



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ARIEL NONATO ALMEIDA DE ABREU SILVA

Síntese e caracterização de perovskitas quádruplas multiferróicas

São Luís – MA

2015

ARIEL NONATO ALMEIDA DE ABREU SILVA

Síntese e caracterização de perovskitas quádruplas multiferróicas

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Maranhão como um dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Física.

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

São Luís – MA

2015

Silva, Ariel Nonato Almeida de Abreu.

Síntese e caracterização de perovskitas quádruplas multiferróicas / Ariel Nonato Almeida de Abreu Silva. — São Luís, 2015.

132 f.

Orientador: Carlos William de Araújo Paschoal.

Doutorado (Tese) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Física, 2015.

1. Multiferróicos. 2. Perovskitas. 3. Polarização elétrica. 4. Medidas magnéticas. 5. Raman. I. Título.

CDU 537.226.4:537.622.4

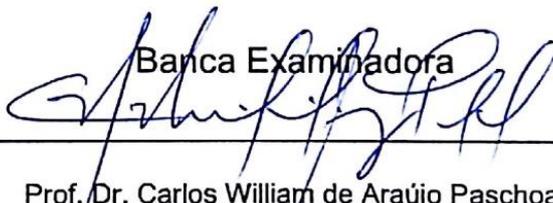
ARIEL NONATO ALMEIDA DE ABREU SILVA

**Síntese e caracterização de perovskitas quádruplas
multiferróicas**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Física da Universidade Federal do Maranhão como um dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Física.

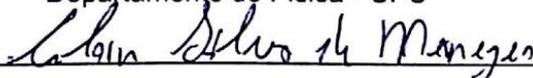
Aprovada em 11 / 12 / 2015

Banca Examinadora



Prof. Dr. Carlos William de Araújo Paschoal

Departamento de Física - UFC



Prof. Dr. Alan Silva de Menezes

Departamento de Física - UFMA



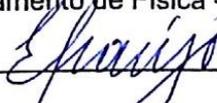
Prof. Dr. Clenilton Costa Santos

Departamento de Física - UFMA



Prof. Dr. Roberto Magalhães Paniago

Departamento de Física - UFMG



Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo

Departamento de Física e Química - UNESP - Ilha Solteira

Dedicatória

À minha esposa Lais.

Aos meus filhos Arielly e Ian.

*“²⁰ Seja bendito o nome de Deus para todo o sempre, porque dele é a sabedoria e a força; ²¹
Ele muda os tempos e as horas; Ele dá sabedoria aos sábios e ciência aos inteligentes. ²²
Ele revela o profundo e o escondido e conhece o que está em trevas; e com Ele mora a luz”.*

Daniel 2:20-22

Agradecimentos

Após o término deste trabalho gostaria de expressar os meus agradecimentos a todas as pessoas que apoiaram este trabalho.

Agradeço primeiramente a Deus por ter concedido a mim forças e saúde para realização desse trabalho.

Ao professor Dr. Carlos William de Araujo Paschoal primeiramente pela amizade incondicional, por sua generosidade intelectual, por sua humildade, pelos seus diversos ensinamentos que contribuíram de forma significativa para a minha vida, pela motivação, pela paciência e pelas caronas certamente.

À professora Dra. Maria Antonia Señaris, que gentilmente me recebeu na Universidad de A Coruña (UDC) para realização do doutorado sanduiche, por sua orientação e apoio.

À minha amiga Susana, que teve uma participação inestimável para a concretização desse trabalho.

Aos professores Manuel Sánchez e Socorro Castro, pelas discussões e ensinamentos de síntese de materiais.

Ao professor Dr. Alejandro Ayala da UFC, pela disponibilização do laboratório espectroscopia para a realização das medidas Raman.

Aos professores Dr. Joaquim Agostinho e Dr. Abílio Almeida do Instituto de Física de Materiais da Universidade do Porto (IFIMUP) pelo apoio nas medidas ferroelétricas, bem como na discussão de alguns resultados experimentais.

Ao professor Dr. Manoel Messias, que abriu as portas do programa de pós-graduação em física da UFMA para mim, permitindo que eu experimentasse uma nova forma de se construir e pensar a física.

Aos colegas do Laboratório de Química Inorgânica da Universidade de A Coruña: Juan Manuel, Israel, Cláudia, Oscar, Aurora e Martín.

À minha esposa, Lais Gabrieli pelo companheirismo, paciência e compreensão que teve comigo durante este período atribulado de nossa vida.

Aos meus pais, Raimundo Nonato e Maria Almeida pelo “background” que me proporcionaram: primeiramente, o amor incondicional, o respeito ao próximo, trabalho com honestidade, valorização da família, valorização dos estudos e outros mais, incontáveis. Sem dúvida vocês são os responsáveis pela a minha formação e sucesso.

Aos meus irmãos, Ricardo, Danila, Urias, Caroline, Miriã e Uzi, pela união, pelo carinho, respeito e por sempre acreditarem em mim.

Aos meus filhos, Arielly Sophie e Ian Eduardo, pelas alegrias que me proporcionam e ao mesmo tempo me dão força para continuar.

Aos professores, Edson, Èder Nascimento, Clenilton e Alan pelo apoio técnico e incentivo.

À Josy, da secretaria do Programa de Pós-graduação, por ter me atendido com eficiência e respeito todas às vezes que precisei de sua ajuda.

Aos colegas do Laboratório de Espectroscopia de Impedância e Infravermelho: Rosivaldo, Rodolpho, Diego Barbosa, Flávio Moura, Ezequiel, Aldo, Águida e Antônio, pela troca de conhecimento, pelos momentos divertidos e pelo incentivo.

Finalmente, as agências de fomento à pesquisa que me deram o apoio financeiro, FAPEMA, CNPq e CAPES.

Resumo

Materiais que apresentam polarização elétrica induzida por ordem magnética têm despertado atenção devido a suas propriedades físicas peculiares e respectivas aplicações em dispositivos, tais como: memórias, sensores e atuadores. Contudo, o entendimento da origem da polarização elétrica induzida nesses materiais tem se mostrado um grande desafio. Neste trabalho nós realizamos a síntese e caracterização (estrutural, dielétrica, magnética e vibracional) das perovskitas quádruplas multiferróicas $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ (CMO) pura, dopada com Sr^{2+} e dopada com Co^{3+} , a fim de avançar na compreensão dos mecanismos que induzem a ferroeletricidade no CMO. Na amostra CMO pura, nós investigamos o espectro Raman em função da temperatura desde a temperatura ambiente até 10 K. Os modos Raman em função da temperatura revelam proeminentes anomalias em ambas as transições: antiferromagnética e incomensurada, que este composto sofre a baixas temperaturas. As anomalias observadas neste material, na temperatura de ordenamento magnético, indicam um acoplamento spin fônion na transição magnética mais alta e efeito de magnetostrição na transição magnética mais baixa. No estudo do CMO dopado com Sr^{2+} , nós observamos que a polarização elétrica induzida é drasticamente reduzida pela dopagem com íon Sr^{2+} no sítio A. Nossos resultados preliminares sugerem que a redução da polarização elétrica induzida no CMO é devida ao aumento do ângulo entre os íons Mn^{4+} - O - Mn^{3+} . No que concerne ao estudo do CMO dopado com Co^{3+} , através do uso da técnica de difração de raios X e análise magnética, nós mostramos que a introdução do íon Co^{3+} nos sítios octaedrais do CMO induz uma desordem de carga entre os íons Mn^{3+} e Mn^{4+} no sítio B e, como consequência, a hélice magnética no CMO é destruída.

Abstract

Materials that display induced electric polarization by magnetic ordering have attracted a lot of attention due to their peculiar physical properties and respective applications in devices as memories, sensors and actuators. However, comprehend the induced electric polarization in these materials has been a challenging. In this investigation we performed the synthesis and characterization (structural, dielectric, magnetic and vibrational) of pure quadruple multiferroic perovskites $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ (CMO), Sr^{2+} -doped CMO and Co^{3+} -doped CMO in order to clarify the mechanisms that drive the induced ferroelectricity in CMO. In pure CMO, we investigated the temperature-dependent Raman spectra from room temperature down to 10 K. The temperature dependence of the Raman mode parameters shows remarkable anomalies for both antiferromagnetic and incommensurate transitions that this compound undergoes at low temperatures. The anomalies observed in this material at the magnetic ordering transition indicate a spin-phonon coupling at higher-temperature magnetic transition in this material and magnetostriction effect at the lower-temperature magnetic transition. In Sr^{2+} -doped CMO, we observed that the induced electric polarization is drastically reduced by Sr^{2+} doping into the A-site. Our preliminary results suggest that the induced electric polarization reduction in CMO is due to the increase of $\text{Mn}^{4+} - \text{O} - \text{Mn}^{3+}$ bond angle. Regarding the Co^{3+} -doped CMO sample we showed, by using X-ray diffraction and magnetic measurements, that the doping with trivalent Co^{3+} cation into the CMO octahedral sites implies in Mn^{3+} and Mn^{4+} ions structural disorder, causing the destruction of the magnetic helicity in CMO.

Sumário

1	Introdução Geral	1
1.1	Ordem magnética e elétrica em materiais	3
1.2	Classificação dos materiais multiferróicos	9
1.2.1	Materiais multiferróicos do tipo - I	9
1.2.2	Materiais multiferróicos do tipo - II	10
1.3	Materiais multiferróicos com estrutura magnética do tipo espiral	11
1.3.1	Mecanismos de ferroeletricidade induzida em óxidos de metais de transição	11
1.4	O efeito magnetoelétrico	15
1.5	Renascimento dos materiais multiferróicos e as perovskitas quádruplas multiferróicas	17
2	Aparatos experimentais	25
2.1	Difração de raios X	25
2.2	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X	26
2.3	Espectroscopia Raman	28
2.4	Espectroscopia de absorção de raios X	31
2.5	Caracterização dielétrica das amostras	35
2.6	Técnica de medida da corrente piroelétrica	37
2.7	Medidas de susceptibilidade magnética usando o magnetômetro SQUID	41
2.7.1	Medidas da susceptibilidade magnética com variação da temperatura	42
3	Síntese e caracterização da perovskita multiferrórica $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$	44
3.1	Síntese	44
3.2	Caracterização estrutural	44
3.3	Caracterização magnética	48
3.4	Caracterização elétrica	51
3.4.1	Polarização elétrica no CMO	51
3.5	Caracterização dielétrica	54
4	Fenômeno de magnetostrição e acoplamento spin-fônon no helimagnético $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ investigado por espectroscopia Raman	57
4.1.1	Raman do CMO a baixas temperaturas	58
4.1.2	Espectro Raman do CMO em função da temperatura	61
5	Controle da polarização elétrica do CMO por dopagem com Sr	68
5.1	Síntese	69

5.1.1	Síntese pelo método <i>Pechini</i>	69
5.1.2	Síntese pelo método de combustão	70
5.2	Caracterização estrutural do sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_7\text{O}_{12}$ para $0 \leq x \leq 0,3$	71
5.3	Caracterização magnética	74
5.4	Caracterização elétrica	75
5.4.1	Corrente piroelétrica.....	75
5.5	Discussão	80
6	Supressão da polarização elétrica no $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ por dopagem com Co^{3+}	84
6.1	Síntese e difração de raios X.....	85
6.2	Análise XPS.....	89
6.3	Espectroscopia de absorção de raios X	94
6.3.1	Absorção de raios X próximo a estrutura da borda.....	94
6.3.1	Espectroscopia da estrutura fina de absorção.....	96
6.4	Caracterização magnética	100
6.5	Discussão	105
7	Conclusões Gerais	108
	Referências	110
	APÊNDICE – Publicações científicas.....	116

Lista de Tabelas

Tabela I: Parâmetros estruturais obtidos através do refinamento <i>Rietveld</i> do difratograma do CMO a temperatura ambiente.	47
Tabela II: Distribuição dos modos normais de vibração para o $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ a temperatura ambiente.	59
Tabela III: Modos observados experimentalmente para o CMO a 10 K. Aqui nós temos que γ representa a largura dos modos observados.	61
Tabela IV: Dados cristalográficos obtidos através do refinamento <i>Rietveld</i> para as amostras de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_7\text{O}_{12}$ (CSMO) com $0 \leq x \leq 0,3$	73
Tabela V: Dados cristalográficos obtidos através do refinamento <i>Rietveld</i> para as amostras de $\text{CaMn}_{7-x}\text{Co}_x\text{O}_{12}$ (CCMO) com $0 \leq x \leq 0,2$	88
Tabela VI: Parâmetros obtidos através do ajuste do espectro $\text{Mn}2p_{3/2}$: Energia de ligação (eV), porcentagem da área total, largura a meia altura do pico (eV) e erro total percentual. FWHM: corresponde a largura a meia altura da função <i>pseudo voigt</i>	93
Tabela VII: Parâmetros estruturais obtidos do ajuste não linear dos picos principais do espaço R na borda K do Mn. N: número de coordenação; $\Delta\sigma^2$: Fator de Debye-Waller; ΔE_0 energia; R : comprimento da ligação; Reff : comprimento da ligação de referência; delr : diferença entre o R e o Reff ; erro_delr : erro relativo à diferença delr	98
Tabela VIII: Momento magnético efetivo calculado com base nos dados experimentais para amostras de $\text{CaMn}_{7-x}\text{Co}_x\text{O}_{12}$ (CCMO) com $0 \leq x \leq 0,2$. O parâmetro C é obtido através do ajuste das curvas utilizando o modelo Curie Weiss.	103

Lista de Figuras

Figura 1: Correlação entre multiferróicos e materiais magnetoelétricos. Adaptado da referência [3].	1
Figura 2: Relação entre a ferroeletricidade (polarização P e campo elétrico E), ferromagnetismo (magnetização M e campo magnético H), e ferroelasticidade (deformação ε e tensão σ). A seta na cor vermelha representa o acoplamento magnetoelétrico. Adaptado da referência [3].	2
Figura 3: Tipos de ordenamento magnético: (a) ferromagnético, (b) antiferromagnético e (c) ferrimagnético.	4
Figura 4: Ordenamento antiferromagnético comensurado: (a) do tipo – A, (b) tipo – G, (c) tipo – C e (d) tipo – E.	5
Figura 5: Ordenamento antiferromagnético incomensurado: (a) senoidal e (b) cicloidal.	6
Figura 6: Estrutura cristalina ideal da perovskita, mostrando a criação do dipolo devido ao deslocamento do íon central.	7
Figura 7: Momento de dipolo elétrico devido ao ordenamento de cargas que ocupam sítios distintos [16].	8
Figura 8: Diferentes mecanismos microscópicos encontrados em matérias multiferróicos do tipo – I: (a) ferroeletricidade devido a pares de íons isolados (<i>lone pairs</i>) e (b) ferroeletricidade “geométrica” [16].	9
Figura 9: (a) Polarização elétrica induzida magneticamente ΔP produzida por um <i>cluster</i> composto de dois íons magnéticos e um íon ligante. Os círculos pontilhados representam a posição do íon ligante na ausência de ordem magnética. (b) Representação esquemática do ordenamento antiferromagnético do tipo E na manganita RMnO_3 e a polarização induzida ΔP por magnetostricção. Adaptado da referência [19].	12
Figura 10: Ilustração esquemática dos tipos de estruturas magnéticas espirais representadas em uma dimensão: (a) Cicloidal, (b) parafuso (em inglês, <i>proper-screw</i>), (c) cônico transversal, (d) cônico longitudinal. Aqui, Q representa o vetor modulação magnética. Adaptado da referência [19].	13
Figura 11: Efeitos da inversão temporal e inversão espacial em: (a) ferromagnéticos, (b) ferroelétricos e (c) multiferróicos. Adaptado da referência [10].	17
Figura 12: Estrutura pseudo-cúbica da perovskita quádrupla $\text{AA}'\text{B}_4\text{O}_{12}$. Os cátions que ocupam os sítios $A(A')$ são idealmente ordenados [30].	19

Figura 13: Diagrama de fases do $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$. Os termos AF I e AF II correspondem, respectivamente, a primeira e segunda transição antiferromagnética, o termo CO significa ordenamento de carga e o termo OO significa ordenamento de orbital.....	22
Figura 14: Esquema de funcionamento do XPS. Adaptado de http://jacobs.physik.uni-saarland.de/english/instrumentation/uhvl.htm	27
Figura 15: Esquema de configuração do espectrômetro de Jobin-Yvon modelo T64000.....	30
Figura 16: Detalhamento dos substratores e espectrógrafo de Jobin-Yvon modelo T64000.	31
Figura 17: Esquema dos principais componentes da linha de transmissão de feixe: (a) guia magnético de feixe, (b) extremidade dianteira, (c) fenda do pré-monocromador UHV, (d) monocromador, (e) obturador pós-monocromador, (f) fenda do pós-monocromador UHV, (g) câmara de íons, (h) estação de trabalho. Três janelas estão localizadas ao longo da linha de feixe: a janela de entrada do pré-monocromador de berílio (W1), a janela de entrada do pós-monocromador de berílio (W2), e a janela polimérica do final da linha de transmissão (W3).	34
Figura 18: Esquema do equipamento de medida de propriedades dielétricas do laboratório de Magnetismo e Nanotecnologia da USC.	37
Figura 19: Eletrômetro utilizado na realização das medidas piroelétrica	38
Figura 20: Parte externa do criostato utilizado nas medidas de corrente piroelétrica em função da temperatura. Os dois cabos que saem da parte superior, conectados ao eletrômetro, são responsáveis pela tensão aplicada.....	39
Figura 21: Esquema de funcionamento do magnetômetro SQUID.....	41
Figura 22: Estrutura trigonal que o $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ apresenta abaixo de 440 K.	45
Figura 23: Representação da célula pseudo-cúbica da estrutura cristalina do CMO a temperatura ambiente. As esferas de cor azul e verde indicam os íons de Ca e Mn1 que ocupam o sítio A, respectivamente. Os octaedros de cor rosa representam o grupo Mn^{3+}O_6 , enquanto que os octaedros de cor lilás representam o grupo Mn^{4+}O_6 . A linha preta tracejada corresponde ao eixo hexagonal.	46
Figura 24: Difratograma do composto $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ obtido à temperatura ambiente.	47
Figura 25: (a) Representação esquemática da estrutura magnética do $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ a baixas temperaturas. Na cor roxo claro, estão representados os íons Mn^{3+} que ocupam o sítio B. Na cor roxo escuro, está representado o íon Mn^{4+} que ocupa o sítio B'. Cores distintas foram utilizadas para caracterizar o spin dos íons Mn^{3+} que estão contidos no sítio B para diferenciar o plano em que estão inseridos.	49
Figura 26: Susceptibilidade magnética (ZFC e FC) do CMO medida a baixas temperaturas. O <i>inset</i> mostra o inverso da susceptibilidade magnética. As linhas cinzas tracejadas indicam as temperaturas nas quais foram observadas as anomalias magnéticas.....	50

Figura 27: Visualização da estrutura do $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ ao longo do eixo triplo (eixo c da célula hexagonal) mostrando a rotação global estrutural representada por um vetor axial A [35]...	51
Figura 28: (a) Corrente piroelétrica medida com diferentes magnitudes de campo. (b) Anomalia observada na corrente piroelétrica na região da transição $T_{N2} = 50$ K.....	53
Figura 29: Corrente piroelétrica medida com diferentes taxas de aquecimento (4 K/min, 6 K/min e 8 K/min).	54
Figura 30: Constante dielétrica medida em função da temperatura e da frequência.....	55
Figura 31: Variação da constante dielétrica medida na região de baixas temperaturas.	56
Figura 32: Espectro de fônons ativos no Raman do $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ a 10 K.....	60
Figura 33: Espectro Raman do CMO medido no intervalo de temperatura entre 10 K e 300 K, considerando passos de 50 K.	62
Figura 34: Dependência de alguns fônons com a temperatura abaixo de 120 K. As linhas cinzas tracejadas indicam onde foram observadas as anomalias magnéticas, enquanto que as linhas vermelhas tracejadas são guias para os olhos.....	63
Figura 35: Dependência da largura a meia altura (FWHM) do modo <i>stretching</i> com a temperatura na região onde as anomalias magnéticas foram observadas para o CMO. As linhas cinzas tracejadas indicam onde as anomalias magnéticas foram observadas para o CMO.	65
Figura 36: (a) Dependência do modo <i>stretching</i> com a temperatura e a sua intensidade normalizada com relação ao fônon 624 cm^{-1} observado para o CMO. As linhas vermelhas tracejadas indicam a contribuição anarmônica para a dependência do fônons com a temperatura, enquanto que as linhas sólidas são guias para os olhos. (b) Dependência da intensidade normalizada com a temperatura observada para alguns fônons.	67
Figura 37: Difratoograma das amostras policristalinas de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_7\text{O}_{12}$ com $x = 0,00, 0,10, 0,20$ e $0,30$, a temperatura ambiente. As linhas sólidas vermelhas representam a curva obtida pelo refinamento <i>Rietveld</i> e a linha preta representa o resíduo entre o padrão experimental e calculado. O <i>inset</i> mostra a região do pico mais intenso de forma ampliada.	72
Figura 38: Dependência dos parâmetros de rede com a concentração de Sr. O <i>inset</i> mostra a dependência do volume com a concentração do dopante. As linhas tracejadas são guias para os olhos.....	74
Figura 39: Dependência da susceptibilidade magnética FC (círculos abertos) e ZFC (círculos preenchidos) com a temperatura para o sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_7\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0,2$). O <i>inset</i> mostra a dependência da susceptibilidade (ZFC) recíproca com a temperatura. As linhas cinzas e tracejadas indicam a temperatura de Néel.	75

Figura 40: Corrente piroelétrica medida para as amostras de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_7\text{O}_{12}$ com $x = 0,0, 0,1, 0,2$ e $0,3$	77
Figura 41: (a) Densidade de corrente piroelétrica e (b) polarização elétrica em função da temperatura para as amostras de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_7\text{O}_{12}$, com $x = 0,0, 0,1, 0,2$ e $0,3$. O <i>inset</i> mostra a polarização elétrica induzida (círculos vermelhos) e o ângulo da ligação $\text{Mn}^{3+} - \text{O} - \text{Mn}^{4+}$ (quadrados em cor azul) em função da concentração de Sr.	79
Figura 42: Dependência do ângulo $\text{Mn} - \text{O} - \text{Mn}$ com a concentração de Sr para as amostras de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_7\text{O}_{12}$ (CSMO), com $0,0 \leq x \leq 0,3$	80
Figura 43: Representação esquemática da estrutura magnética do $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ a baixas temperaturas. Na cor lilás claro estão representados os íons Mn^{3+} que ocupam o sítio B. Na cor lilás escuro está representado o íon Mn^{4+} que ocupa o sítio B. Cores distintas foram utilizadas para caracterizar o spin dos íons Mn^{3+} que estão contidos no sítio B em diferentes planos. Na figura a direita A descreve um vetor axial.	83
Figura 44: (a) Difração de raios X das amostras de CCMO, com $x = 0, 0,10, 0,15$ e $0,20$, a temperatura ambiente. (b) A região expandida revela detalhadamente a evolução do pico mais proeminente em função da concentração de cobalto.	86
Figura 45: Ajuste dos difratogramas das amostras de CCMO, com $x = 0, 0,10, 0,15$ e $0,20$, a temperatura ambiente. As linhas sólidas vermelhas representam a curva obtida pelo refinamento <i>Rietveld</i> e a linha em cor magenta representa o resíduo entre o padrão experimental e calculado.	87
Figura 46: (a) Espectro XPS $\text{Co}2p_{3/2}$ e (b) espectro XPS $\text{Mn}2p_{1/2}$ e $\text{Mn}2p_{3/2}$	90
Figura 47: Deconvolução das componentes multipletos dos íons Mn^{3+} (picos em cor azul) e Mn^{4+} (picos em cor violeta) baseado em sistemas óxidos.	92
Figura 48: Espectro de absorção de raios X das amostras de CCMO, com $x = 0, 0,10, 0,15$ e $0,20$, medidos no entorno da borda K do Mn.	95
Figura 49: Derivada dos espectros de absorção de raios X das amostras de CCMO, com $x = 0, 0,10, 0,15$ e $0,20$, medidos no entorno da borda K do Mn.	95
Figura 50: Transformada de Fourier do sinal de EXAFS no entorno da borda K do Mn, para as amostras de CCMO, com $x = 0,00, 0,05, 0,10, 0,15$ e $0,20$	97
Figura 51: Comprimento da ligação dos íons Mn1, Mn2 e Mn3 com seus primeiros vizinhos em função da concentração de Co.	100
Figura 52: Dependência da susceptibilidade magnética ZFC (quadrados preenchidos) e FC (círculos abertos) com a temperatura para as amostras (a) $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$, (b) $\text{CaMn}_{6,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{12}$, (c) $\text{CaMn}_{6,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_{12}$ e (d) $\text{CaMn}_{6,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{12}$ sob um campo externo de 1000Oe	101

Figura 53: Dependência do inverso da susceptibilidade magnética (ZFC) com a temperatura. A linha sólida vermelha indica a faixa de temperatura na qual a lei Curie Weiss é bem ajustada.....	102
Figura 54: Dependência da primeira derivada do inverso da susceptibilidade magnética com a temperatura para diferentes concentrações de Co^{3+}	104

Lista de abreviaturas e siglas

AF:	Antiferromagnético
BTO :	BaTiO ₃
CCD:	Dispositivo de carga acoplada
CMR:	Magneto resistência colossal
CO:	Ordenamento de carga
DFT:	Teoria funcional da densidade
DM:	Dzyaloshinskii-Moriya
FC:	Campo de resfriamento
FT:	Transformada de Fourier
IR:	Infravermelho
ME:	Magnetoelétrico
MRAM:	Memória de acesso aleatório magnética
OO:	Ordenamento de orbital
RE:	Terra rara
RT:	Temperatura ambiente
SI:	Sistema internacional
SQUID:	Dispositivo supercondutor de interferência quântica
TSFC:	Cargas livres termicamente estimuladas
UHV:	Ultra Vácuo
XAFS:	Estrutura fina de absorção de raios X
XANES:	Absorção de raios X próximo à estrutura de borda
XAS:	Absorção de raios X
XPS:	Espectroscopia de fotoemissão induzida por raios X
XRD:	Difração de raios X
ZFC:	Campo de resfriamento nulo

1 Introdução Geral

Os materiais multiferróicos são aqueles que apresentam duas ou mais propriedades ferróicas em uma mesma fase. Tais propriedades ferroicas podem ser: ferromagnetismo, ferroeletricidade, ferroelasticidade e ferrotoroicidade [1]. A Figura 1 mostra, esquematicamente, a relação entre os materiais multiferróicos e magnetoelétricos. Até o momento, os multiferróicos mais estudados são aqueles que apresentam ferromagnetismo (ou antiferromagnetismo) e ferroeletricidade [2].

