perovski)>. Acesso em: 19 de fevereiro de 2018.
- [16] GALASSO, F. S. **Structure, properties and preparations of perovskite-type compounds**. Pergamon Press, 1969.
- [17] MEGAW, H. D. Crystal Structure of barium titanium oxide and other double oxides of perovskites type. **Transactions of the Faraday Society**, v. 42, p. 224-231, 1946.
- [18] MARTÍNEZ-LOPE, M. J. et al. Evolution of the crystal structure of  $RVO_3$  (R= La, Ce, Pr, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y) perovskites from neutron powder diffraction data. **Inorganic Chemistry**, v.47, n. 7, p. 2634 – 2640, 2008.
- [19] PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. **Chemical Reviews**, vol. 101, n.7, p. 1981 – 2018, 2001.
- [20] SANTOS, G. O. S. et al. Síntese eletroquímica de nanopartículas de  $BaTiO_3$  dopadas com íons lantânio. In: XXI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA. Fortaleza, 2016. **Anais eletrônicos**, v. 1. Disponível em < <https://proceedings.science/cobeq/cobeq-2016/papers/sintese-eletoquimica-de-nanoparticulas-de-batio3-dopadas-com-ions-lantanio?lang=pt-br> >. Acesso em 20 de junho de 2018.
- [21] GOLDSCHMIDT, V. M. Crystal structure and chemical correlation. **Ber. Dtsch. Chem. Ges.**, n. 60, p. 1263-1296, 1927.
- [22] LI, C.; SOH, K. C. K.; WU, P. Formability of  $ABO_3$  perovskites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 372, p. 40 - 48, 2004.
- [23] RIEDEL, R.; CHEN, I. **Ceramics science and technology: materials and properties**. John Wiley & Sons, 2011.
- [24] TATSUMI, I. **Structure and properties of perovskites oxides**. Springer, 2009.
- [25] BLAKE, G. R. et al. Neutron diffraction, X-ray diffraction and specific heat studies of orbital ordering in  $YVO_3$ . **Physical Review B**, v.65, 2002.
- [26] REEHUIS, M. et al. Neutron diffraction study of  $YVO_3$ ,  $NdVO_3$  and  $TbVO_3$ . **Physical Review B**, v.73,2006.
- [27] BENCKISER, E. V. **Optical spectroscopy of orbital and magnetic excitations in vanadates and cuprates**. Dissertation (Doctorate in Mathematics and Natural Sciences), University of Cologne, Stuttgart, 2007.
- [28] PAVARINI, E. et al. **Quantum materials: experiments and theory modeling and simulation**. Forschungszentrum Jülich. 2016.
- [29] MIYASAKA, S. et al. Spin-orbital phase diagram of perovskite-type  $RVO_3$  (R = rare-earth ion or Y). **Physical Review B**, v.68, 2003.

- [30] REN, Y. et al. Temperature-induced magnetization reversal in a  $\text{YVO}_3$  single crystal. **Nature**, v.396, n.441, p. 441-444, 1998.
- [31] KAWANO, H.; YOSHIZAWA, H.; UEDA, U. Magnetic behavior of a Mott-Insulator  $\text{YVO}_3$ . **Journal of the Physical Society of Japan**, v.63, n.8, p. 2857-2861, 1994.
- [32] MASSA, N. E. et al. Phonon activity and intermediate glassy phase of  $\text{YVO}_3$ . **Physical Review B**, v.69, 2004.
- [33] SAHA, R. et al. Coexistence of G-and C-type orbital ordered phases and its correlation with magnetization reversal in  $\text{YVO}_3$ . **Physical Review B**, v.95, 2017.
- [34] NÉEL, L. Propriétés magnétiques des ferrites; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme. **Annales de Physique**, v.12, n.3, p.137-198, 1948.
- [35] EIBSCHÜTZ, M.; SHTRIKMAN, S.; TREVES, D. Mössbauer study of  $\text{Fe}^{57}$  in orthoferrites. **Physical Review**. v.156, n.2, 1967.
- [36] JUDIN, V.; SHERMAN, A.; MYLNIKOVA, I. Magnetic properties of  $\text{YFeO}_3$ . **Physics Letters**, v. 22, n. 5, p. 554-555, 1966.