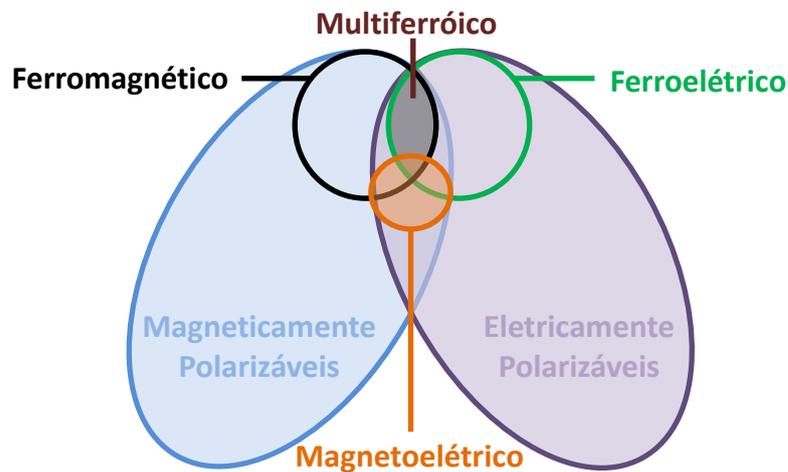


Figura 1: Correlação entre multiferróicos e materiais magnetoelétricos. Adaptado da referência [3].

Além dos materiais multiferróicos também existem os materiais que apresentam acoplamento entre essas propriedades, conforme é descrito esquematicamente na Figura 2. Particularmente, o acoplamento entre o ordenamento elétrico e magnético é chamado efeito magnetoelétrico, e é definido como a indução de magnetização por um campo elétrico ou a indução de uma polarização por um campo magnético [4]. No entanto, como pode ser visto na Figura

1, a região que compreende os magnetoelétricos, não necessariamente, está compreendida dentro dos multiferróicos, i.e, nem todo magnetoelétrico é um multiferróico.

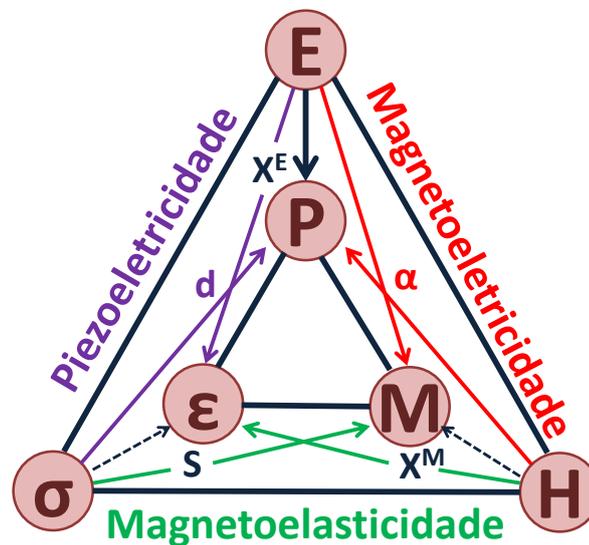


Figura 2: Relação entre a ferroeletricidade (polarização \mathbf{P} e campo elétrico \mathbf{E}), ferromagnetismo (magnetização \mathbf{M} e campo magnético \mathbf{H}), e ferroelasticidade (deformação $\boldsymbol{\varepsilon}$ e tensão $\boldsymbol{\sigma}$). A seta na cor vermelha representa o acoplamento magnetoelétrico. Adaptado da referência [3].

Contudo, são os materiais que apresentam ambas as características (multiferróico e magnetoelétrico) que têm atraído à atenção de pesquisadores. Isso porque, o acoplamento magnetoelétrico em multiferróicos, abre uma gama de possibilidades para aplicações tecnológicas em dispositivos controladores, tais como: memórias, sensores, atuadores e filtros sintonizáveis [4–10]. Dentre estes dispositivos, a memória multiferróica se destaca como uma aplicação promissora para esses novos materiais. Isto porque, o acoplamento magnetoelétrico poderia permitir, em princípio, que os dados sejam escritos eletricamente e lidos magneticamente. Isto traria uma grande vantagem em relação aos dispositivos

atuais, uma vez que iria explorar os melhores aspectos da memória de acesso aleatório ferroelétrica (FeRAM, do inglês *ferroelectric random access memory*) e a memória de acesso aleatório magneto resistiva (MRAM, do inglês *Magneto-resistive Random Access Memory*). Estes dispositivos combinam as melhores propriedades de memórias ferroelétricas: rápida escrita e baixo custo em termos de potência, associadas às propriedades elétricas e leitura não-destrutiva utilizando campos magnéticos [10,11].

Infelizmente, na maioria dos materiais, ordenamento magnético e ferroeletricidade são mutuamente excludentes [12]. Essa “exclusão mútua”, entre ordem magnética e ferroeletricidade, ocorre porque a origem da ordem magnética e ferroeletricidade em materiais são distintas. Na seção subsequente, nós discorreremos a respeito da origem da ordem magnética e elétrica em materiais.

1.1 Ordem magnética e elétrica em materiais

Normalmente, a origem microscópica do ferromagnetismo é devido à presença de elétrons localizados, os quais estão dispostos nos orbitais do tipo *d* e *f* de íons terras raras ou metais de transição, que possuem um respectivo spin localizado. As interações de troca entre os spins localizados dão origem à ordem magnética no material. As interações entre dois spins vizinhos \mathbf{S}_i e \mathbf{S}_j podem ser descritas pelo modelo de Heisenberg, cujo hamiltoniano é dado por:

$$H = - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (1)$$

onde o termo J_{ij} é chamado de constante de troca, e descreve a natureza das interações entre \mathbf{S}_i e \mathbf{S}_j . Assim, se J_{ij} é positivo, a interação entre os spins vizinhos favorecem um alinhamento paralelo, e o sistema, neste caso, é ferromagnético (ver Figura 3a). Por outro lado, se J_{ij} é negativo, a interação entre os spins vizinhos favorecem um alinhamento antiparalelo, e o sistema é antiferromagnético (ver Figura 3b). O antiferromagnetismo pode existir em muitas formas, a forma mais comum é aquela na qual os spins estão orientados de forma antiparalela cancelando-se mutuamente um ao outro de tal forma que a magnetização resultante é nula na ausência de um campo magnético aplicado (ver Figura 3b). Contudo, se as sub-redes estão igualmente opostas, de tal forma que a magnetização resultante é diferente de zero, o sistema é chamado ferrimagnético, conforme descrito esquematicamente na Figura 3c.

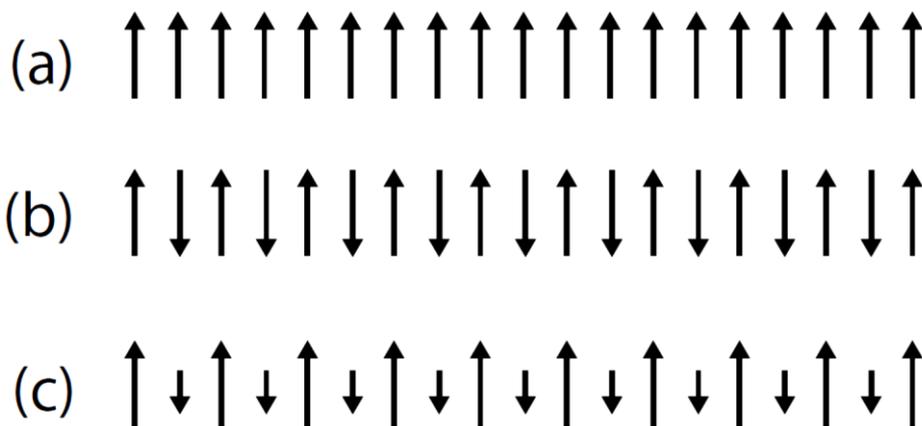


Figura 3: Tipos de ordenamento magnético: (a) ferromagnético, (b) antiferromagnético e (c) ferrimagnético.

No que diz respeito à estrutura do ordenamento antiferromagnético, o mesmo pode ser: comensurado (i.e. a periodicidade dos spins é conectada diretamente a

estrutura cristalina) ou incomensurado. Na Figura 4 são mostrados alguns exemplos de ordenamento antiferromagnético comensurados, dos tipos A, G, E e C. Alguns exemplos de ordenamento antiferromagnético incomensurado são: ondas de densidade de spin moduladas senoidalmente, neste caso os spins mantêm-se fixos variando apenas em magnitude; e ordenamento cicloidal, no qual os spins modificam as suas orientações ao longo do eixo de propagação dentro de um envelope circular ou elipsoidal (ver Figura 5).

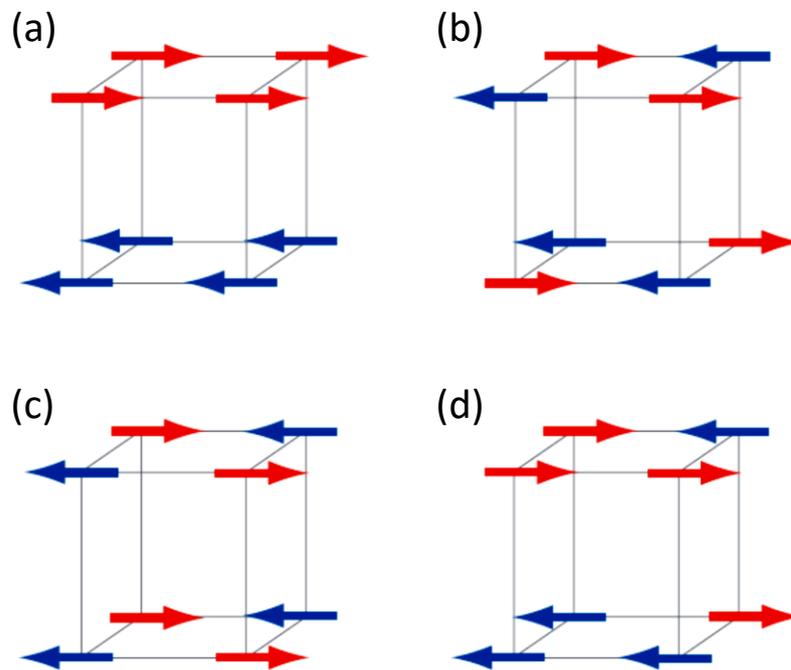


Figura 4: Ordenamento antiferromagnético comensurado: (a) do tipo – A, (b) tipo – G, (c) tipo – C e (d) tipo – E.

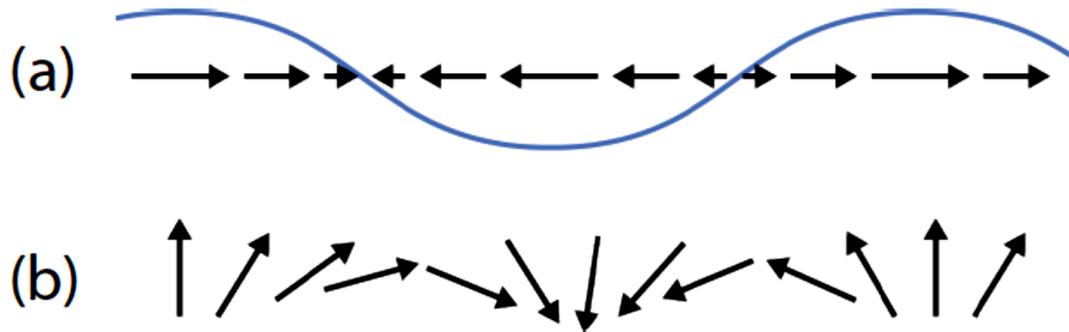


Figura 5: Ordenamento antiferromagnético incomensurado: (a) senoidal e (b) cicloidal.

Um material ferroelétrico é aquele que possui polarização elétrica espontânea, a qual pode ser revertida sob ação de um campo elétrico externo. Isso significa dizer que os materiais ferroelétricos apresentam uma histerese elétrica. Esta polarização ocorre devido à ausência de simetria de inversão espacial dentro da estrutura do cristal. Como exemplo, consideremos a perovskita clássica de fórmula ABO_3 , no qual o íon central de carga positiva (um metal de transição) é coordenado por seis íons de oxigênio de carga negativa (ver Figura 6). Um deslocamento na posição do íon que ocupa o sítio B deveria quebrar a simetria de inversão e causar a indução de um momento de dipolo, dando origem a uma polarização. Tal deslocamento pode ocorrer durante uma transição de fase estrutural, na qual o sistema sai de um estado mais simétrico para um estado de mais baixa simetria (i.e. cúbico para tetragonal). Esse efeito é conhecido como distorção de *Jahn-Teller*, um dos materiais ferroelétricos mais conhecidos por apresentar esse efeito é o $BaTiO_3$ (BTO) [13].

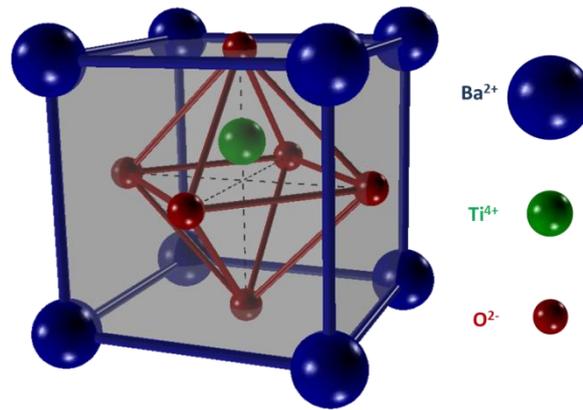


Figura 6: Estrutura cristalina ideal da perovskita, mostrando a criação do dipolo devido ao deslocamento do íon central.

Este tipo mais usual de material ferroelétrico, em contraste com os materiais ferrimagnéticos, apresenta íons com o orbital d vazio (d^0), tais como: Ti^{4+} , Ta^{5+} e W^{6+} . Isto permite que estes íons possam realizar fortes ligações covalentes com orbital p (preenchido) dos átomos de oxigênio. No entanto, de alguma forma a presença de elétrons no orbital d suprime esse processo, impedindo a ferroeletricidade em perovskitas magnéticas. Esse efeito se trata de um paradoxo bastante conhecido chamado de “problema d^0 Vs d^n ” e foi um dos primeiros problemas a serem estudados teoricamente desde a reativação no interesse pelos materiais multiferróicos [12], e que motivou a busca por novos mecanismos de ferroeletricidade [14].

Assim, se mostrou que a ferroeletricidade pode surgir de forma isolada devido a outros mecanismos, tais como: ordenamento de cargas, pares de íons isolados ou simplesmente devido à distorção geométrica da estrutura¹. Nos ferroelétricos no qual a ferroeletricidade é oriunda do ordenamento de cargas, a polarização espontânea

¹ Tais mecanismos de geração de ferroeletricidade são discutidos detalhadamente no artigo de Daniel Khomskii [16].

ocorre quando, após o ordenamento de carga, nós temos íons com diferentes estados de valência ocupando sítios não equivalentes (ou sítios distintos) e ligações distintas (ligações pequenas e grandes) (ver Figura 7). Um exemplo de material, cuja ferroeletricidade observada é devido ao ordenamento de cargas, é o LuFe_2O_4 [15].

No caso da ferroeletricidade surgir devido à existência de um par de íons isolados (ver Figura 8a), como por exemplo, no BiFeO_3 , onde o cátion Bi^{3+} exerce um papel essencial para ferroeletricidade desse material. Neste íon existem dois elétrons da camada mais externa 6s, que não participam das ligações químicas. Por esta razão, estes dois íons, são chamados usualmente de pares de íons isolados (ou simplesmente em inglês *lone pairs*). Estes íons, por sua vez, apresentam uma alta polarizabilidade², que é uma condição para ferroeletricidade segundo a descrição clássica. Microscopicamente, se pode explicar a ferroeletricidade nesses materiais pelo ordenamento dos pares de íons isolados (devido à interação com o orbital p dos íons de oxigênio) em uma direção.

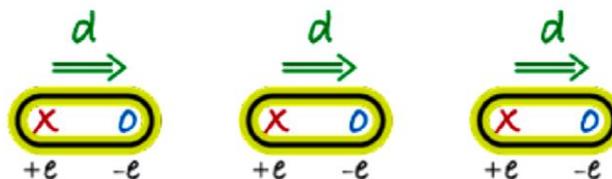


Figura 7: Momento de dipolo elétrico devido ao ordenamento de cargas que ocupam sítios distintos [16].

² A polarizabilidade de uma molécula está associada à capacidade de deformação de sua nuvem eletrônica.

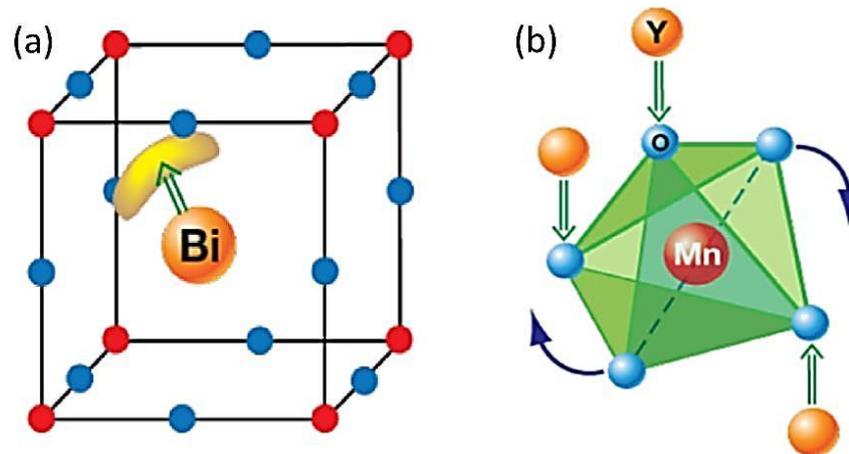


Figura 8: Diferentes mecanismos microscópicos encontrados em matérias multiferróicos do tipo – I: (a) ferroeletricidade devido a pares de íons isolados (*lone pairs*) e (b) ferroeletricidade “geométrica” [16].

Por fim, nós temos a ferroeletricidade geométrica ou ferroeletricidade geométrica imprópria (ver **Figura 8b**). Como exemplo, nós consideramos a ferroeletricidade geométrica na manganita $YMnO_3$. A ferroeletricidade na $YMnO_3$ não está relacionada com o íon de Mn (que por sua vez é magnético), mas sim causada pelo *tilt* (inclinação) das pirâmides de MnO_5 . Esse *tilt* ocorre a fim de prover um melhor empacotamento da estrutura, e como resultado os íons de oxigênio, equatoriais da bipyramide MnO_5 , se movem para mais perto dos íons de Y.

1.2 Classificação dos materiais multiferróicos

1.2.1 Materiais multiferróicos do tipo - I

Quando um material é magnético e sua ferroeletricidade é gerada, particularmente, por um dos mecanismos citados na seção anterior, nós dizemos que esse material é um multiferróico do tipo - I. Assim, nestes materiais, o

ordenamento magnético e ferroelétrico ocorre a diferentes temperaturas, e devido a processos distintos e independentes. Como resultado, o acoplamento entre magnetismo e ferroeletricidade nesses materiais é bastante fraco (ou até mesmo não existe). Um exemplo de material multiferróico do tipo - I bastante conhecido é o BiFeO_3 [17].

1.2.2 Materiais multiferróicos do tipo - II

Em contraste com os materiais multiferróicos do tipo - I, existe uma nova classe materiais multiferróicos no qual a ferroeletricidade é gerada (ou produzida) por um estado magneticamente ordenado, estes são chamados de materiais multiferróicos do tipo - II. Assim, em geral, esses materiais apresentam um forte acoplamento entre magnetismo e ferroeletricidade. Um dos mais famosos multiferróicos do tipo - II é a manganita TbMnO_3 [18], na qual o ordenamento magnético cicloidal induz uma polarização elétrica a aproximadamente 27 K. Devido ao forte acoplamento que esses materiais apresentam, é possível alterar a polarização elétrica dos materiais multiferróicos do tipo - II através da aplicação de um campo magnético, e vice-versa. No entanto, usualmente, esse acoplamento é observado em baixas temperaturas, o que muitas vezes impossibilita a aplicação destes materiais em dispositivos eletrônicos. Além disso, a polarização induzida nestes materiais é, normalmente, muito menor do que aquela observada nos materiais multiferróicos do tipo - I (da ordem de $10^{-2} \mu\text{C cm}^{-2}$).

1.3 Materiais multiferróicos com estrutura magnética do tipo espiral

Do ponto de vista da estrutura magnética que caracteriza o comportamento multiferróico, os materiais multiferróicos do tipo II podem se dividir dentro de dois outros grupos: aqueles no qual a ferroeletricidade é causada por um tipo particular de estrutura magnética espiral³ e aqueles no qual a ferroeletricidade aparece devido a uma estrutura magnética baseada em uma configuração de spins colineares. Nesta seção, o nosso foco principal serão os materiais multiferróicos do tipo – II no qual a polarização é originada de estruturas magnéticas espirais.

1.3.1 Mecanismos de ferroeletricidade induzida em óxidos de metais de transição

De acordo com Jia *et al.* [19], a origem da polarização elétrica induzida magneticamente em sistemas óxidos de metais de transição pode ser classificada em três mecanismos principais: o mecanismo de magnetostrição (em inglês, *exchange – striction*), o mecanismo spin corrente (em inglês, *spin – current*) e o mecanismo de hibridização de orbital metal - ligante $d - p$. Um *cluster* contendo dois íons magnéticos, nas posições \mathbf{r} e $\mathbf{r} + \mathbf{e}$, hibridizam através do íon ligante (geralmente íon de oxigênio) localizado a $\mathbf{r} + \mathbf{e}/2$ produzindo uma polarização

³ Entende-se por estrutura magnética espiral aquela no qual os spins estão dispostos em uma configuração não colinear que, a princípio, pode ser: do tipo parafuso (*proper screw*), cicloidal, cônico longitudinal ou cônico transversal.

elétrica $\Delta\mathbf{P}_{r+e/2}$ no centro dos dois íons magnéticos (ver **Figura 9a**), que é dada por:

$$\Delta\mathbf{P}_{r+e/2} = P^{ms}(\mathbf{m}_r \cdot \mathbf{m}_{r+e})\mathbf{e} + P^{sp}\mathbf{e} \times (\mathbf{m}_r \times \mathbf{m}_{r+e}) + P^{orb}[(\mathbf{e} \cdot \mathbf{m}_r)\mathbf{m}_r - (\mathbf{e} \cdot \mathbf{m}_{r+e})\mathbf{m}_{r+e}] \quad (2)$$

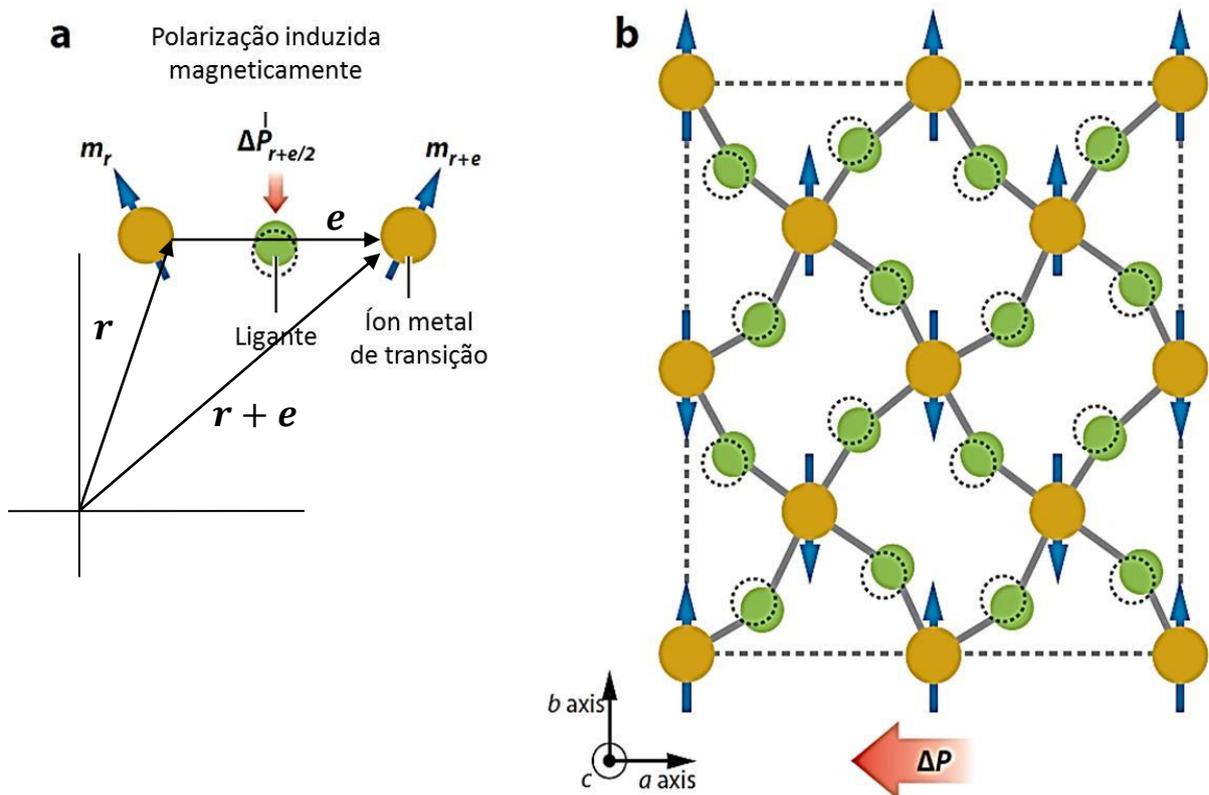


Figura 9: (a) Polarização elétrica induzida magneticamente $\Delta\mathbf{P}$ produzida por um *cluster* composto de dois íons magnéticos e um íon ligante. Os círculos pontilhados representam a posição do íon ligante na ausência de ordem magnética. (b) Representação esquemática do ordenamento antiferromagnético do tipo E na manganita RMnO_3 e a polarização induzida $\Delta\mathbf{P}$ por magnetostrição. Adaptado da referência [19].

onde \mathbf{m}_r e \mathbf{m}_{r+e} são os momentos magnéticos dos íons nos sítios \mathbf{r} e $\mathbf{r} + \mathbf{e}$, respectivamente. O primeiro termo da equação é atribuído à magnetostrição

(*exchange-striction*). Esse mecanismo foi originalmente introduzido para explicar o efeito magnetoelétrico no Cr_2O_3 e foi aplicado, recentemente, para outros sistemas, tais como, RMnO_3 (com $R = \text{Ho}$ e Tm) com ordenamento antiferromagnético do tipo E. No mecanismo *exchange-striction*, a ferroeletricidade é atribuída à interação simétrica $\mathbf{m}_r \cdot \mathbf{m}_{r+e}$, e corresponde a deformação cristalográfica induzida pelo ordenamento magnético. Nesse mecanismo, a origem da ferroeletricidade pode envolver tanto configuração de spins colineares como também uma configuração de spins não colineares, e não depende da interação spin-órbita.

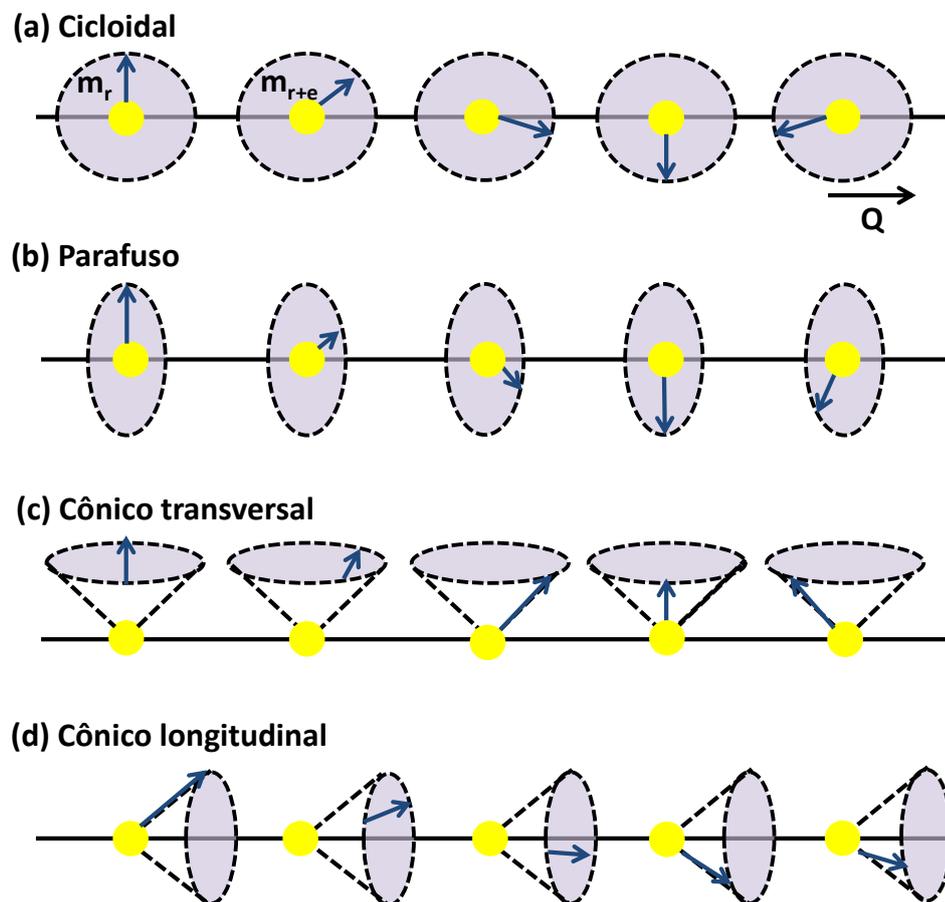


Figura 10: Ilustração esquemática dos tipos de estruturas magnéticas espirais representadas em uma dimensão: (a) Cicloidal, (b) parafuso (em inglês, *proper-screw*), (c) cônico transversal, (d) cônico longitudinal. Aqui, Q representa o vetor modulação magnética. Adaptado da referência [19].

O segundo termo da equação, refere-se ao mecanismo *spin-current* ou mecanismo DM inverso (em homenagem a Dzyaloshinskii-Moriya) no qual a polarização elétrica é descrita por estruturas magnéticas não colineares com componentes cicloidal (ver **Figura 10a** e **Figura 10c**). Este mecanismo foi proposto, primeiramente, por Katsura *et al.* [20]. Eles acreditavam que a corrente de spin induzida por spins não colineares conduzia a uma polarização da rede (polarização eletrônica). Isto pode ser considerado como um efeito inverso da interação antissimétrica DM [21], no qual o acoplamento magnético de dois spins não colineares, através da interação elétron (nuvem eletrônica) – rede [22], deslocam o íon ligante entre eles gerando quebra de simetria de inversão. A direção da polarização induzida pela interação DM é uniforme no sistema, apresentando uma direção perpendicular ao eixo espiral $\mathbf{m}_r \times \mathbf{m}_{r+e}$ e ao vetor propagação \mathbf{Q} . É importante ressaltar que a interação DM é uma correção relativística da usual interação de super troca e sua força é proporcional ao acoplamento spin - órbita. Essa correção advém da necessidade de explicar o fraco magnetismo exibido por sistemas com spins cantedos.

O terceiro termo da equação é atribuído à variação na hibridização metal-ligante $d - p$, que pode ser a fonte de ferroeletricidade em alguns cristais de baixa simetria com ordenamento magnético não colinear. O segundo termo da equação, isto é, o mecanismo *spin-current*, permite a polarização elétrica em sistemas com ordenamento magnético cicloidal, mas não permite polarização elétrica em sistemas com estrutura magnética do tipo *proper-screw* (ver Figura 10b). Em contraste, o mecanismo de hibridização de orbital $p - d$ permite uma polarização finita em

alguns cristais com ordenamento magnético do tipo *proper-screw*, se eles apresentam baixa simetria cristalográfica tais como monoclínica ou triclínica [23].

Os mecanismos *spin-current* e hibridização de orbital $p - d$ acoplam a polarização elétrica com o ordenamento magnético espiral não colinear. Em ambos os termos, as variações na estrutura magnética por aplicação de fortes campos magnéticos afetam a magnitude e/ou a direção da polarização elétrica. Além disso, a direção da polarização elétrica pode ser revertida pela mudança no sinal da hélice de spins.

1.4 O efeito magnetoelétrico

A relação entre a energia livre de um material, em um campo elétrico \mathbf{E} , e o campo magnético \mathbf{H} , pode ser expandida como [4]:

$$F(\mathbf{E}, \mathbf{H}) = F_0 - P_i^S E_i - M_i^S H_i - \frac{1}{2} \varepsilon_o \varepsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_o \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i H_j - \frac{\beta_{ijk}}{2} E_i H_j H_k - \frac{\gamma_{ijk}}{2} H_i E_j E_k + \dots \quad (3)$$

onde ε é a permissividade, μ é a permeabilidade magnética e α é um tensor de segunda ordem, também conhecido como tensor susceptibilidade magnetoelétrico. A equação acima pode ser diferenciada para encontrarmos a polarização \mathbf{P} e a magnetização \mathbf{M} do material (o subscrito S denota as componentes espontâneas):

$$\begin{aligned}
P_i(\mathbf{E}, \mathbf{H}) &= -\frac{\partial F}{\partial E_i} \\
&= P_i^s + \varepsilon_o \varepsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j + \frac{\beta_{ijk}}{2} H_j H_k + \gamma_{ijk} H_i E_j + \dots
\end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned}
M_i(\mathbf{E}, \mathbf{H}) &= -\frac{\partial F}{\partial H_i} \\
&= M_i^s + \mu_o \mu_{ij} H_j + \alpha_{ij} E_i + \beta_{ijk} E_i H_j + \frac{\gamma_{ijk}}{2} E_j E_k + \dots
\end{aligned} \quad (5)$$

Pode-se concluir das equações (4) e (5), que o termo α descreve o acoplamento cruzado entre a polarização elétrica e o campo magnético, e a magnetização e campo elétrico, respectivamente. Este acoplamento é o então chamado efeito magnetoelétrico. Os termos γ e β representam coeficientes de acoplamento de mais alta ordem, os quais serão omitidos na discussão posterior.

Na maioria dos materiais não existe acoplamento cruzado entre campo elétrico e as propriedades magnéticas. Isto pode ser melhor entendido através das operações de inversão espacial e temporal sobre o sistema. As condições microscópicas requeridas para que ocorra acoplamento entre ferroeletricidade e magnetismo estão representadas na Figura 11. A polarização elétrica e o campo elétrico modificam seu sinal sob inversão espacial, mas são invariantes sob inversão temporal. Por outro lado, a magnetização e o campo magnético são invariantes sob inversão espacial, porém modificam seu sinal sob inversão temporal. O tensor susceptibilidade magnetoelétrico é invariante para um material com simetria de

inversão. Assim, se nós tomarmos como exemplo a polarização elétrica (tendo como foco apenas os termos de acoplamento cruzado), $\mathbf{P} = \alpha\mathbf{H}$, aplicando o operador inversão espacial nós temos $-\mathbf{P} = \alpha\mathbf{H}$. Isto será consistente, somente, quando $\alpha = 0$. O mesmo ocorre quando nós aplicamos o operador inversão temporal. Isto significa dizer que estes materiais não apresentam acoplamento magnetoelétrico. Dessa forma, para um material ser magnetoelétrico (ou seja $\alpha \neq 0$), ele precisa quebrar ambos, simetria de inversão temporal e espacial.

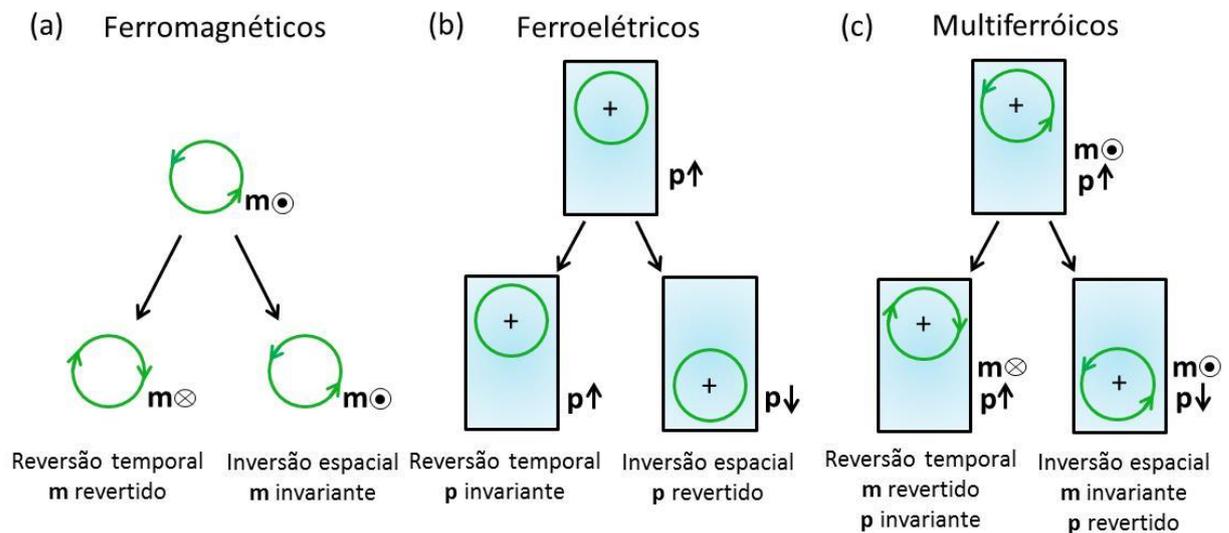


Figura 11: Efeitos da inversão temporal e inversão espacial em: (a) ferromagnéticos, (b) ferroelétricos e (c) multiferróicos. Adaptado da referência [10].

1.5 Renascimento dos materiais multiferróicos e as perovskitas quádruplas multiferróicas

Recentemente, dois grandes marcos reavivaram o interesse pelos materiais multiferróicos: a descoberta da polarização ferroelétrica controlada por campo magnético na manganita TbMnO_3 [18] e a polarização ferroelétrica gigante no filme

de BiFeO_3 [17,24]. Desde então, a pesquisa em busca de novos materiais multiferróicos tem se tornado um campo rico e promissor.

Dentre todos os multiferróicos magnéticos, a pequena fatia que compreende as manganitas com estrutura tipo perovskita tem se destacado. Nos últimos anos, as manganitas REMnO_3 (RE= Terras raras) foram bastante estudadas, tanto teoricamente como experimentalmente. Nestas manganitas multiferróicas, o fenômeno multiferroísmo não é somente bastante proeminente, mas os mecanismos físicos envolvidos são também abundantes e representativos. Além disso, manganitas podem apresentar efeito magnetoelétrico, magnetoresistência colossal, magneto capacitância e frustração de spin [24–26]. Também, recentes cálculos teóricos predizem que manganitas dopadas podem fornecer fases multiferróicas magnéticas com melhores propriedades físicas (maior polarização elétrica induzida e maior temperatura de Curie) [27,28].

Neste contexto, surgiu um novo grupo de materiais funcionais com propriedades adequadas para aplicações tecnológicas, tais como: dispositivos de armazenamento de dados e sensores magnetoelétricos; as chamadas perovskitas quádruplas complexas do tipo $(\text{AA}'_3)\text{B}_4\text{O}_{12}$ [29]. Esta estrutura perovskita consiste de um arranjo tridimensional de octaedros BO_6 que compartilham os vértices, e são consideravelmente inclinados devido ao tamanho dos cátions que ocupam o sítio A, como mostra a Figura 12. O sítio A pode ser ocupado por qualquer cátion com raio suficientemente grande, independente de sua valência (Na^{3+} , Ca^{2+} , Tb^{3+} , Th^{4+}), ou, simplesmente, pode permanecer vacante. Já o sítio A' é preferencialmente ocupado

por cátions que sofrem efeito *Jahn-Teller*⁴ (Cu^{2+} , Mn^{3+}). Comumente, os íons Mn^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , Mn^{4+} , Ge^{4+} , Ru^{4+} , Ir^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} e Sb^{5+} podem ser encontrados no sítio B. Em situações quando um mesmo íon (por exemplo, Mn) ocupa as posições B e A' na estrutura perovskita do tipo $(\text{AA}')_3\text{B}_4\text{O}_{12}$, compostos do tipo $\text{AMn}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ são formados. Sendo que, unicamente, cátions Mn^{3+} ocupam a posição A', enquanto a razão entre Mn^{3+} e Mn^{4+} , na posição B, é determinada pela valência do cátion A.

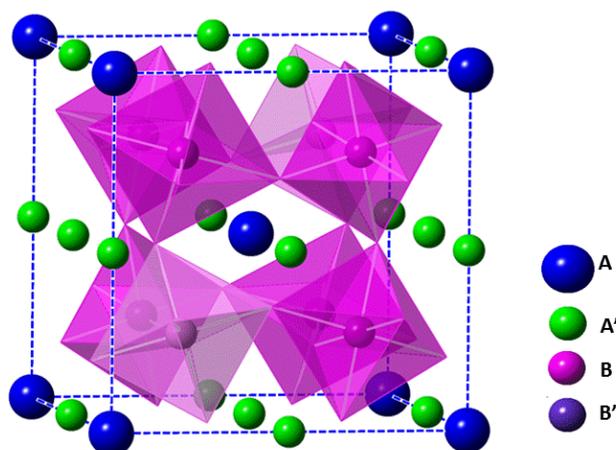


Figura 12: Estrutura pseudo-cúbica da perovskita quádrupla $\text{AA}'\text{B}_4\text{O}_{12}$. Os cátions que ocupam os sítios A(A') são idealmente ordenados [30].

Recentemente, as perovskitas quádruplas têm recebido notável atenção por se tratarem de sistemas óxidos com ordenamento de carga (CO), por isso boas candidatas a exibir alta constante dielétrica [31]. Apesar de materiais óxidos mistos não serem novos, a atenção neles foi revigorada em virtude da ligação com a magnetorresistência colossal (CMR, do inglês *colossal magnetoresistance*) exibida

⁴ O efeito *Jahn-Teller* é caracterizado pela deformação espontânea da geometria quando estados orbitais degenerados de moléculas não lineares se subdividem de forma a reduzir a energia do sistema.

por manganitas dopadas com terras raras, algumas delas com CO [31,32]. A CMR que esses materiais apresentam os tornam tecnologicamente importantes para aplicações em dispositivos magnetorresistivos. Adicionalmente, materiais dielétricos que apresentam alta constante dielétrica e fatores de perda baixos, ao longo de uma ampla faixa de frequência, são sempre de grande interesse devido suas aplicações em dispositivos eletrônicos, tais como capacitores de alto desempenho.

Em particular a manganita $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ (CMO), a qual pode ser descrita como $(\text{CaMn}_3)(\text{Mn}_3\text{Mn})\text{O}_{12}$, tem se destacado e ocupado um papel central dentre os multiferróicos com forte potencial tecnológico por apresentar uma série de propriedades físicas interessantes. Em 2006 Yáñez-Vilar *et al.* observaram que o $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ exibe uma alta constante dielétrica a temperatura ambiente ($\epsilon_r' > 10^4$) para frequências de até 10^4 Hz [33], o que torna o CMO atrativo para aplicações como dispositivo passivo em circuitos eletrônicos de micro-ondas. No final de 2011, Zhang *et al.* mostraram que a perovskita quádrupla $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ apresenta um forte acoplamento magnetoelétrico [29]. A manipulação do campo magnético por um campo elétrico aplicado e vice-versa pode prover uma forma de mais baixo consumo de energia na spintrônica e permitir uma densidade mais elevada de informações de dados de armazenamento [4,34]. Também, recentemente, foi reportado na literatura que o CMO exibe uma polarização ferroelétrica gigante imprópria ($2870 \mu\text{C}/\text{m}^2$) ao longo da direção c a 90K, abaixo da qual adota um ordenamento magnético helicoidal [29,35]. Essa polarização é uma das maiores polarizações induzidas já medidas em manganitas desde a descoberta do TbMnO_3 [35]. Além disso, esse composto apresenta uma temperatura de Néel ($T_N = 90 \text{ K}$) relativamente superior a de outros compostos multiferróicos que apresentam acoplamento magnetoelétrico,

tais como: TbMnO_3 [18], TbMn_2O_5 [36], $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ [37] e MnWO_4 , os quais apresentam $T_N < 40$ K. Recentes trabalhos de espectroscopia Raman e de infravermelho (IR) têm mostrado os efeitos da modulação estrutural sobre o espectro de fônons e possível acoplamento entre magnons e fônons no CMO, respectivamente [38,39]. Por fim, o CMO apresenta um diagrama de fases muito rico em transições, que revela um horizonte de possibilidades de exploração nesse material (ver Figura 13).