- [37] MATHUR, S. et al. Molecule derived synthesis of nanocrystalline  $\text{YFeO}_3$  and investigations on its weak ferromagnetic behavior. **Chemistry of Materials**, v. 16, p.1906-1913, 2004.
- [38] DZYALOSHINSKY, I. E. A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of antiferromagnetic. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.4, p.241-255, 1985.
- [39] COUTINHO, P. V.; CUNHA, F.; BARROZO, P. Structural, vibrational and magnetic properties of the orthoferrites  $\text{LaFeO}_3$  and  $\text{YFeO}_3$ : A comparative study. **Solid State Communications**, v.252, p. 59-63, 2017.
- [40] POPKOV, V. et al. Magnetic properties of  $\text{YFeO}_3$  nanocrystals obtained by different soft-chemical methods. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 10, p. 7163–7170, 2017.
- [41] SCHMOOL, D. et al. Evidence of very high coercive field in orthoferrite phases of PLD grown thin. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 195, p. 291-298, 1999.
- [42] DURBIN, G.; JOHNSON, C.; THOMAS, M. Direct observation of field-induced spin reorientation in  $\text{YFeO}_3$ , by the Mössbauer effect. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 8, p. 3051-3057, 1975.
- [43] WHITE, R. Review of recent work on the magnetic and spectroscopic properties of the rareearth orthoferrites. **Journal of Applied Physics**, v. 40, n. 3, p. 1061, 1961.
- [44] LIMA-JR, E. et al. Numerical simulation of magnetic interactions in polycrystalline  $\text{YFeO}_3$ . **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320, p. 622-629, 2008.

- [45] VIEIRA, P. V. C. **Estudos do acoplamento spin-fônon e da magnetização reversa em óxidos do tipo perovskita**. 2018. 133 f. Tese (Doutorado em Física) - Núcleo de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão, 2018.
- [46] BARBOSA, R. L. **Propriedades Dielétricas Intrínsecas de Perovskitas Duplas  $\text{Re}_2\text{CoMnO}_6$  (Re = íon terra rara)**. 2017. 69 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.
- [47] IVASHITA, F. F. et al. Synthesis, structural characterization and Mössbauer study of  $\text{LnV}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$  perovskites (Ln = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho and Er). **Materials Research Bulletin**, v.47, p. 2227–2234, 2012.
- [48] IVASHITA, F. F. **Síntese e caracterização de Perovskitas do tipo TR ( $\text{Fe}_x\text{V}_{1-x}$ ) $\text{O}_3$  (TR= La-Er, Y)**. Tese (Doutorado em Física) - Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.
- [49] SHIN-IKE, T. et al. Studies on the solid solutions,  $\text{LnV}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$  (Ln: La, Gd or Y; M: Cr or Fe). **Materials Research Bulletin**, v.13, p. 1105-1110, 1978.
- [50] GATESHKI, M. et al. Structural and magnetic study of  $\text{RFe}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_3$  (R = Y, Eu, Nd, La) perovskite compounds. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, p.2374–2380, 2011.
- [51] Elaborado pelo autor, 2019.
- [52] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), International Centre for Diffraction Data (ICDD). PCPDFWin DataBase 1.30. USA, 2004.
- [53] FREITAS, V. F. **O composto  $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$  dopado com La: relações propriedade/estrutura**. 2011. 198 f. Tese (Doutorado em Física) - Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2011.
- [54] KINAST, E. J. **Refinamento estrutural com o método rietveld: implementação e ensaios com o programa fullprof**. 2000. 95 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.
- [55] BRITO, A. S. **Efeitos da moagem no espinélio  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ : aspectos estruturais e magnéticos**. 2018. 91 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2018.
- [56] BRAND, R. A. Normos-90 Mössbauer fitting program package. Universität Duesburg: Laboratorium für Angewandte Physik, 1994.
- [57] SOLORZANO, P. E. M. **Comportamento magnético de nanopartículas de Fe em filmes de Cd**. 2003. 112 f. Tese (Mestrado em Física) - Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2003.