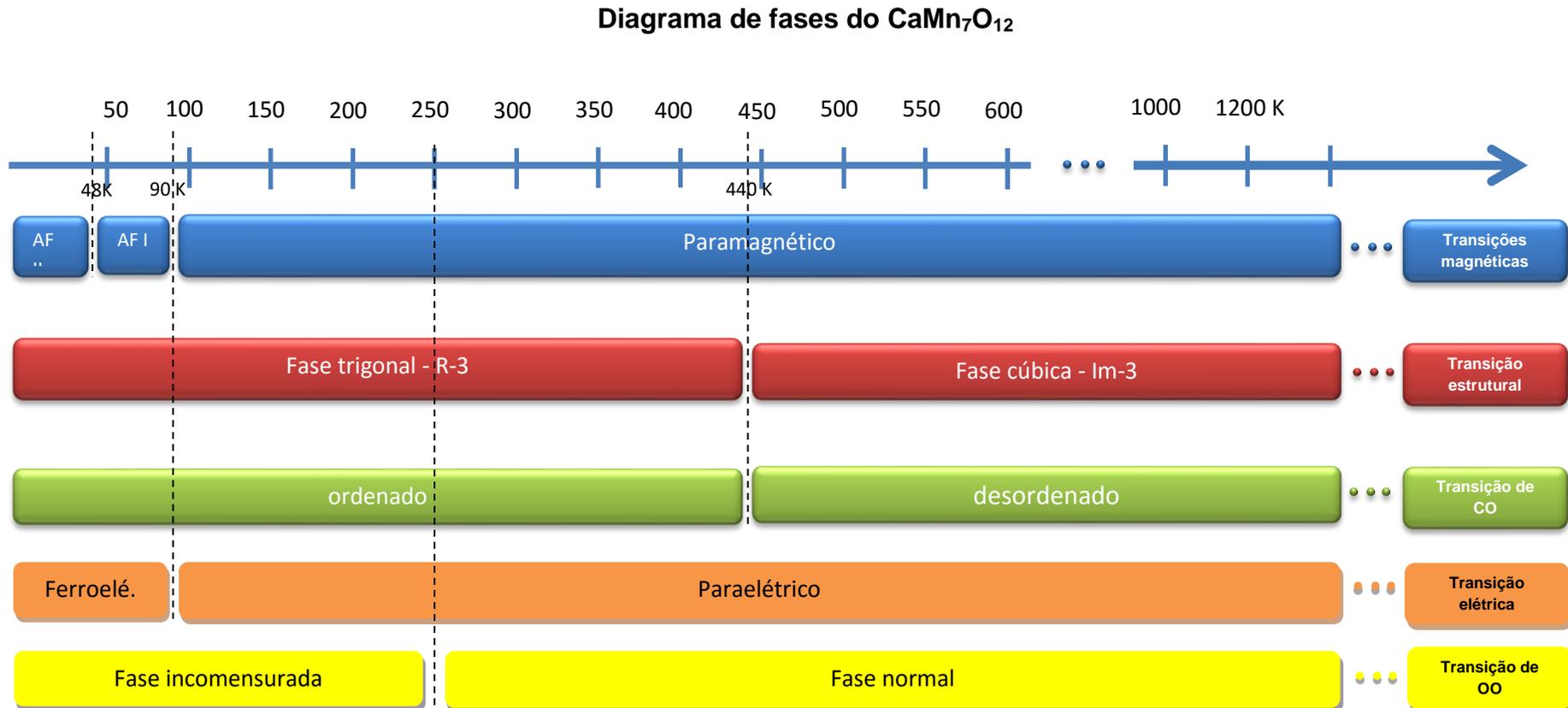


Figura 13: Diagrama de fases do $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$. Os termos AF I e AF II correspondem, respectivamente, a primeira e segunda transição antiferromagnética, o termo CO significa ordenamento de carga e o termo OO significa ordenamento de orbital.

Além da manganita $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ ter uma série de propriedades interessantes do ponto de vista tecnológico, a possibilidade de dopagem nesta estrutura abre um campo para novos materiais multiferróicos com propriedades otimizadas, a exemplo do sistema $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ [40]. Esses materiais mostram acoplamento magnetoelétrico com valores consideravelmente altos para a polarização ferroelétrica [29,41], modulação das posições atômicas [42], modulação do ordenamento magnético[43] e constante dielétrica colossal [33]. Como foi dito anteriormente, o $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ é um material multiferróico singular no que tange às suas propriedades físicas em geral. No entanto, desde a descoberta da magnetoresistência colossal no $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ [44], muito estudiosos focaram suas atenções principalmente no estudo do $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ dopado com Cu [42,44–47]. Mais recentemente, com a descoberta da origem da polarização elétrica gigante induzida no $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$, o interesse por investigar os efeitos da dopagem sobre tal composto foi revigorado [48]. No entanto, ainda existe uma enorme gama de possibilidades de dopagens, que podem aperfeiçoar as propriedades do CMO, ainda não exploradas e que são fundamentais para entender os fenômenos no CMO e poder assim otimizar suas propriedades. Assim, nesse trabalho, nos propomos a investigar as propriedades elétricas, magnéticas, estruturais e vibracionais das manganitas $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ pura e dopada com estrôncio Sr^{2+} e Co^{3+} .

No que segue, no capítulo 2, nós fazemos uma descrição do aparato experimental que foi empregado para realização da caracterização das amostras, bem como nós apresentamos, de forma sucinta, os conceitos mais fundamentais que norteiam a técnica experimental empregada. No capítulo 3, nós investigamos as propriedades gerais do $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$. Os principais resultados e propriedades desse

composto são apresentados nesse capítulo. No capítulo 4, nós investigamos o fenômeno do acoplamento spin-fônon e efeitos de magnetostrição no CMO através da técnica de espectroscopia Raman em função da temperatura. No capítulo que segue, nós investigamos os efeitos produzidos pela dopagem com Sr^{2+} sobre as propriedades estruturais, elétrica e magnética do CMO. Enquanto que, no capítulo 6, nós investigamos os efeitos que a dopagem com íon Co^{3+} produz sobre as propriedades estruturais e magnéticas do CMO. Por fim, no capítulo 7, nós apresentamos as conclusões gerais obtidas a partir deste trabalho, assim como as perspectivas futuras.

2 Aparatos experimentais

Neste capítulo, são descritas as técnicas experimentais utilizadas para o estudo das propriedades físicas das amostras de $AMn_{7-x}B_xO_{12}$ ($A = Ca, Sr$ e $B = Co$) apresentadas neste trabalho. Para isso, as técnicas experimentais são divididas em técnicas microscópicas: difração de raios X, espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS, do inglês *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) e estrutura fina de absorção de raios X (XAFS, do inglês *X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy*) e técnicas de caracterização de propriedades macroscópicas: medida de constante dielétrica, medida de corrente piroelétrica e medida de susceptibilidade magnética.

2.1 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X (XRD, do inglês *X-ray diffraction*) é uma poderosa ferramenta usada para se obter características importantes sobre a estrutura de um material orgânico ou inorgânico. A técnica de XRD é baseada na lei de difração de Bragg. De acordo com a lei de Bragg, os raios X espalhados pela amostra policristalina podem ser descritos pela seguinte relação:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (6)$$

onde λ corresponde ao comprimento de onda do feixe de raios X, θ é o ângulo de incidência e d é a distância entre os planos cristalinos. O valor de d depende dos índices de Miller h, k e l (índices os quais definem os planos cristalográficos).

As medidas de difração de raios X foram realizadas pelo Serviço de Apoio a Investigação (SAI) da *Universidad de A Coruña* na Espanha. Os difratogramas das amostras foram obtidos, a temperatura ambiente, usando um difratômetro Siemens modelo D-5000 que opera com radiação $Cu(K_{\alpha}) = 1,5418 \text{ \AA}$. As medidas foram realizadas com passos de 0,02 graus (2θ) (varredura lenta), sendo de 1 segundo a duração de cada passo. Os dados foram analisados através do refinamento Rietveld dos difratogramas usando o software GSAS com uso da interface EXPGUI [49,50].

2.2 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

A espectroscopia de fotoelétrons (XPS, do inglês *X-ray photoelectron spectroscopy*) analisa a distribuição da energia cinética emitida pelos fotoelétrons, utilizando o efeito fotoelétrico para o estudo da composição, estado químico e estado eletrônico dos elementos da superfície da amostra. Na Figura 14 apresenta-se o esquema de funcionamento da espectroscopia de fotoelétrons.

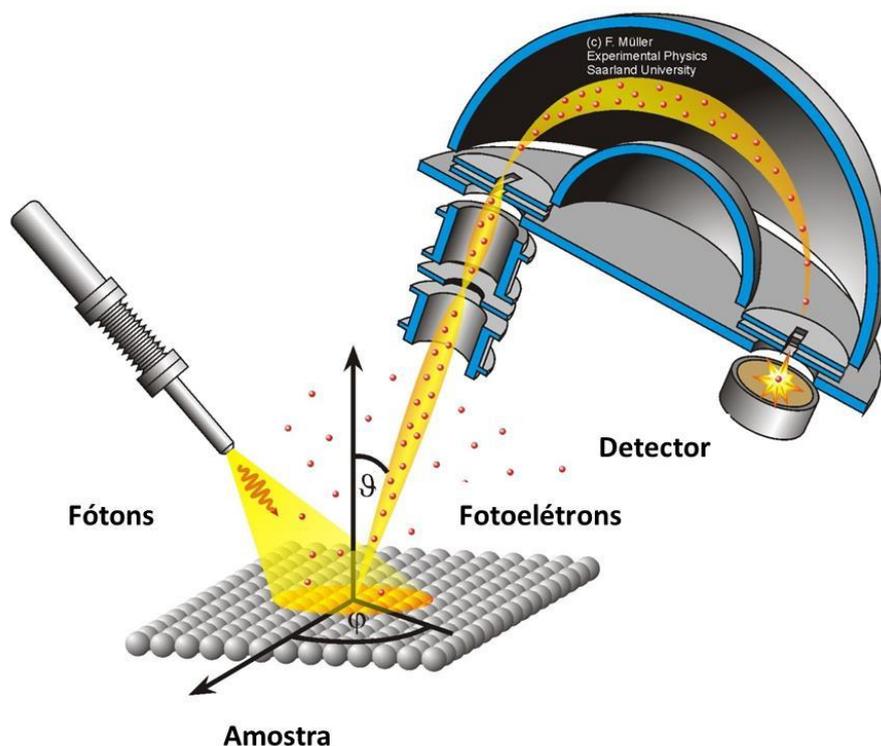


Figura 14: Esquema de funcionamento do XPS. Adaptado de <http://jacobs.physik.uni-saarland.de/english/instrumentation/uhvl.htm>.

Os espectros XPS são obtidos através da irradiação da amostra com um feixe de raios X. A energia cinética dos fotoelétrons emitidos corresponde à energia dos fótons incidentes menos a energia de ligação do material.

Cada elemento apresenta uma energia de ligação específica que está associado ao orbital atômico ocupado (s, p, d ou f), fornecendo assim um espectro bastante característico. O número de picos observado nos espectros está associado ao número de níveis de energia ocupados pelos átomos. A intensidade dos picos fornece informações a respeito da concentração de cada elemento na amostra. Assim, esta técnica permite uma análise quantitativa da composição química da amostra.

As medidas de XPS foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron. Neste trabalho, foi utilizado para a análise química de superfície um espectrômetro XPS com fonte de radiação Al K α , ultravácuo $>10^{-8}$ mbar empregando compensação de carga durante as medidas. Os espectros de alta resolução foram adquiridos usando energia de passagem de 50 eV, resolução de 0,1 eV, 50 acumulações e *spot* com 400 μm de largura. A correção da posição dos picos foi feita através da medida do espectro do carbono adsorvido devido a exposição a atmosfera em cada amostra e posterior calibração do pico principal do carbono para 284.8 eV. O desvio médio do pico foi de -0,5 eV. O background de Shirley foi removido usando o programa XPS Peak.

2.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman (ER) é uma técnica de alta resolução e não destrutiva que permite obter, em poucos segundos, informação química e estrutural de quase qualquer material, composto orgânico ou inorgânico permitindo assim sua identificação. A Técnica de RE é baseada no espalhamento inelástico da luz. Basicamente, neste tipo de espalhamento, quando uma radiação monocromática incide sobre a matéria, ocorre interação do campo eletromagnético com a nuvem eletrônica dos átomos desta molécula. Essa interação pode ocasionar uma variação da polarizabilidade da molécula (a qual corresponde uma deformação na nuvem eletrônica) que passa a vibrar com frequência modulada pelo campo incidente. A luz espalhada que manteve a mesma frequência da luz incidente não revela qualquer informação sobre o material e é chamado de espalhamento Rayleigh, mas aquela

que mudou revela a composição molecular deste mesmo e é conhecido como espalhamento Raman.

As medidas de espalhamento Raman foram realizadas no Laboratório de espalhamento de Luz da Universidade Federal do Ceará. Para tais medidas, foi utilizado um espectrômetro Jobin-Yvon modelo T64000, equipado com um microscópio Olympus modelo BX40 e uma CCD (detector de carga acoplada) resfriada com nitrogênio líquido. As medidas foram realizadas em uma configuração de retro espalhamento, o qual apresenta três estágios montados em uma configuração de dois subtrativos e um espectrógrafo (ver Figura 15). Os espectros foram medidos com um laser de argônio com comprimento de onda 514,5 nm (laser verde) e potência de 100 mW, modelo Innova 70 (Coherent Inc.).

As medidas de baixa temperatura foram realizadas através de uma objetiva acromática Nycon (20x/0,35, 205 mm). A Figura 16 mostra o espectrômetro no modo duplosubtrator - espectrógrafo. Nessa configuração, a luz que incide sobre a amostra é espalhada, entra pela fenda F_1 e logo em seguida é dispersa pela grade de difração G_1 . Após sair do primeiro monocromador, a fenda $F_{1/2}$ seleciona uma banda espectral entre λ_1 e λ_2 .

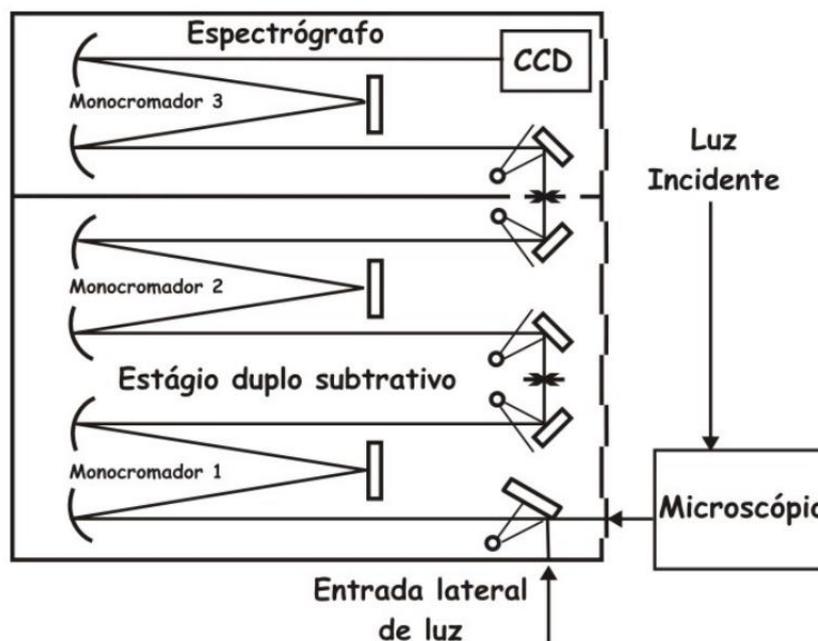


Figura 15: Esquema de configuração do espectrômetro de Jobin-Yvon modelo T64000.

Após passar pela grade G_2 , um segundo monocromador recombinará a radiação de que foi dispersa pela fenda $F_{i2/3}$, tendo agora como resultado uma luz policromática limitada ao intervalo de comprimento de onda entre λ_1 e λ_2 . A radiação resultante seguirá para o espectrógrafo, que tem por funcionalidade dispersar a luz, dessa forma a luz proveniente da fenda $F_{i2/3}$ será dispersa pela grade G_3 . Em seguida é detectada em um dispositivo de carga-acoplada (CCD) resfriado com nitrogênio líquido, com resolução de 1024×512 pixels por $26 \times 262 \mu\text{m}^2$.

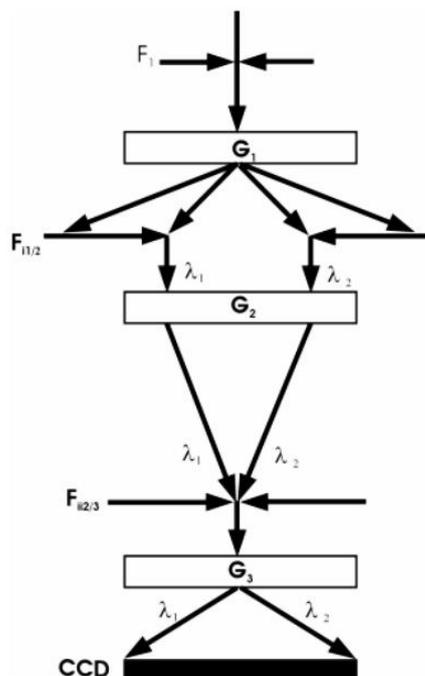


Figura 16: Detalhamento dos substratores e espectrógrafo de Jobin-Yvon modelo T64000.

2.4 Espectroscopia de absorção de raios X

Do ponto de vista mais fundamental, a técnica de espectroscopia de absorção de raios X (XAS, do inglês *X-ray absorption spectroscopy*) é baseada no efeito fotoelétrico. O efeito fotoelétrico, proposto por Albert Einstein em 1905, consiste na emissão de elétrons por um material, geralmente metálico, quando exposto a uma radiação eletromagnética com energia igual ou superior a energia de ligação de um elétron mais interno. Assim, a técnica XAS corresponde a uma modulação da probabilidade de absorção de raios X por um átomo, devido a seu estado físico ou químico. Isso faz dessa técnica, uma poderosa ferramenta no estudo da ordem local de átomos e íons, estados de oxidação, química de coordenação e também permite conhecer quais as espécies imediatamente próximas ao elemento em questão.

Tradicionalmente, a estrutura fina de absorção (a qual compreende as características oscilatórias acima da borda de absorção) é dividida em duas regiões de energia. A primeira corresponde a absorção de raios X próximo a estrutura de borda (XANES, do inglês *X-ray absorption near edge structure*) que está compreendida até 50 eV acima da borda de absorção, enquanto a segunda corresponde a estrutura fina de absorção de raios X (EXAFS, do inglês *extended X-ray absorption fine structure*) que está compreendida na faixa de 50 eV até 1000 eV acima da borda.

As medidas de XAS foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) na linha XAFS1 (sob as propostas XAFS1-16869 e XAFS1-17990). O equipamento opera com faixas de energia que vão desde 4 até 24 keV. A **Figura 17** mostra esquematicamente os principais componentes da linha de transmissão de feixe. Foram realizadas medidas de absorção de Raios-X na borda K dos íons de metais de transição Co e Mn em uma configuração de fluorescência e transmissão, respectivamente.

Para a realização das medidas, no modo de transmissão, primeiramente temos que realizar a fabricação de membranas poliméricas com as amostras policristalinas depositadas. Tal membrana precisa ter uma espessura ótima para que ocorra absorção dos metais de transição em questão.

Para a fabricação da membrana, primeiramente, a amostra policristalina é moída e, logo após, peneirada a 20 micras. Tal processo é responsável pela homogeneização do tamanho das partículas. Em seguida, o pó homogeneizado é colocado em uma solução alcoólica para mantê-lo em suspensão. Paralelamente, a membrana é colocada em um sistema a vácuo composto por um tubo de vidro e um

frasco kitasato para filtragem. Logo após, a solução alcoólica contendo a amostra policristalina pode ser depositada no tubo e a diferença de pressão provocada pela bomba de vácuo permite a sucção da solução alcoólica e a deposição homogênea da amostra.

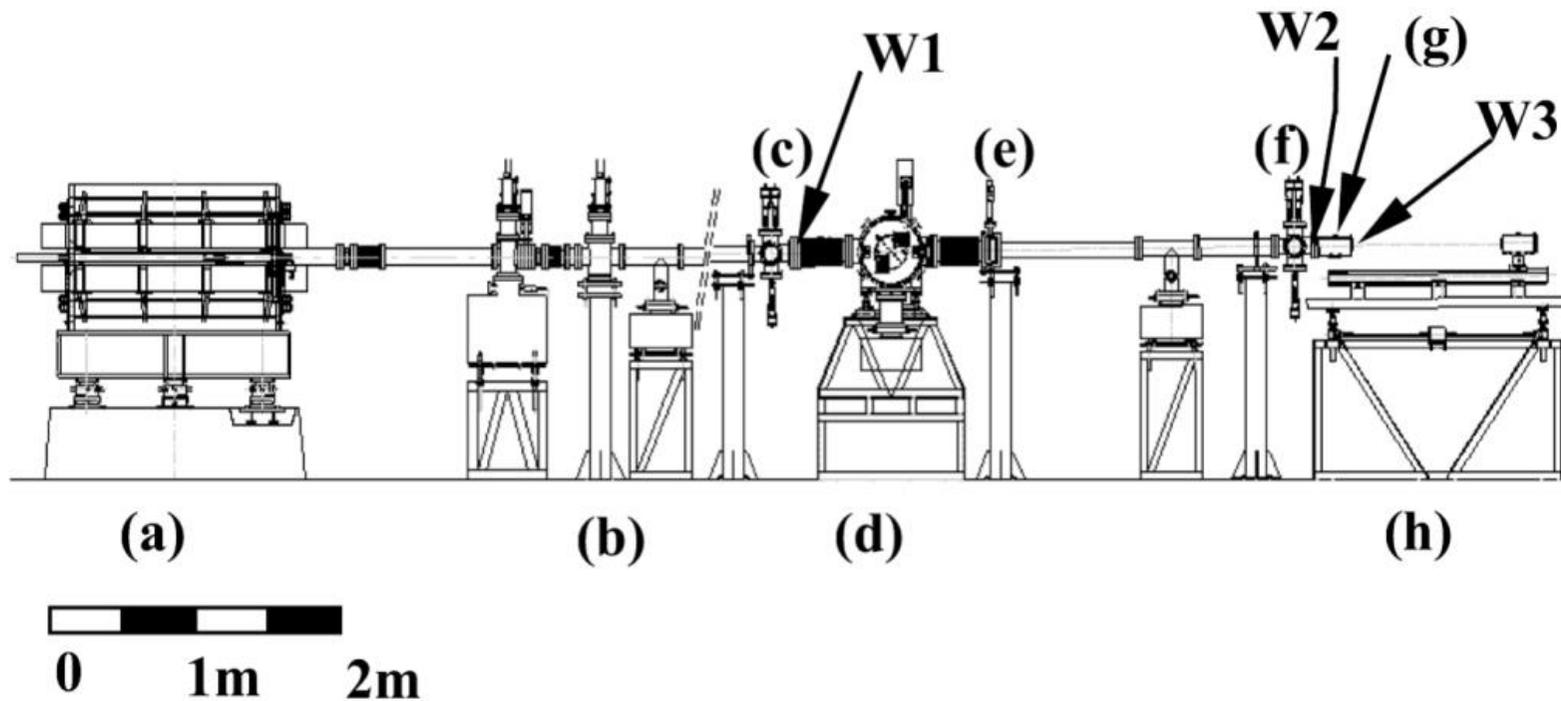


Figura 17: Esquema dos principais componentes da linha XAFS1 - LNLS: (a) guia magnético de feixe, (b) extremidade dianteira, (c) fenda do pré-monocromador UHV, (d) monocromador, (e) obturador pós-monocromador, (f) fenda do pós-monocromador UHV, (g) câmara de íons, (h) estação de trabalho. Três janelas estão localizadas ao longo da linha de feixe: a janela de entrada do pré-monocromador de berílio (W1), a janela de entrada do pós-monocromador de berílio (W2), e a janela polimérica do final da linha de transmissão (W3)⁵.

⁵ Fonte da figura: <http://lnls.cnpem.br/beamlines/xafs/beamlines/xafs1/>.

2.5 Caracterização dielétrica das amostras

Um material dielétrico é aquele que pode ser eletricamente polarizado com a aplicação de um campo externo. Esta polarização ocorre devido às orientações dos dipolos intrínsecos do material em resposta ao campo aplicado. O deslocamento das cargas da origem a um novo campo elétrico dentro do dielétrico, e atua para compensar o campo externo. A susceptibilidade elétrica χ_e corresponde à medida de quão forte a polarização, \mathbf{P} , depende do campo elétrico, \mathbf{E} :

$$\mathbf{P} = \chi_e \varepsilon_0 \mathbf{E} \quad (7)$$

onde ε_0 é a permissividade do espaço livre ($8,854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ no SI). A susceptibilidade elétrica é uma quantidade sem dimensão, e está relacionada com a permissividade ε . Para um material com permissividade relativa ε_r , nós temos:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r = (1 + \chi_e) \varepsilon_0 \quad (8)$$

A permissividade relativa é também conhecida como constante dielétrica. O vetor deslocamento elétrico \mathbf{D} é diretamente conectado à polarização e a constante dielétrica da seguinte forma:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (9)$$

Fazendo uso das equações (7) e (8), esta relação pode ser expressa como:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E} \quad (10)$$

O comportamento dielétrico de materiais em resposta ao campo elétrico aplicado pode ser bem ilustrado tomando como exemplo o capacitor de placas

paralelas. Considerando um material dielétrico entre dois eletrodos de área A e separados por uma distância d , a capacitância é dada por:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (11)$$

Experimentalmente, a constante dielétrica de um material pode ser determinada através da medida da capacitância da amostra, assumindo que as dimensões da amostra são bem conhecidas.

Para a caracterização dielétrica das amostras foi utilizado um equipamento desenvolvido pelo prof. Dr. Alfonso Fondado do grupo de Magnetismo e Nanotecnologia da Universidade de Santiago de Compostela (USC). Esse equipamento, o qual está esquematizado na Figura 18, consiste de um condensador de placas paralelas acoplado a um medidor LCR Agilent 4284A, com opção de tensão e corrente aplicada. Este equipamento permite realizar medidas em uma faixa de frequência de 20 a 10^{12} Hz em um intervalo de temperatura de 90 a 350 K.

Para poder variar a temperatura, a amostra é primeiramente colocada dentro de um criostato de alumínio com atmosfera inerte de gás hélio. Em seguida, essa cápsula é inserida em um recipiente de poliuretano que contém nitrogênio líquido. Um mecanismo de termopar e resistências incorporado a este dispositivo permite ajustar a temperatura mediante um controlador desenvolvido para esse fim. Por fim, todo o dispositivo pode ser controlado por um sistema informático o qual permite programar rampas de temperatura e frequência, assim como selecionar o formato de saída do arquivo.

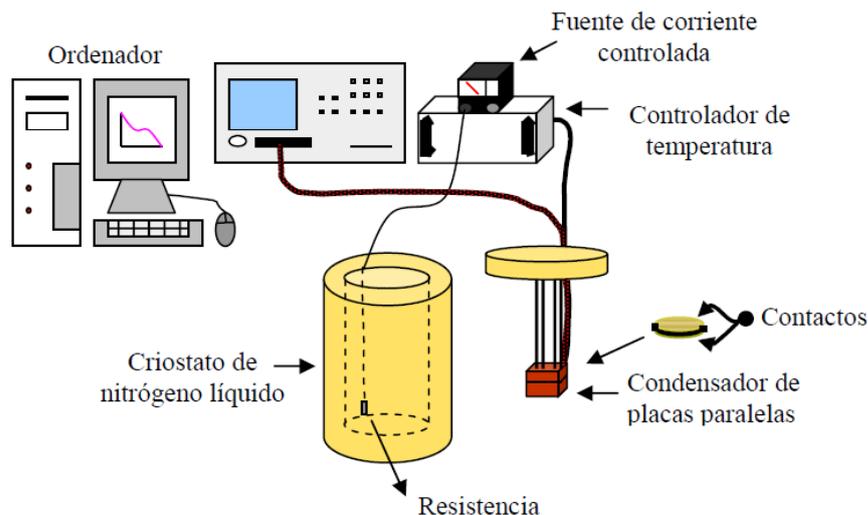


Figura 18: Esquema do equipamento de medida de propriedades dielétricas do laboratório de Magnetismo e Nanotecnologia da USC.

2.6 Técnica de medida da corrente piroelétrica

Os resultados das medições de corrente piroelétrica em função da temperatura e do campo aplicado permitem caracterizar as propriedades ferroelétricas de um material. Estas medidas, em geral, são mais complexas do que a medição da magnetização ou susceptibilidade magnética, uma vez que as primeiras exigem a deposição de contatos elétricos de prata ou ouro. Em contraste, nas medidas magnéticas é possível aplicar campos magnéticos sem contatos físicos. Dessa forma, os resultados das medidas elétricas são de fato uma resposta do conjunto amostra + elétrodos + interfaces. Se o material em estudo não tiver polarização elétrica elevada ou se os fenômenos da interface forem importantes, é difícil distinguir uma polarização intrínseca de cargas superficiais que podem ter outras origens que não seja a ferroelectricidade.

As medidas de corrente piroelétrica foram realizadas no *Institute of Material Physics* na faculdade de ciências da universidade do Porto, sob supervisão dos professores Joaquim Agostinho Moreira e Abílio de Jesus Monteiro Almeida. Para tais medidas, foi utilizado um eletrômetro modelo Keithley 617 (ver Figura 19), o qual pode ser operado remotamente através de uma rotina criada a partir software LABVIEW.



Figura 19: Eletrômetro utilizado na realização das medidas piroelétrica

As medidas de polarização elétrica foram realizadas através da detecção da corrente piroelétrica em função da temperatura. Este método é usualmente utilizado para materiais multiferróicos [18], onde a magnitude da polarização é muito pequena comparada com aquela dos ferroelétricos convencionais. As amostras foram preparadas de maneira similar àquela descrita para medidas de capacitância, que consiste de um par de eletrodos ligados as duas superfícies planas da amostra pintadas com ouro. Primeiramente, a amostra foi inserida no interior de um criostato (ver Figura 20) conectado ao eletrômetro. Em seguida, uma voltagem de 50 V foi aplicada à amostra acima da temperatura crítica ($T_c = 90$ K). Mantendo-se a tensão

constante, a amostra foi então resfriada até uma temperatura abaixo de sua temperatura crítica (~ 10 K). Neste ponto, a tensão foi removida da amostra.

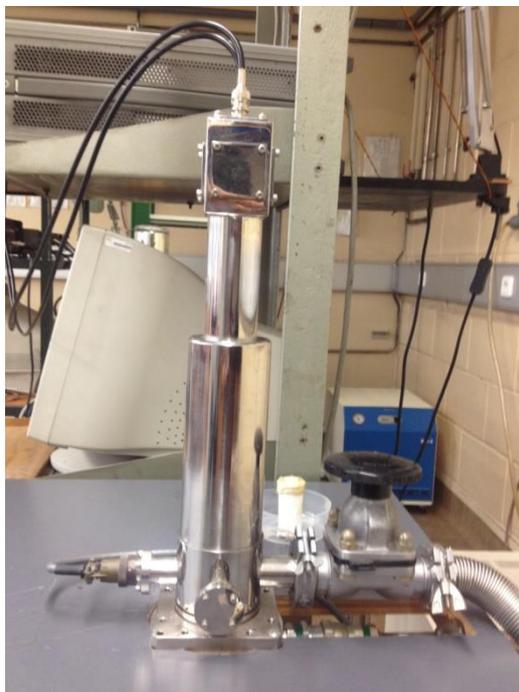


Figura 20: Parte externa do criostato utilizado nas medidas de corrente piroelétrica em função da temperatura. Os dois cabos que saem da parte superior, conectados ao eletrômetro, são responsáveis pela tensão aplicada.

Desde que a polarização medida seja exclusivamente devido às propriedades intrínsecas do *bulk*. É importante remover os efeitos de carga superficial que foram originadas pela aplicação do campo. Isto é possível tomando uma resistência de descarga, R_p , suficientemente baixa em relação à resistência da amostra, para garantir boas condições de curto-circuito. Tendo em consideração que a resistência média das amostras estudadas é da ordem de $10^{12} \Omega$, escolhemos uma resistência de descarga de valor $10^8 \Omega$. Usualmente, as amostras são deixadas em curto-circuito por um período entre 30 - 60 min para remoção das cargas superficiais.

Após curto circuitadas, as amostras foram aquecidas a uma taxa constante de temperatura (4 K/min, 6 K/min e 8 K/min).

Tipicamente, a curva da corrente piroelétrica em função da temperatura mostrará um sinal finito na fase ferroelétrica, representada por um pico com forma “afiada” à temperatura T_c . Acima de T_c , o sinal torna-se plano, revelando que a polarização torna-se inexistente no sistema.

O valor da corrente piroelétrica a uma dada temperatura é dada por:

$$I = \frac{dQ}{dt} = S \frac{dP}{dT} = Sp(T) \frac{dT}{dt} \quad (12)$$

onde o fator $\frac{dT}{dt}$ representa a taxa temporal de variação da temperatura e S representa a área dos eletrodos da amostra. O coeficiente piroelétrico $p(T)$ pode ser determinado pela relação anterior. A variação da polarização elétrica, entre as duas temperaturas T_i e T_f , pode ser obtida pela integração direta da densidade de corrente:

$$\Delta P = \frac{1}{\tau} \int_{T_i}^{T_f} J_s dT \quad (13)$$

onde $\tau = \frac{dT}{dt}$ e $J_s = \frac{I}{S}$.

2.7 Medidas de susceptibilidade magnética usando o magnetômetro SQUID

SQUID (acrossomia da expressão em inglês de *Superconducting Quantum Interferometer Device*) é um sensor extremamente sensível a fluxos magnéticos, com capacidade de medir campos magnéticos muito pequenos (da ordem de 10^{-14} T). O princípio de funcionamento do SQUID é baseado na detecção da variação temporal do fluxo magnético através de uma bobina supercondutora, que contém uma ou mais junções de *Josephson*. O efeito *Josephson* descreve a quantificação de fluxo no circuito supercondutor, interrompido por uma camada isoladora com $50\mu\text{m}$ de espessura (a junção). Cada junção é acompanhada por uma pequena resistência, de modo a evitar curvas características de histerese. Desta forma, a variação temporal do fluxo magnético pela bobina pode ser calculada medindo-se a diferença de potencial nos terminais da junção. O sinal de saída do sensor SQUID é proporcional à intensidade de corrente das bobinas supercondutoras.

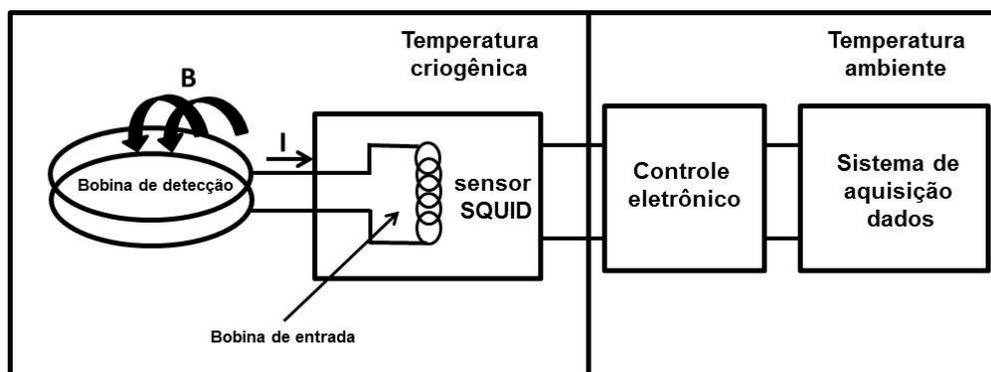


Figura 21: Esquema de funcionamento do magnetômetro SQUID.

Assim, um magnetômetro SQUID consiste de uma bobina de detecção, que sente as mudanças no campo externo e a transforma em corrente elétrica, uma bobina de entrada que converte a corrente resultante em fluxo magnético no sensor SQUID, um dispositivo eletrônico que transforma fluxo gerado em uma voltagem de saída, um *hardware* de aquisição e um software, para armazenamento e análise dos dados, respectivamente (ver Figura 21). Ambos, amplificador SQUID e bobina de detecção são dispositivos supercondutores. Assim, algum tipo de líquido refrigerante (hélio líquido ou nitrogênio líquido) ou dispositivo de refrigeração (*cryocooler*) é necessário para manter o SQUID e as bobinas de detecção no estado supercondutor.

No presente trabalho as medidas foram realizadas em um magnetômetro SQUID MPMS o qual pertence ao grupo de *Magnetismo e Nanotecnología* e ao *Laboratorio de Bajas Temperaturas y Superconductividad* da Universidade de Santiago de Compostela.

2.7.1 Medidas da susceptibilidade magnética com variação da temperatura

As medidas foram realizadas no intervalo de temperatura de 5 a 300 K aplicando um campo magnético de 1000 Oe.

As medidas foram realizadas durante o aquecimento das amostras em condições nas quais o campo aplicado durante o resfriamento é nulo (ZFC, do inglês

Zero Field Cooled) e o campo aplicado durante o resfriamento é diferente de zero (FC, do inglês *Field Cooled*)⁶. Os dados foram coletados com passos de 5 K.

⁶ Para as medidas ZFC, nós resfriamos a amostra abaixo da temperatura crítica sem campo magnético aplicado. Logo em seguida, nós aplicamos um campo magnético à amostra e então a aquecemos com uma taxa de variação de temperatura constante. Para as medidas FC, sem desligar o campo magnético aplicado, nós resfriamos a amostra e em seguida a aquecemos com uma taxa de variação de temperatura constante.

3 Síntese e caracterização da perovskita multiferróica $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$

Nesse capítulo nós iremos discutir a síntese e as caracterizações estrutural, elétrica e magnética da manganita $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ (CMO). Esse estudo tem a finalidade de comprovar que nossa amostra apresenta as mesmas propriedades e características da amostra de CMO estudada previamente por outros autores.

3.1 Síntese

A amostra policristalina de $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ foi sintetizada pelo método de *Pechini* [51], conforme previamente descrito na literatura [41,52–54], usando como reagentes CaCO_3 (Panreac, >98,6%) e $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, >98%). Primeiro, nós dissolvemos as quantidades estequiométricas dos sais metálicos em um solução aquosa de ácido cítrico com concentração 1 M (1 mol/litro) e então adicionamos o mesmo volume de etileno glicol. Em seguida, nós diluímos a solução obtida em 100 ml de água. A solução resultante foi então aquecida a 200 °C até a formação de uma resina com aspecto altamente viscoso, cujo a parte orgânica foi decomposta a 400 °C. O pó resultante foi moído e em seguida aquecido no ar a 800 °C/48 h, 925 °C/48 h, e 950 °C/48 h, com moagens intermediárias.

3.2 Caracterização estrutural

Do ponto de vista estrutural, o composto $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ pertence à família de compostos com fórmula geral $(\text{AA}')\text{B}_4\text{O}_{12}$, podendo ser escrita como $(\text{CaMn}_3^{3+})(\text{Mn}_3^{3+}\text{Mn}^{+4})\text{O}_{12}$ [55]. Abaixo de aproximadamente 400 K, o CMO

crystaliza-se em uma estrutura trigonal pertencente ao grupo espacial $R\bar{3}$ (ver Figura 22). Nesta fase, existem três simetrias possíveis para os sítios ocupados pelo manganês, que são rotulados como $\text{Mn1}(\text{Mn}^{3+})$, $\text{Mn2}(\text{Mn}^{3+})$ e $\text{Mn3}(\text{Mn}^{4+})$. Os íons Mn1 ocupam o sítio de Wyckoff 9e e formam um ordenamento com os íons Ca^{2+} , na razão 3:1, no sítio A. Os íons Mn2 e Mn3 ocupam os sítios de Wyckoff 9d e 3b, respectivamente. Eles estão localizados no sítio B do octaedro na razão três Mn2 para um Mn3 . A temperatura ambiente (RT, do inglês *room temperature*) os íons Mn2 e Mn3 possuem valência 3+ e 4+, respectivamente [29,55].

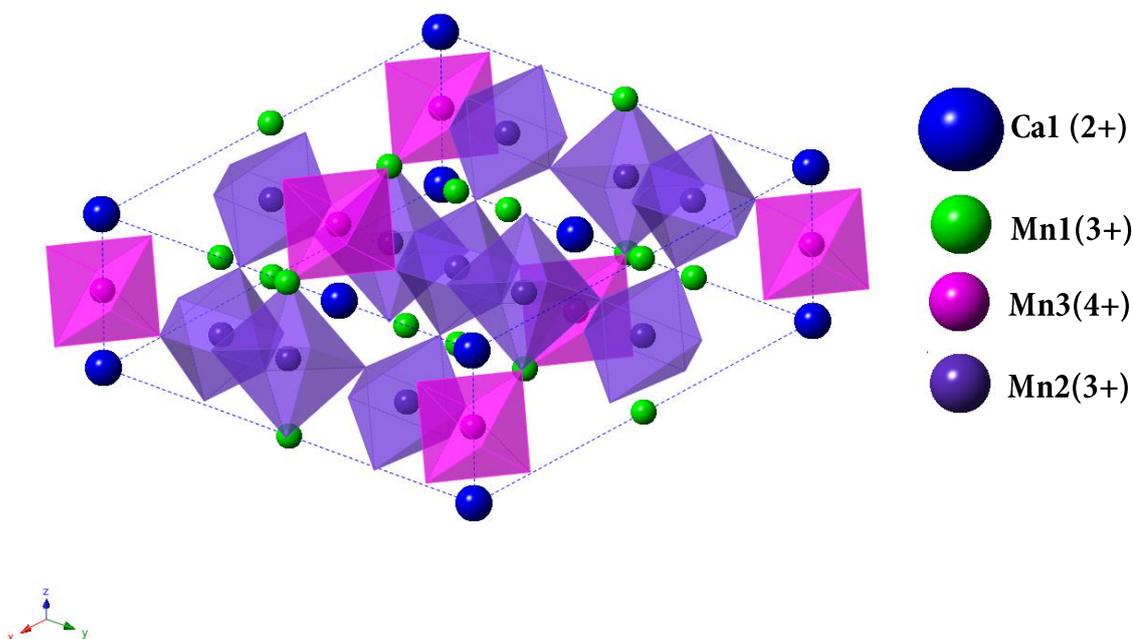


Figura 22: Estrutura trigonal que o $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ apresenta abaixo de 440 K.

Para altas temperaturas (acima de 440 K), o CMO transforma-se em uma estrutura cúbica com grupo espacial $\text{Im}\bar{3}$ [29]. Essa estrutura cúbica pode ser visualizada dentro da estrutura hexagonal, onde o eixo hexagonal está ao longo da diagonal da estrutura cúbica, conforme mostra a Figura 23. No grupo espacial $\text{Im}\bar{3}$

os íons Mn^{3+} e Mn^{4+} ocupam o sítio de Wyckoff 8c e, portanto, estão aleatoriamente desordenados na estrutura, ocupando os centros dos octaedros. Nesse caso, os íons Mn2 e Mn3 passam a ter uma valência mista (valência +3,25) [30].

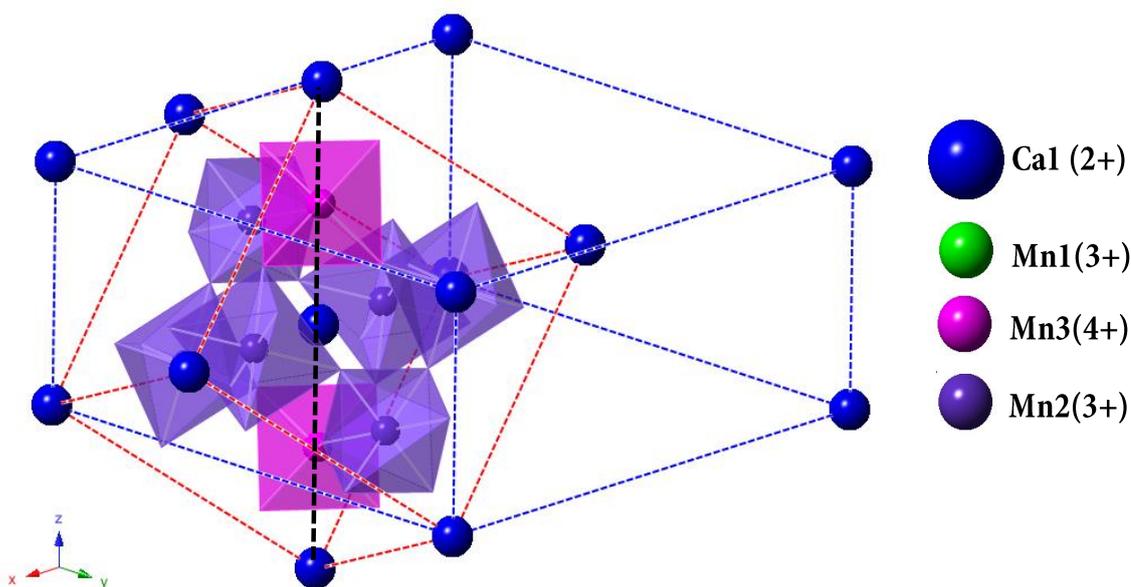


Figura 23: Representação da célula pseudo-cúbica da estrutura cristalina do CMO a temperatura ambiente. As esferas de cor azul e verde indicam os íons de Ca e Mn1 que ocupam o sítio A, respectivamente. Os octaedros de cor rosa representam o grupo Mn^{3+}O_6 , enquanto que os octaedros de cor lilás representam o grupo Mn^{4+}O_6 . A linha preta tracejada corresponde ao eixo hexagonal.

A Figura 24 mostra o difratograma obtido para o $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ a temperatura ambiente. Através do refinamento *Rietveld*, usando o software GSAS [49,50], nós confirmamos que a nossa amostra de $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ apresenta uma estrutura trigonal pertencente ao grupo espacial $R\bar{3}$. Os parâmetros estruturais, assim como os dados do refinamento, são mostrados na Tabela I. Como pode ser observado, os valores estão em excelente acordo com aqueles observados na literatura [56]. No entanto, a presença de picos extras no difratograma (identificados com asteriscos na Figura 24)

revela a existência de uma pequena quantidade de Mn₃O₄ (*hausmanita*) menor que 2%. É importante destacar que, neste composto, independentemente do método de síntese, é muito frequente encontrar pequenas quantidades de óxido de manganês como impureza [31,56].

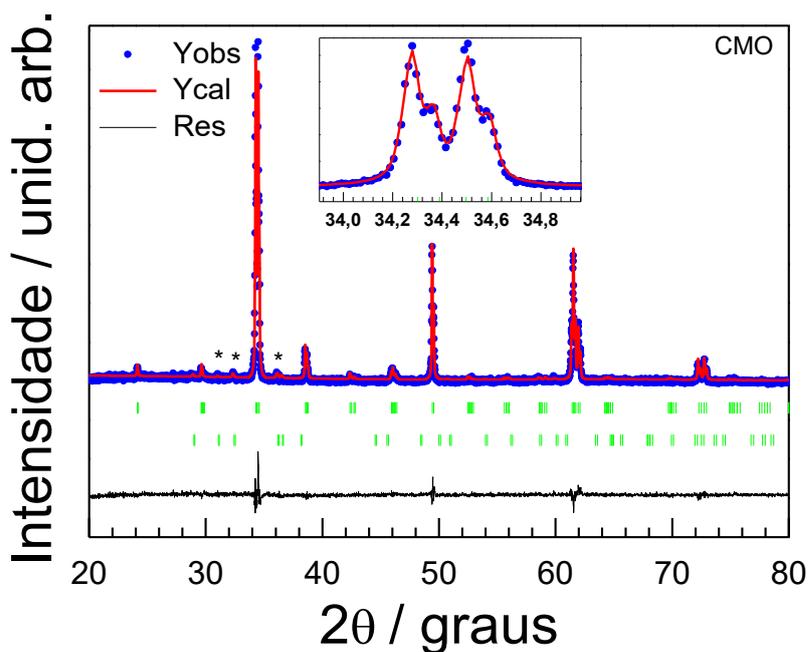


Figura 24: Difratoograma do composto CaMn₇O₁₂ obtido à temperatura ambiente.

Tabela I: Parâmetros estruturais obtidos através do refinamento *Rietveld* do difratograma do CMO a temperatura ambiente.

S. G: R $\bar{3}$, a = b = 10,4558(2) Å c = 6,3425(2) Å c/a = 1,69			
Átomo	x	y	z
Ca	0	0	0
Mn1	0.5	0	0
Mn2	0.5	0.5	0.5
Mn3	0	0	0.5
O1	0,2210(9)	0,2694(8)	0,0740(10)
O2	0,3453(10)	0,5071(13)	0,3570(17)
Rwp = 14,74 Rp = 10,73 $\chi^2 = 1,25$			

3.3 Caracterização magnética

Na Figura 25 está representada a estrutura magnética do CMO a baixas temperaturas, conforme descrito previamente por Johnson R. D. *et al* [57]. Os íons Mn^{3+} (representados pela cor roxo claro) formam planos triangulares acima e abaixo do íon central Mn^{4+} (representado pela cor roxo escuro). Estes formam o grupo de íons que ocupam o sítio B na estrutura perovskita representada.

Quando dois íons magnéticos de spin não colineares interagem entre si através de um íon não magnético (nesse caso Mn – O – Mn), a energia pode ser obtida deslocando-se esse íon (íon ligante) de um vetor \mathbf{u} de modo que $\Delta E = \lambda \mathbf{u} \cdot [\mathbf{r}_{12} \times (\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2)] = \lambda \mathbf{D} \cdot (\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2)$, onde \mathbf{S}_1 e \mathbf{S}_2 são os spins dos íons magnéticos, \mathbf{r}_{12} é o vetor posição que conecta dois íons magnéticos e λ é a constante de acoplamento. O termo $\mathbf{D} = \mathbf{u} \times \mathbf{r}_{12}$ é o chamado vetor DM (devido à interação *Dzyaloshinskii-Moriya*) [58]. A energia é então minimizada com base no padrão do deslocamento \mathbf{u} do íon de oxigênio associada aos pares de spins que pode ser, a princípio, paralela ou antiparalela ao vetor $\mathbf{r}_{12} \times (\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2)$ dependendo do sinal de λ . A Figura 25 mostra o padrão de deslocamento dos íons de oxigênio (representados pelas setas pretas que saem dos íons de oxigênio). Assumindo $\lambda < 1$, a interação DM irá favorecer o deslocamento dos íons de oxigênio ao longo do vetor $\mathbf{r}_{12} \times (\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2)$, fazendo com que as ligações $Mn^{3+} - O - Mn^{4+}$, das camadas superiores (spin cor verde e spin cor vermelha, respectivamente), tenham ligações mais distantes de 180° , enquanto que as ligações $Mn^{3+} - O - Mn^{4+}$, nas camadas inferiores (spin cor vermelha e spin cor azul,

respectivamente), tenham ligações mais próximas de 180° . Pode ser visualizado, na Figura 25, que esse padrão de deslocamento resultará no deslocamento do íon de Mn^{4+} ($\text{Mn}3$) para cima, gerando uma polarização \mathbf{P} ao longo da direção positiva do eixo c . Idênticas considerações podem ser feitas considerando $\lambda > 1$, nesse caso, a polarização será obtida na direção negativa do eixo c .

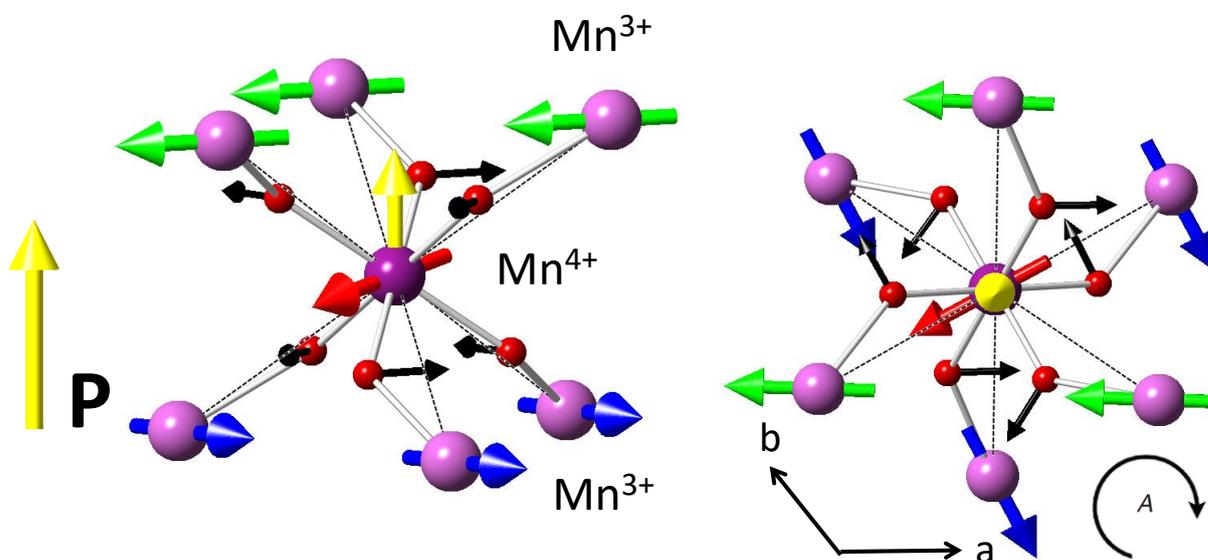


Figura 25: (a) Representação esquemática da estrutura magnética do $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ a baixas temperaturas. Na cor roxo claro, estão representados os íons Mn^{3+} que ocupam o sítio B. Na cor roxo escuro, está representado o íon Mn^{4+} que ocupa o sítio B'. Cores distintas foram utilizadas para caracterizar o spin dos íons Mn^{3+} que estão contidos no sítio B para diferenciar o plano em que estão inseridos.

Na Figura 26 é mostrada as curvas de susceptibilidade magnética ZFC (do inglês *zero field cooled*) e FC (do inglês *field cooled*) do CMO, medidas a baixas temperaturas. As curvas revelam um comportamento tal qual observado em trabalhos anteriores [56,59]. Como esperado, este composto é paramagnético acima de ~ 90 K (ver o *inset* na Figura 26). Enquanto que a $T_{N2} \sim 50$ K a susceptibilidade

crece rapidamente até um ponto no qual as curvas FC e ZFC se separam uma da outra. Adicionalmente, as curvas mostram um máximo a $T_g \sim 20$ K, que sugere um comportamento tipo *spin-glass*⁷, onde a susceptibilidade FC torna-se praticamente constante, enquanto a susceptibilidade ZFC apresenta um forte decaimento.

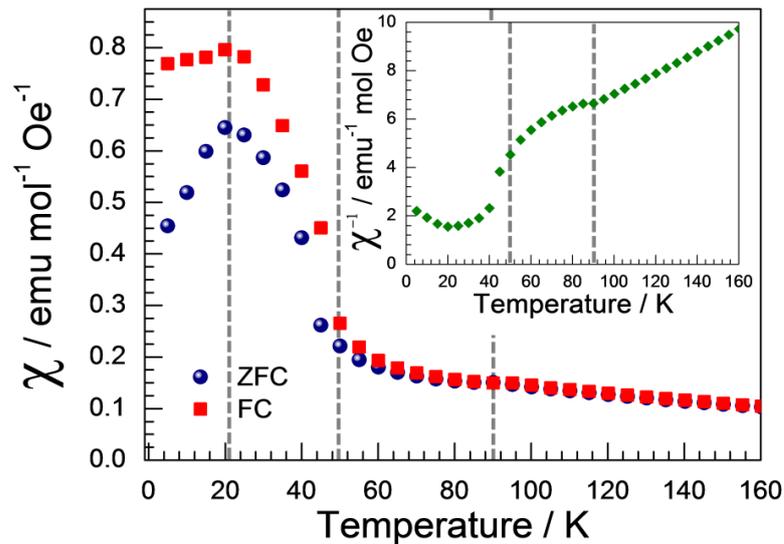


Figura 26: Susceptibilidade magnética (ZFC e FC) do CMO medida a baixas temperaturas. O *inset* mostra o inverso da susceptibilidade magnética. As linhas cinzas tracejadas indicam as temperaturas nas quais foram observadas as anomalias magnéticas.

⁷ Um **vidro de spin** (do inglês *spin glass*) é um sistema magnético no qual, no conjunto, o acoplamento entre os momentos magnéticos, de átomos distintos, é aleatório nas interações de troca de sinal variável, tanto ferromagnético como antiferromagnético e apresenta um forte grau de frustração.

3.4 Caracterização elétrica

3.4.1 Polarização elétrica no CMO

No CMO, a polarização surge através do acoplamento entre a hélice magnética e a rotação global estrutural (ver Figura 27) e pode ser descrita fenomenologicamente pela invariante $\alpha\sigma\mathbf{A} \cdot \mathbf{P}$, onde α é uma constante de acoplamento, σ representa a hélice magnética, \mathbf{P} é a polarização e \mathbf{A} é um vetor axial que representa a rotação estrutural [57]. A relação entre o vetor \mathbf{u} (Lembrando que \mathbf{u} representa o vetor deslocamento dos íons de oxigênio) e \mathbf{P} é possível graças à rotação global da estrutura que é permitida no grupo pontual $\bar{3}$. A ferroaxialidade⁸, assim, é um ingrediente essencial para a indução da polarização elétrica no $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ [57].

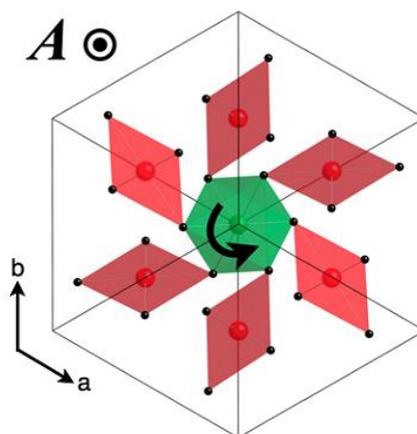


Figura 27: Visualização da estrutura do $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ ao longo do eixo triplo (eixo c da célula hexagonal) mostrando a rotação global estrutural representada por um vetor axial \mathbf{A} [35].

⁸ A ferroaxialidade é uma propriedade ferróica assim como a ferroeletricidade e o ferromagnetismo, que é caracterizada pela presença de domínios que apresentam rotações bem definidas entre diferentes elementos da estrutura cristalina [57].

Na Figura 28a é mostrada a corrente piroelétrica medida em função da temperatura para o CMO, considerando diferentes magnitudes de campo ($\sim 0,7, 3,5, 7$ e 10 kV/cm). Como pode ser observado, para valores de campo elétrico superiores a 1 kV/cm, o pico passa a apresentar um *split*. Tal comportamento, pode ser associado à presença de cargas livres que são termicamente estimuladas durante o processo de *polling*⁹ [60]. Neste caso, a corrente piroelétrica observada não é de natureza puramente intrínseca ao material. No entanto, quando consideramos campos mais baixos, da ordem de $0,7$ kV/cm, a forma do pico da corrente piroelétrica é bastante similar aquela obtida, para o CMO, por Zhang *et al.* [56], apresentando um perfil gaussiano quase simétrico. Para nos certificarmos que o pico observado para um campo de $0,7$ kV/cm corresponde a uma corrente piroelétrica puramente intrínseca, nós realizamos a medida de histerese elétrica na amostra de CMO. Contudo, nenhuma histerese elétrica foi observada, mesmo para campos superiores a 2 kV/cm. Adicionalmente, nós realizamos medidas de corrente piroelétrica em função da temperatura com diferentes taxas de aquecimento: 4 K/min, 6 K/min e 8 K/min, como mostrado na Figura 29. Como pode ser observado, os picos sofrem um pequeno deslocamento com relação ao eixo $T(K)$, confirmando que o pico piroelétrico observado não é puramente intrínseco. Nós também observamos uma anomalia na corrente piroelétrica em aproximadamente 50 K (ver Figura 28b), tal qual descrito por Zhang *et al.* [56].

⁹ Polling, no caso de um material ferroelétrico, é um processo no qual nós aplicamos um campo DC (do inglês *direct current*) na amostra para orientar os dipolos aleatórios e então a resfriamos abaixo da temperatura de Curie (T_c) para “congelar” os dipolos orientados.

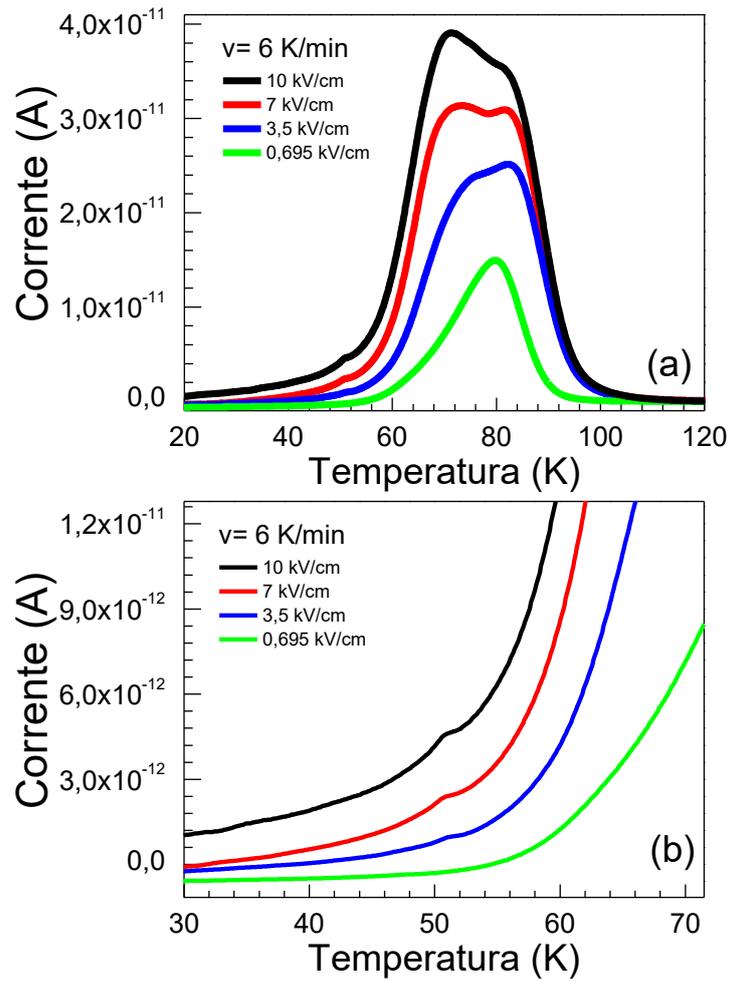


Figura 28: (a) Corrente piroelétrica medida com diferentes magnitudes de campo. (b) Anomalia observada na corrente piroelétrica na região da transição $T_{N2} = 50$ K.

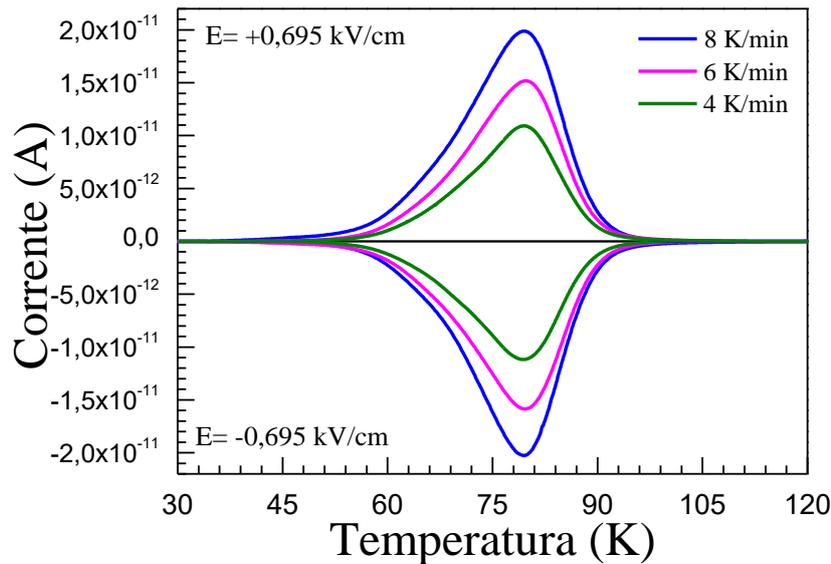


Figura 29: Corrente piroelétrica medida com diferentes taxas de aquecimento (4 K/min, 6 K/min e 8 K/min).

3.5 Caracterização dielétrica

A Figura 30 mostra a dependência da constante dielétrica com a temperatura para o CaMn₇O₁₂ medida para diversas frequências. Como pode ser observado, o comportamento da parte real da constante dielétrica é similar àquele observado por Yáñez Vilar *et al.* para o CMO, com valores de constante dielétrica, a temperatura ambiente, que vão desde 10^2 a 10^3 [31]. No entanto, esses valores são bem menores do que aqueles observados por Yáñez Vilar *et al.* (de 10^4 até 10^6) para o CMO à temperatura ambiente. Possivelmente, isto está relacionado com o controle do tamanho de partículas que influenciam fortemente os valores da constante dielétrica no CMO [52]. Por exemplo, é esperado que o CMO, com grãos de até $0,4 \mu\text{m}$ de dimensão, apresente uma constante dielétrica da ordem de 10^3 a temperatura ambiente [52]. Para grãos com dimensões maiores do que $0,4 \mu\text{m}$ é

esperado que o CMO apresentasse valores de constante dielétrica de até 10^5 (para uma frequência de 100 Hz), a temperatura ambiente [61].

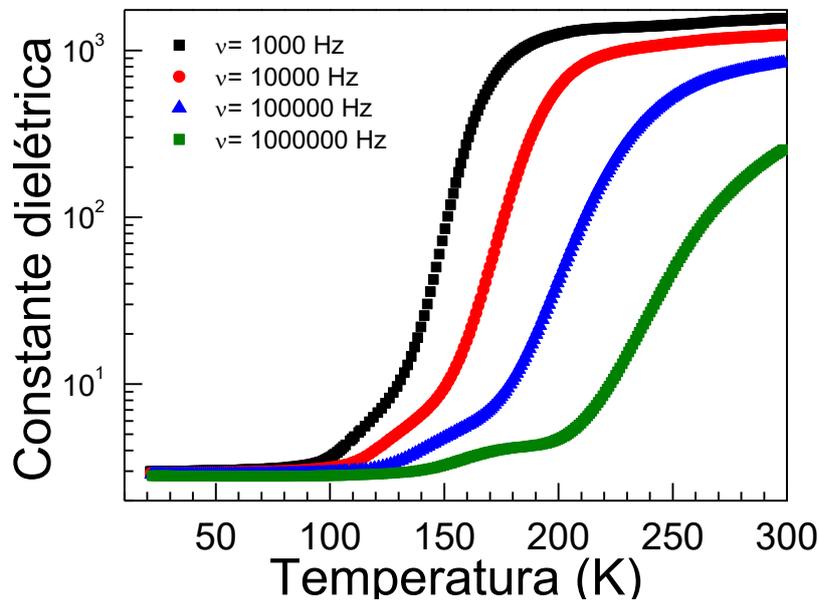


Figura 30: Constante dielétrica medida em função da temperatura e da frequência.

Adicionalmente, quando a temperatura é reduzida desde 100 K até 50 K a constante dielétrica é reduzida muito suavemente (ver Figura 31). Não obstante, após cruzar $T_{N2} \sim 50$ K, a dependência da constante dielétrica com a temperatura modifica e a parte real da constante dielétrica sofre um aumento em seu valor quando a temperatura diminui. Esse comportamento anômalo foi similarmente observado por outros autores [41,56].

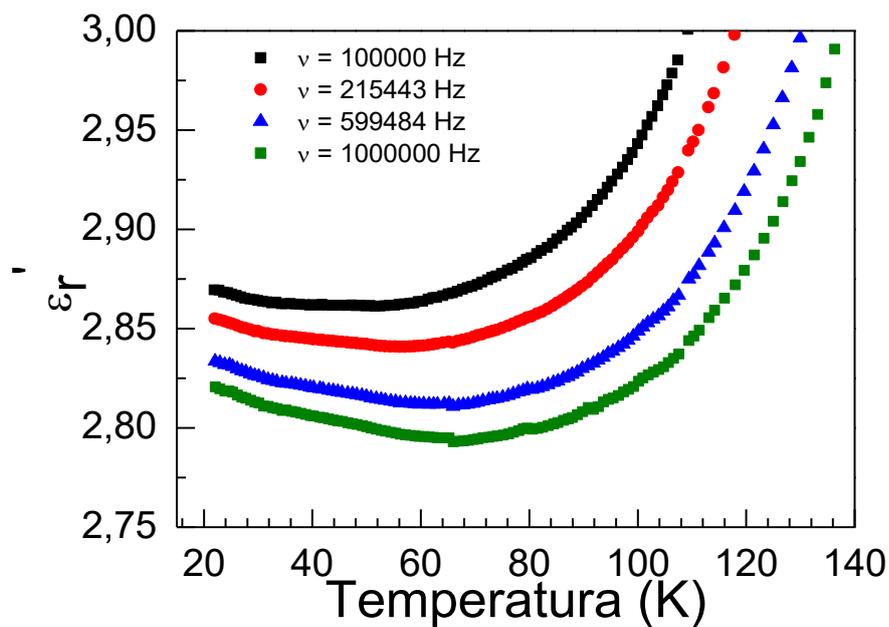


Figura 31: Variação da parte real da constante dielétrica medida na região de baixas temperaturas.

Assim, nós observamos que conseguimos obter uma amostra pura com todas as características daquelas obtidas previamente por outros autores, o que garante confiabilidade aos nossos procedimentos e método de síntese.

4 Fenômeno de magnetostricção e acoplamento spin-fônon no helimagnético $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ investigados por espectroscopia Raman

Como já foi discutido, nas seções anteriores, dentre os materiais ferroelétricos magneticamente induzidos, o CMO é um material singular, mostrando duas transições magnéticas a baixas temperaturas, a saber, $T_{N1} = 90$ K e $T_{N2} = 50$ K. O ordenamento magnético que ocorre a T_{N1} é responsável pela polarização elétrica gigante induzida nesse composto [59], que é paralela ao eixo c devido a estrutura helicoidal magnética no plano ab [35]. Usualmente, em compostos com estrutura magnética helicoidal, a mudança no sinal da polarização induz uma reversão de quiralidade da hélice magnética devido ao acoplamento spin-órbita no CMO. Contudo, esse composto apresenta um comportamento não usual no qual a magnitude da polarização elétrica é determinada pelo mecanismo *exchange-striction*, o qual permite grande valores de polarização [62].

O acoplamento entre fônons (rede) e o ordenamento magnético, que é um dos principais mecanismos de acoplamento entre ordenamento elétrico e magnético nos óxidos, pode ser observado próximo à temperatura de transição magnética. Também, o ordenamento de orbital pode levar a mudanças na polarizabilidade (deformações na nuvem eletrônica). Ambos os fenômenos implicam em anomalias no espectro de fônons. Nesse caso, o espalhamento Raman se revela uma técnica poderosa para observar o acoplamento entre ordenamento magnético e rede [63–

69]. Assim, nesse capítulo, nós investigaremos o espectro Raman da amostra policristalina de CaMn₇O₁₂ na região de baixas temperaturas até a temperatura ambiente, a fim de verificar a existência de acoplamento entre ordenamento magnético e rede, assim como, investigar os efeitos que o ordenamento de orbital, que o CMO exibe a 250 K, exerce sobre o espectro de fônons.

4.1.1 Raman do CMO a baixas temperaturas

A Figura 32 mostra o espectro de fônons ativos obtido para o CMO a 10 K, o qual concorda bem com o espectro Raman obtido por Iliev *et al.* para monocristais de CaMn₇O₁₂ a 8 K [39]. Como o CMO não modifica sua estrutura desde baixas temperaturas até a temperatura ambiente, este espectro corresponde àquele de uma estrutura trigonal que pertence ao grupo espacial $R\bar{3}$. Nós observamos um total de 9 modos Raman ativos a 10 K, os quais estão distribuídos em termos das representações irredutíveis do grupo fator S_6 [70]. Dessa forma, nós podemos definir a contribuição de cada sítio na distribuição dos modos conforme mostrado na Tabela II. Assim, 12 modos são Raman ativos, 26 são infravermelho ativos e 2 são acústicos. Como a estrutura do CMO é centrossimétrica (possui centro de inversão), as representações irredutíveis não podem ser Raman e Infravermelho ativas simultaneamente.

Tabela II: Distribuição dos modos normais de vibração para o CaMn₇O₁₂ com estrutura trigonal pertencente ao grupo espacial $R\bar{3}$.

Átomo	Sítio de <i>Wyckoff</i>	Simetria	Representações Irredutíveis
Ca1	3a	S_6	$A_u \oplus E_u$
Mn1	9e	C_i	$3A_u \oplus 3E_u$
Mn2	9d	C_i	$3A_u \oplus 3E_u$
Mn3	3b	S_6	$A_u \oplus E_u$
O1	18f	C_1	$3A_u \oplus 3A_g \oplus 3E_u \oplus 3E_g$
O2	18f	C_1	$3A_u \oplus 3A_g \oplus 3E_u \oplus 3E_g$
		Total	$14A_u \oplus 6A_g \oplus 14E_u \oplus 6E_g$
		Acústicos	$A_u \oplus E_u$
		Raman	$6A_g \oplus 6E_g$
		Infravermelho	$13A_u \oplus 13E_u$

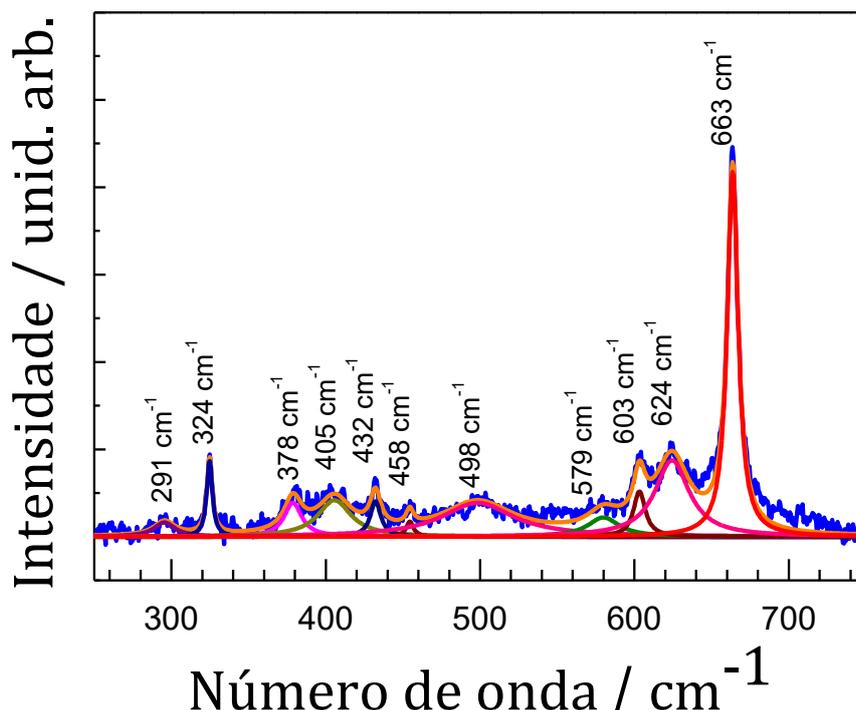


Figura 32: Espectro de fônons ativos no Raman do CaMn₇O₁₂ a 10 K.

As bandas observadas foram assinadas de acordo com o estudo de dinâmica de rede (LDC, do inglês *lattice dynamical calculation*) realizado por Iliev *et al.* em monocristais de CMO [71]. Assim, a banda observada em 663 cm⁻¹, que é associada ao modo *stretching* (estiramento) do grupo MnO₆, tem simetria E_g, assim como as bandas observadas nas posições 603, 405 e 324 cm⁻¹. Por outro lado, os fônons que foram observados nas posições 624, 498, 458 e 432 cm⁻¹, tem simetria A_g. Adicionalmente, nós observamos bandas nas posições 378 e 291 cm⁻¹ que são originadas da quebra da regra de seleção Raman devido à transição incomensurada que o CMO apresenta a 250 K [71]. A listagem completa dos modos observados, experimentalmente, assim como suas respectivas simetrias pode ser conferida na Tabela III.

Tabela III: Modos observados experimentalmente para o CMO a 10 K. Aqui nós temos que ν representa a largura dos modos observados.

Parâmetros dos fônons observados /cm ⁻¹		Expt. (CMO)	LDC (CMO)	Assinatura dos modos
ν	Γ	[72]	[72]	
663	7	652	670	E _g
624	20	623	622	A _g
603	10	604	606	E _g
579	15		604	A _g
			503	E _g
498	55	501	501	A _g
458	5	432	458	A _g
432	12	411	443	A _g
405	22	394	404	E _g
378*	16	376*		
324	5	308	327	E _g
291*	21	285*		
		215	215	A _g
			211	E _g

Obs: Os modos indicados por asteriscos representam modos que aparecem na fase incommensurada devido à quebra da regra de seleção Raman.

4.1.2 Espectro Raman do CMO em função da temperatura

Na Figura 33 é mostrado o espectro de fônons do CMO em função da temperatura. Como evidenciado, apesar das diversas transições que o CMO apresenta na região de baixas temperaturas, o espectro de fônons ativos não exibe mudanças significativas. Essa ausência de mudanças no espectro Raman de mangânitas multiferróicas é bastante comum quando não existe transição de fase estrutural [73].

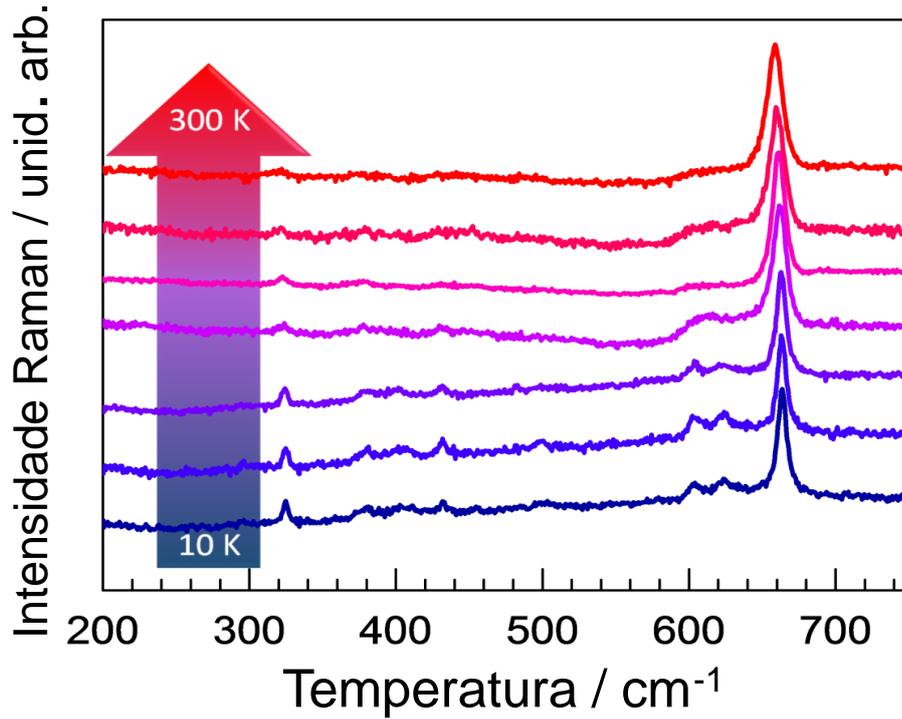


Figura 33: Espectro Raman do CMO medido no intervalo de temperatura entre 10 K e 300 K, considerando passos de 50 K.

Usualmente, a posição dos fônons tem uma dependência com a temperatura que pode ser expressa pelo modelo de Balkanski [74], na qual a contribuição anarmônica do fônon para a dependência da posição com a temperatura é dada por:

$$\omega(T) = \omega_o - C \left[1 + \frac{2}{(e^{\hbar\omega_o/2k_B T} - 1)} \right] \quad (14)$$

onde C e ω_o são parâmetros obtidos através do ajuste da curva observada experimentalmente. Assim, na ausência de transição estrutural ou qualquer outra anomalia, o comportamento usual da posição do fônon é exibir uma saturação para baixas temperaturas, a partir da qual a posição decresce monotonamente. Na Figura 34 é mostrada a posição de alguns fônons observados experimentalmente em função da temperatura. Como pode ser observado, as posições dos fônons não exibem um comportamento usual que segue o modelo proposto por Balkanski,

exibindo, pelo menos, uma anomalia em ambas regiões de transição magnética. Na ausência de transição estrutural, este comportamento é atribuído ao acoplamento spin-fônon, que pode ser um acoplamento direto ou um acoplamento mediado por magnetostricção [75].

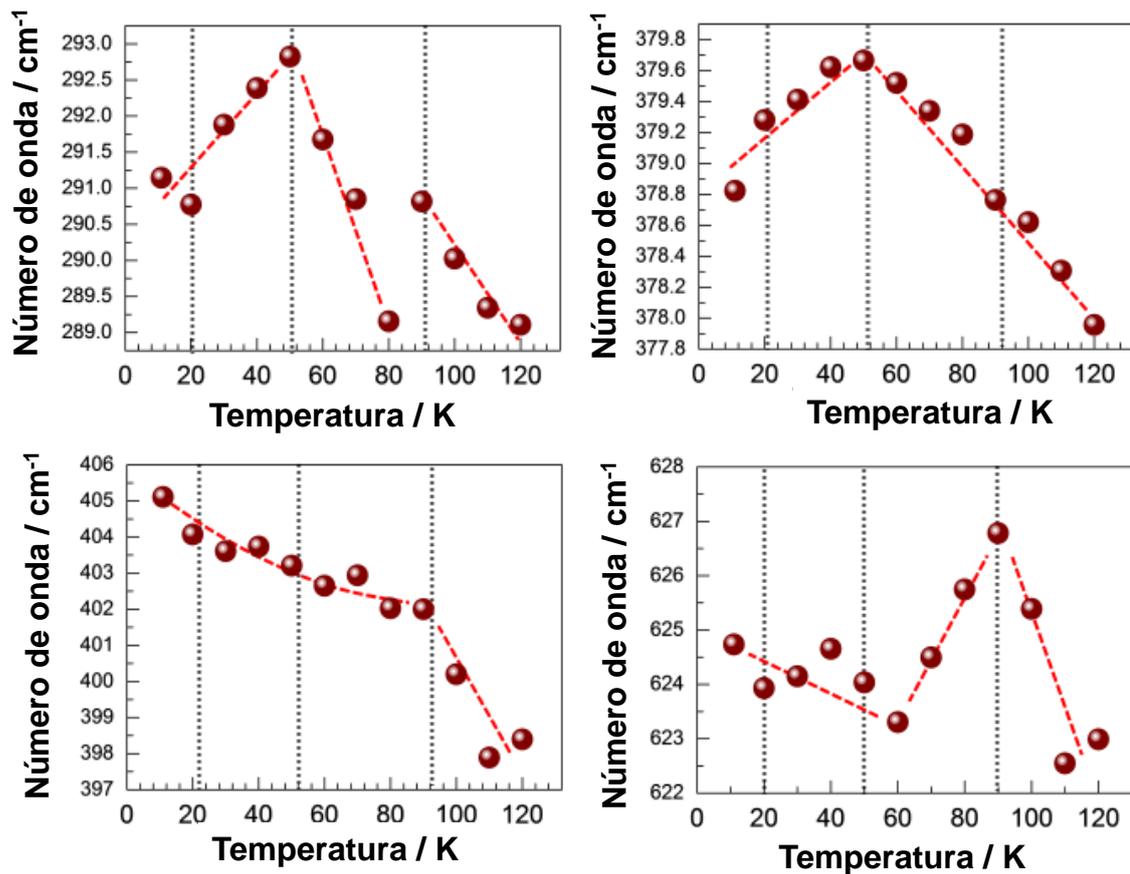


Figura 34: Dependência de alguns fônons com a temperatura abaixo de 120 K. As linhas cinzas tracejadas indicam onde foram observadas as anomalias magnéticas, enquanto que as linhas vermelhas tracejadas são guias para os olhos.

Na primeira transição magnética (ver Figura 34), a qual ocorre a $T_{N1} = 90$ K, as anomalias observadas são devido ao acoplamento entre o ordenamento magnético e a rede (fônon), uma vez que o CMO não revela quaisquer anomalias nos parâmetros de rede nesta temperatura de transição magnética [41], o que descarta a possibilidade do acoplamento ser devido ao efeito de magnetostricção [75]. Contudo,

o segundo acoplamento spin-fônon, observado a $T_{N2} = 50$ K, pode ser atribuído ao efeito de magnetostricção, uma vez que nesta temperatura de transição magnética os parâmetros de rede do CMO modificam-se drasticamente [41]. Neste caso, o acoplamento pode ser mediado por efeito de magnetostricção [75,76]. Para nós verificarmos esta hipótese, é mais apropriado investigarmos a largura dos fônons ao invés da posição, uma vez que a largura está relacionada ao tempo de vida dos fônons e, portanto, não é afetada por magnetostricção. Assim, a análise da largura é mais apropriada para observar se a anomalia é devido ao acoplamento spin-fônon direto ou um acoplamento spin – fônon induzido por magnetostricção [75]. Dessa forma, na Figura 35 é mostrada a largura do modo *stretching* em função da temperatura. De acordo com o modelo de Balkanski [74], para contribuições puramente harmônicas, a largura do fônon em função da temperatura pode ser expressa por:

$$\Gamma(T) = \Gamma_o \left[1 + \frac{2}{(e^{\hbar\omega_o/2k_B T} - 1)} \right] \quad (2)$$

onde Γ_o é um parâmetro obtido através do ajuste. Desde modo, a baixas temperaturas $\Gamma(T)$ deve ser constante e monotonamente aumentar quando a temperatura cresce. Como nós podemos observar na Figura 35, a largura $\Gamma(T)$ revela somente uma pequena flutuação em torno de $T_{N2} = 50$ K e uma abrupta mudança em $T_{N1} = 90$ K. Assim, o acoplamento observado em $T_{N2} = 50$ K é provavelmente devido ao efeito de magnetostricção uma vez que não observamos uma clara anomalia na largura para esta temperatura.

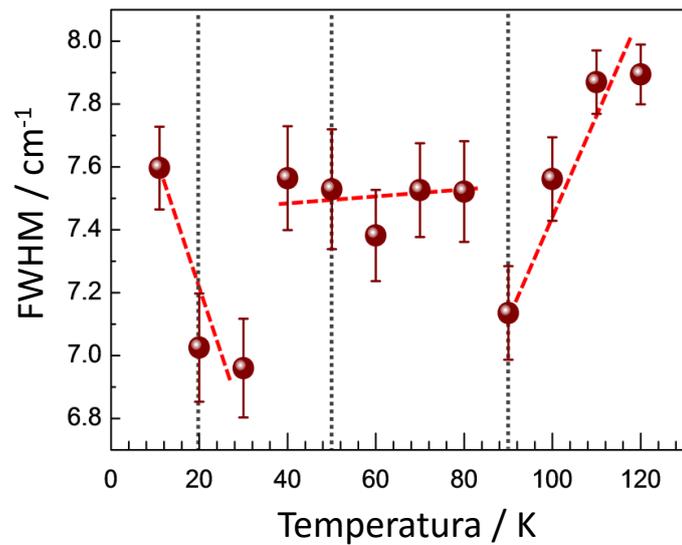


Figura 35: Dependência da largura a meia altura (FWHM) do modo *stretching* com a temperatura na região onde as anomalias magnéticas foram observadas para o CMO. As linhas cinzas tracejadas indicam onde as anomalias magnéticas foram observadas para o CMO.

Também, o CMO sofre uma transição incomensurada que conduz a um ordenamento de orbital abaixo de 250 K [77]. De acordo com Perks *et al.* [77], nesta transição, a modulação na ligação entre ions Mn - O é maior no plano basal do octaedro, enquanto tal modulação se mostra muito pequena ao longo do eixo z. Assim, nós acreditamos que alguns fônons, cuja vibração ocorre no plano basal dos octaedros, deveriam ser suscetíveis as mudanças devido à transição de fase incomensurada que o CMO sofre a 250 K. Na Figura 36a, nós mostramos a posição do modo *stretching* do grupo MnO₆ nas adjacências da região onde o CMO sofre a transição de fase incomensurada (indicado pela a linha cinza vertical tracejada). Este fônon é devido à vibração do octaedro e deveria exibir uma anomalia na transição incomensurada devido à modulação orbital/rede. Como pode ser observado, ainda na Figura 36a, a posição do modo *stretching* mostra um pequeno

desvio do modelo de Balkanski (linhas tracejadas) a 250 K (linha sólida), que não nos permite, no entanto, chegar a qualquer conclusão. Contudo, esta transição, pode ser observada claramente quando nós analisamos a intensidade normalizada do modo observado em 624cm^{-1} , que aumenta abruptamente na transição incomensurada. Este mesmo comportamento é acompanhado pela intensidade normalizada de outros modos, como indicado na Figura 36b. Assim, nós seguramente podemos afirmar que o espectro Raman é sensível ao ordenamento de orbital a 250 K originado da transição incomensurada.

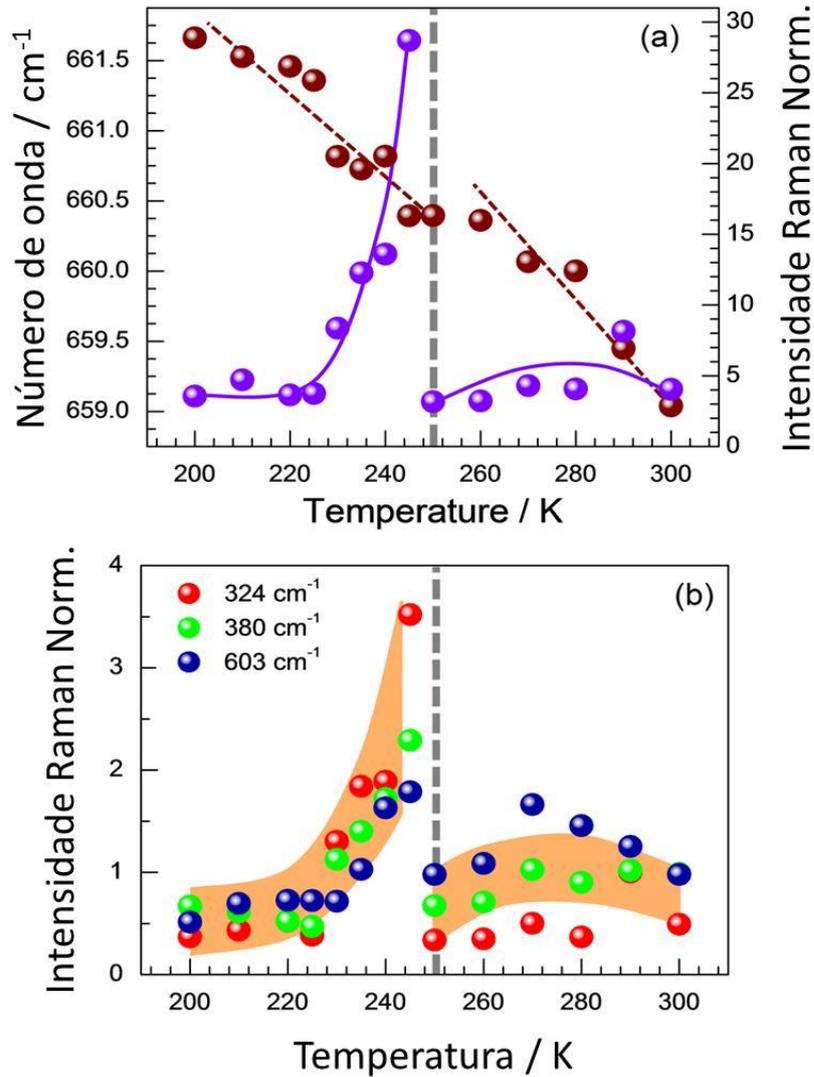


Figura 36: (a) Dependência do modo *stretching* com a temperatura e a sua intensidade normalizada com relação ao fônon 624 cm^{-1} observado para o CMO. As linhas vermelhas tracejadas indicam a contribuição anarmônica para a dependência do fônon com a temperatura, enquanto que as linhas sólidas são guias para os olhos. (b) Dependência da intensidade normalizada com a temperatura observada para alguns fônons.

5 Controle da polarização elétrica do CMO por dopagem com Sr

Novos tipos de acoplamento entre eletricidade e magnetismo, que produzem o efeito magnetoelétrico colossal (ME), têm sido extensivamente investigados desde a descoberta do efeito magnetoelétrico gigante na manganita RMnO_3 (onde R representa um íon terra rara) [24]. Dentre os diversos tipos de acoplamento existentes entre spin e a polarização elétrica, a ferroeletricidade induzida por um arranjo de spins não colineares tem sido amplamente investigado tanto experimentalmente como teoricamente [20,37,78–80]. Katsura *et al.* propuseram que o momento dipolo elétrico local \mathbf{p} , que surge da interação entre dois spins vizinhos \mathbf{S}_i e \mathbf{S}_{i+1} , pode ser descrito como $\mathbf{p} \propto \mathbf{e}_{i,i+1} \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_{i+1})$, onde $\mathbf{e}_{i,i+1}$ é um vetor unitário que conecta os dois spins [20]. Tal formalismo é capaz de explicar a propriedade ferroelétrica em estruturas magnética do tipo cicloidal ou cônica em alguns óxidos de metais de transição, tais como: RMnO_3 (R=Tb, $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x$), $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$, MnWO_4 e CoCr_2O_4 [79,81,82]. Além disso, estudos recentes com difração de nêutrons polarizado na manganita TbMnO_3 mostraram que a hélice de spin (*spin helicity*), girando no sentido horário (*clockwise*) ou sentido anti-horário (*counterclockwise*), correlaciona-se com o sentido da polarização de acordo com o modelo descrito na referência [83]. Contudo, recentemente foi mostrado que a ferroeletricidade induzida no CMO não pode ser explicada pelo modelo *spin-current*¹⁰ [35]. Trabalhos recentes mostram que a polarização elétrica induzida no CMO é permitida através dos seguintes mecanismos: (i) acoplamento ferroaxial entre a

¹⁰ O modelo *spin-current* é explicado mais detalhadamente na introdução desta tese.

hélice magnética e a rotação estrutural, que fornece a direção da polarização elétrica [35] e (ii) interação *exchange-strictio*¹¹ (magnetostricção), responsável pela magnitude da polarização [84]. No entanto, apesar dos mecanismos propostos fornecerem uma boa explicação para a ferroelectricidade induzida no CMO, o efeito da dopagem sobre a polarização elétrica do CMO ainda não é claro. Recentemente, Sannigrahi *et al.* mostraram que a inserção do íon trivalente La^{3+} no sítio A provoca um aumento na polarização elétrica do $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$. Eles observaram que dopagem com íon La^{3+} no sítio A introduz uma mudança na razão $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ no sítio B. Os autores sugeriram que essa mudança na razão dos íons $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$, possivelmente, induz uma mudança no ângulo α (ângulo entre os spins dos íons magnéticos) permitindo maiores valores de polarização elétrica no CMO [56]. No entanto, nenhuma conclusão definitiva, no que diz respeito ao efeito do dopante sobre o aumento da polarização, foi completamente elucidada. Pensando em uma nova rota para modificar a polarização elétrica no CMO, sem modificar a ordem $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ no sítio B, nós investigamos o efeito da dopagem com estrôncio sobre a polarização elétrica do CMO, a fim de elucidar a relação que existe entre o dopante e a magnitude da polarização elétrica nesse composto.

5.1 Síntese

5.1.1 Síntese pelo método *Pechini*

As amostras de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_7\text{O}_{12}$ (CSMO) com $0 \leq x \leq 0,2$ foram sintetizadas pelo método de *Pechini* de maneira similar aquela descrita no Cap.3 para o CMO

¹¹ A interação *exchange-striction* é explicada mais detalhadamente na introdução desta tese.

puro. Os reagentes de partida foram: os carbonatos SrCO_3 , CaCO_3 (*Panreac*, >98.6%) e o nitrato $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (*Aldrich*, >98%). Particularmente, a amostra de CSMO, com $x = 0,30$, foi sintetizada pelo método de combustão porque não obtivemos êxito na síntese dessa amostra pelo método de *Pechini*.

5.1.2 Síntese pelo método de combustão

A síntese por reação de combustão é uma técnica de processamento através da qual são usadas reações exotérmicas para produzir uma variedade de materiais cerâmicos. Este método apresenta, como principal característica, ser autossustentável após o início da reação, pois não é necessária uma fonte externa para fornecer calor no decorrer da reação. Esse calor é fornecido pela própria reação. Além disso, as altas temperaturas atingidas garantem a cristalização e a formação de pós em curto período de tempo com elevado grau de pureza, homogeneidade química e quase sempre com grãos em escala nanométrica.

Assim, a amostra de $\text{Ca}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_7\text{O}_{12}$ foi sintetizada pelo método de combustão. Os reagentes de partida utilizados foram: $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 e SrCO_3 . Como agentes redutores foram utilizados os seguintes reagentes: oxaldihidrazida (ODH, $\text{H}_2\text{NNHCOCONHNH}_2$ - *ALDRICH* 98%) e o tetraformaltrisazina (TFTA, $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Inicialmente, nós dissolvemos o nitrato $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e os carbonatos CaCO_3 e SrCO_3 em uma quantidade mínima de água destilada (~10 ml) obtendo-se uma solução de cor rosa. Em seguida, se acrescentou o redutor correspondente (ODH ou TFTA) em quantidades previamente calculadas. Então, aumentou-se o volume da

quantidade de água para favorecer a dissolução em agitação. A seguir, a dissolução foi aquecida (~ 100 °C) até se eliminar a maior quantidade de água possível. Uma vez eliminada a água, nós elevamos a temperatura gradualmente até a formação de uma espécie de espuma e de um gel altamente viscoso. Logo em seguida, nós temos a combustão do material com formação de brasas e liberação de vapores de coloração amarela. Uma vez finalizada a reação, a cinza resultante foi moída a fim de se obter um pó homogêneo e sequencialmente submetida aos tratamentos térmicos de 400 °C/2h (pó), 800 °C/60h (pó), 900 °C/24h (pastilha), 900 °C/24h (pastilha) e 950 °C/24h (pastilha), com moagens intermediárias.

5.2 Caracterização estrutural do sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_7\text{O}_{12}$ para $0 \leq x \leq 0,3$

Na Figura 37 são mostrados os difratogramas obtidos para as amostras da série $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_7\text{O}_{12}$ com $x = 0,0, 0,10, 0,20$ e $0,30$. Os difratogramas das amostras foram analisados através do refinamento *Rietveld*, com uso do programa GSAS [49,50]. Na análise dos difratogramas obtidos nós identificamos, para todos os níveis de dopagem, picos que foram indexados de acordo com o grupo espacial $R\bar{3}$. Observaram-se, também, picos característicos da fase secundária Mn_3O_4 (*hausmanite*). Contudo, a nossa análise quantitativa de fases, realizada através do refinamento *Rietveld*, indica que estas impurezas, quando presentes, aparecem sempre em concentrações baixas ($\text{Mn}_3\text{O}_4 < 2\%$). Os parâmetros cristalográficos obtidos a partir do ajuste são mostrados na Tabela IV.

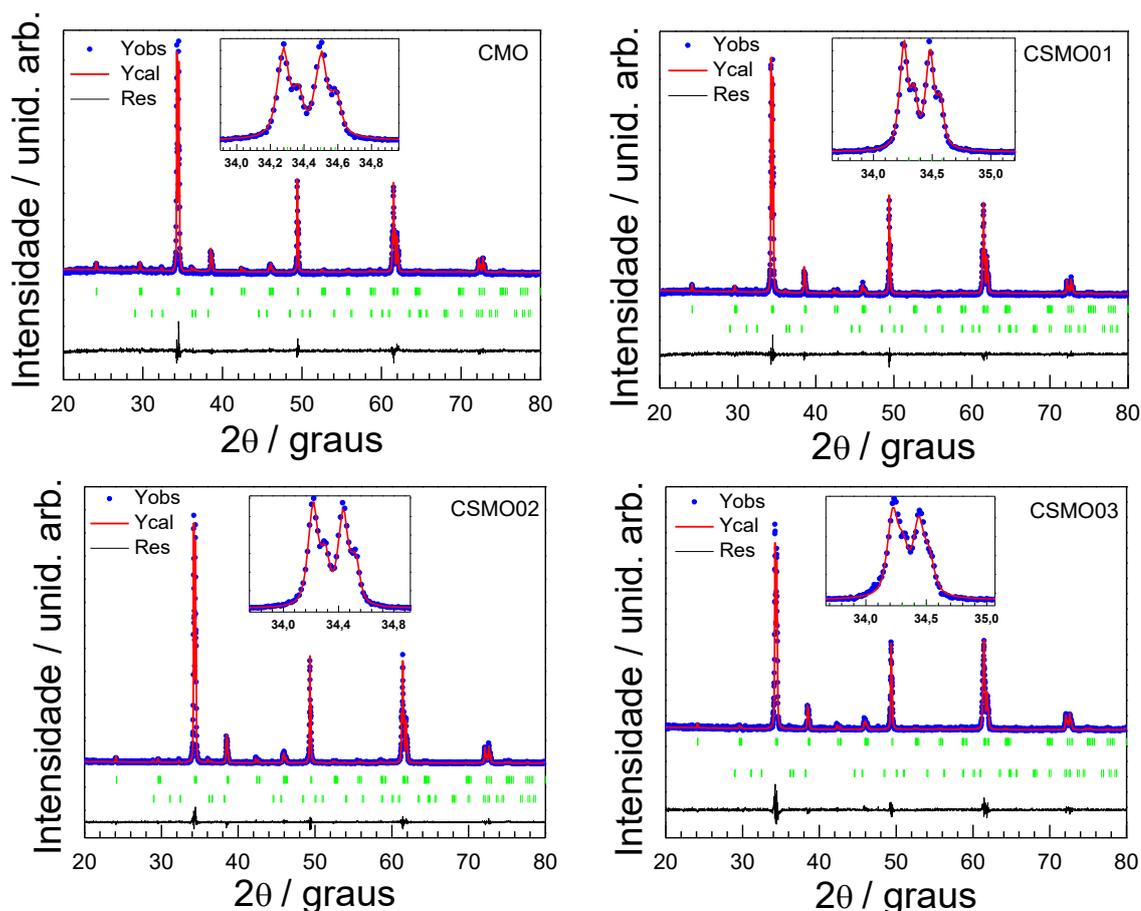


Figura 37: Difratograma das amostras policristalinas de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_7\text{O}_{12}$ com $x = 0,00, 0,10, 0,20$ e $0,30$, a temperatura ambiente. As linhas sólidas vermelhas representam a curva obtida pelo refinamento *Rietveld* e a linha preta representa o resíduo entre o padrão experimental e calculado. O *inset* mostra a região do pico mais intenso de forma ampliada.

Como pode ser observado, nos *insets* da Figura 37, nenhuma transição de fase estrutural foi verificada para essa faixa de dopagem. Por outro lado, uma análise cuidadosa dos dados contidos na Tabela IV revela que o volume da célula unitária do CMO cresce com o aumento da concentração de Sr. Esse efeito, na realidade, já era esperado uma vez que os íons de Ca^{2+} possuem um raio iônico de 1,34, enquanto que os íons de Sr^{2+} apresentam um raio iônico de 1,44, ambos na coordenação XII [18]. Na Figura 38 nós podemos observar a dependência do volume da célula unitária com a concentração do dopante Sr.

Tabela IV: Dados cristalográficos obtidos através do refinamento Rietveld para as amostras de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_7\text{O}_{12}$ (CSMO) com $0 \leq x \leq 0,3$.

Parâmetros	CMO	CSMO(0,1)	CSMO(0,2)	CSMO(0,3)
Grupo espacial	R -3:H	R -3:H	R -3:H	R -3:H
a (Å)	10,4565(2)	10,4643(2)	10,4695(2)	10,4750(4)
b (Å)	10,4565(2)	10,4643(2)	10,4695(2)	10,4750(4)
c (Å)	6,3427(1)	6,3480(2)	6,3525(1)	6,35683(25)
V, Å ³	600,59(3)	601,99(3)	603,02(3)	604,06(5)
Ca1 (x, y, z)	0, 0, 0	0, 0, 0	0, 0, 0	0, 0, 0
Uiso	0,025000	0,030754	0,004271	0,004869
Mn1 (x, y, z)	0,5, 0, 0	0,5, 0, 0	0,5, 0, 0	0,5, 0, 0
Uiso	0,035388	0,040486	0,028269	0,020283
Mn2 (x, y, z)	0,5, 0,5, 0,5	0,5, 0,5, 0,5	0,5, 0,5, 0,5	0,5, 0,5, 0,5
Uiso	0,028033	0,036934	0,027602	0,023456
Mn3(x,y,z)	0, 0, 0,5	0, 0, 0,5	0, 0, 0,5	0, 0, 0,5
Uiso	0,028403	0,033811	0,026234	0,015778
O1 x	0,2250(16)	0,22527(15)	0,025420	0,2233(16)
y	0,2730(13)	0,27681(13)	0,2799(10)	0,2801(14)
z	0,0805(18)	0,07966(17)	0,0817(15)	0,0791(21)
Uiso	0,043871	0,058866	0,043311	0,024427
O2 x	0,3366(14)	0,33602(12)	0,3408(11)	0,3475(18)
y	0,5236(16)	0,52663(12)	0,5210(13)	0,5228(22)
z	0,3377(27)	0,32287(15)	0,3314(18)	0,3429(33)
Uiso	0,039723	0,049427	0,037036	0,02378
R _p (%)	0,1268	0,1105	0,1141	0,1482
wR _p (%)	0,1593	0,1443	0,1747	0,2065
Parâmetros <i>Caglioti</i> (U,V,W)	2,118E+01, - 3,566E+00, 3,524E-01	1,609E+01, - 3,491E+00, 5,442E-01	2,127E+01, - 3,491E+00, 1,606E+00	3,799E+01, - 3,491E+00, 3,672E+00
qui ²	1,264	1,29	1,293	1,326

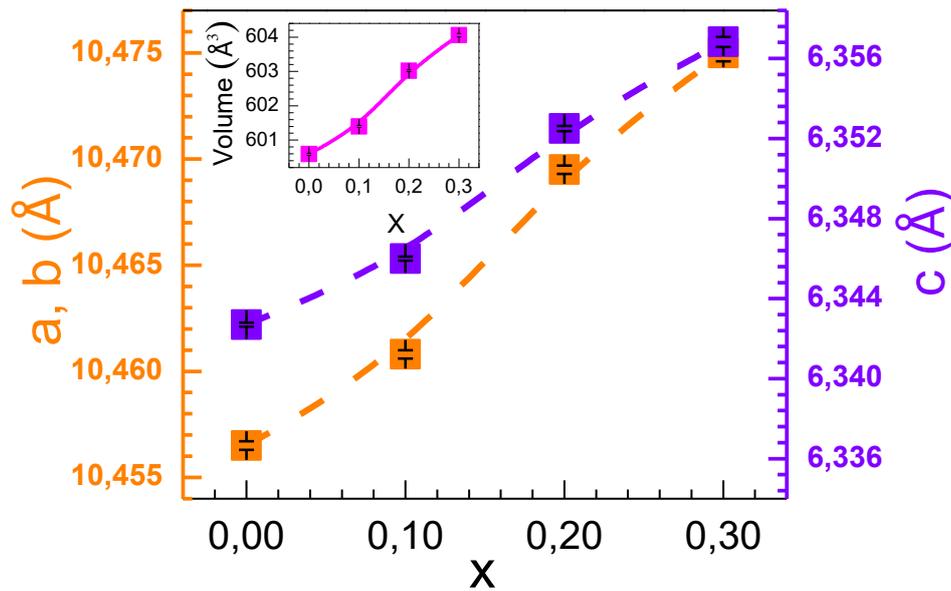


Figura 38: Dependência dos parâmetros de rede com a concentração de Sr. O *inset* mostra a dependência do volume com a concentração do dopante. As linhas tracejadas são guias para os olhos.

5.3 Caracterização magnética

Na Figura 39 são mostradas as curvas de susceptibilidade magnética ZFC e FC para as amostras de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_7\text{O}_{12}$ com $x = 0,00, 0,01$ e $0,20$, obtidas a baixas temperaturas. Nenhuma mudança significativa foi observada no comportamento da susceptibilidade magnética do CMO para a faixa de dopagem indicada. As curvas revelam um comportamento tal qual observado por outros autores, exibindo transições magnéticas em $T_{N1} \sim 90$ K e $T_{N2} \sim 50$ K.

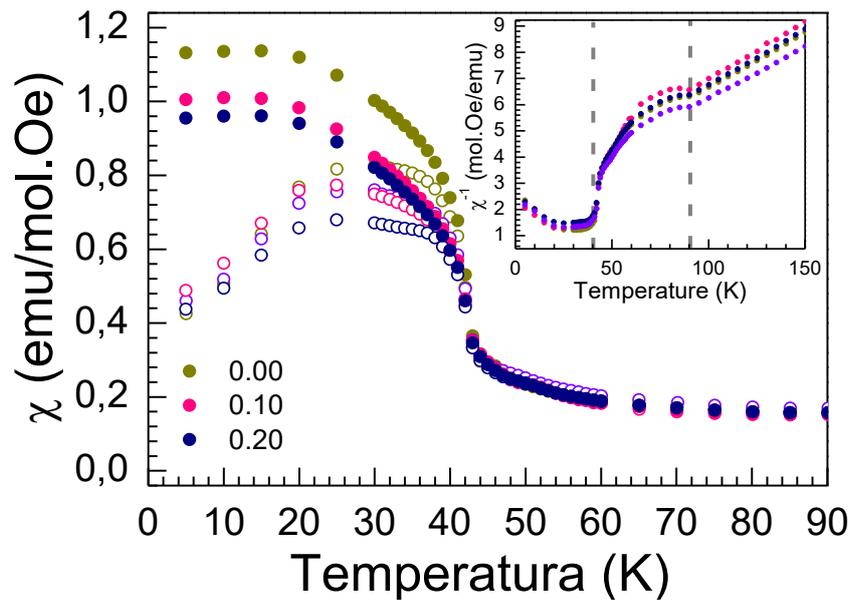


Figura 39: Dependência da susceptibilidade magnética FC (círculos abertos) e ZFC (círculos preenchidos) com a temperatura para o sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_7\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0,2$). O inset mostra a dependência da susceptibilidade (ZFC) recíproca com a temperatura. As linhas cinzas e tracejadas indicam a temperatura de Néel.

5.4 Caracterização elétrica

5.4.1 Corrente piroelétrica

Na Figura 40 é mostrado a corrente piroelétrica em função da temperatura para as amostras de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_7\text{O}_{12}$, com $x = 0,0, 0,1, 0,2$ e $0,3$. O pico de corrente piroelétrica observado por nós, para as amostras de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_7\text{O}_{12}$ (CSMO), apresenta características similares àqueles observados por outros autores para o CMO puro [56,59]. Diferentemente de um ferroelétrico convencional, o pico ferroelétrico observado para as amostras de CSMO, é largo na base e apresenta forma que lembra uma função com perfil gaussiano. De fato, em muitos materiais

multiferróicos do tipo II, no qual a polarização é induzida por uma particular estrutura magnética, a forma do pico piroelétrico apresenta características similares àquela observada para o CMO, como por exemplo: a perovskita quádrupla $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ [85], Y_2MnCrO_6 [86] e NdCrTiO_5 [87]. Usualmente, quando o pico piroelétrico apresenta tais características, é porque existe um campo interno E_{IN} gerado por cargas livres termicamente estimuladas (TSFC – do inglês *thermally stimulated free charge*) [60]. As cargas livres são polarizadas durante o processo de *poling* quando o campo externo E_{EX} é aplicado à amostra durante o resfriamento. Tais cargas polarizadas, por sua vez, dão origem ao campo interno E_{IN} . Como consequência, nós temos, por princípio, dois momentos de dipolo elétrico orientados em direções opostas: o primeiro momento de dipolo elétrico, que por sua vez, é intrínseco ao material, é orientado pela aplicação do campo E_{EX} . Por outro lado, o segundo momento de dipolo elétrico é originado pela ação do campo interno E_{IN} gerado por TSFC. Assim, durante a transição de fase (ferroelétrico – paraelétrico), nós observamos um pico de corrente piroelétrica que corresponde, de fato, a liberação de cargas mediante dois processos distintos; corrente piroelétrica intrínseca e corrente piroelétrica gerada por TSFC. Tais resultados estão em acordo com Glazkova *et al.* [7], que recentemente sugeriram que a polarização elétrica observada para o $\text{SrMn}_7\text{O}_{12}$ é, possivelmente, de natureza extrínseca e pode ser causada por uma corrente estimulada termicamente (TSC, do inglês *thermally stimulated current*). De fato, existe a possibilidade da corrente piroelétrica intrínseca estar sobreposta (*overlapping*) com a corrente estimulada termicamente (TSC), como observado em outros materiais multiferróicos [60].

A fim de nos certificar que o pico da corrente piroelétrica observada não é de natureza puramente intrínseca ao material, nós realizamos medidas de corrente

piroelétrica em função da temperatura, com diferentes taxas de aquecimento: 4K/min e 8K/min. Como podem ser observados, os picos das curvas, sofrem pequenos deslocamentos uns em relação aos outros, revelando que o processo de liberação de cargas não é estritamente intrínseco ao material. Adicionalmente, nós realizamos medidas de histerese ferroelétrica, em todas as amostras de CSMO dopadas. No entanto, nós não observamos ciclos de histerese ferroelétrica, em todas as amostras de CSMO. Estes dois resultados, juntamente, sugerem fortemente que a polarização elétrica observada não é de natureza puramente intrínseca.

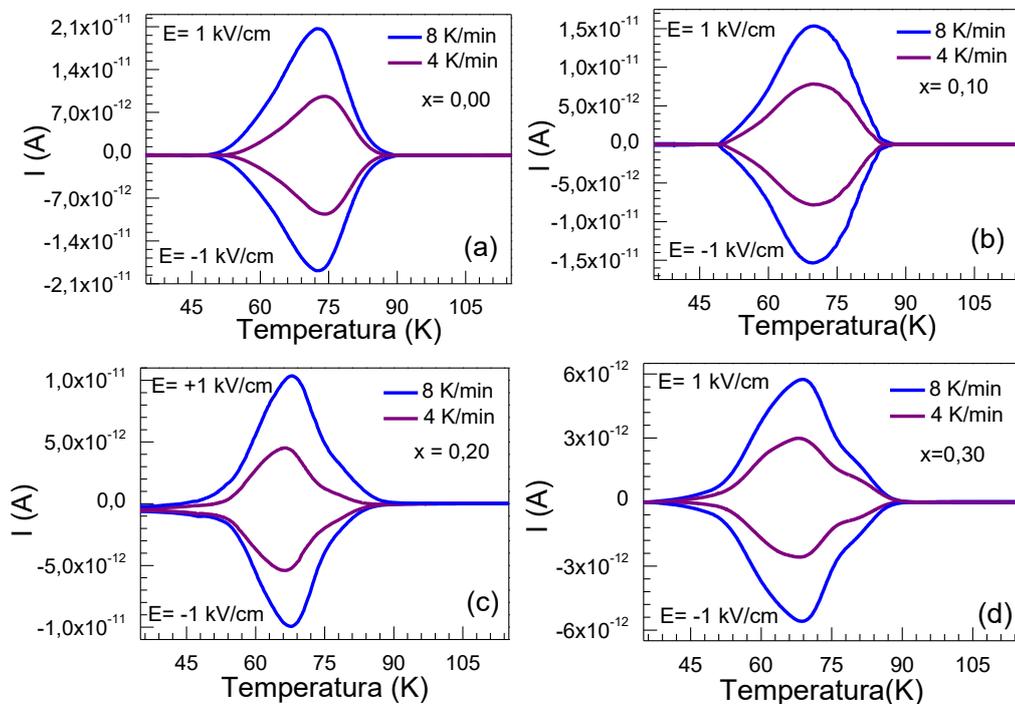


Figura 40: Corrente piroelétrica medida para as amostras de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_7\text{O}_{12}$ com $x = 0,0, 0,1, 0,2$ e $0,3$.

Na Figura 41, nós mostramos a densidade de corrente e a polarização elétrica, respectivamente, obtidas a partir das curvas de corrente piroelétrica, para as amostras de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_7\text{O}_{12}$, com $x = 0,0, 0,1, 0,2$ e $0,3$. Nós podemos observar,

claramente, que a densidade de corrente é reduzida quando aumentamos a concentração de Sr na amostra pura, sendo o valor da densidade de corrente da amostra com $x = 0,3$ (CSMO03), aproximadamente, cinco vezes menor quando comparada a amostra pura (CMO). Conseqüentemente, nós observamos uma polarização menor para todas as amostras dopadas com estrôncio. Para todas as amostras, a polarização aumenta com a redução da temperatura, abaixo da temperatura crítica (T_c), e, eventualmente, satura para baixas temperaturas. Também, nós observamos uma polarização para amostra pura de aproximadamente $134 \mu\text{Cm}^{-2}$, para $E = 1,0 \text{ kV/cm}$. Esse resultado para a polarização observada é menor do que aquele observado por Zhang *et al.* [88] para amostra policristalina de CMO pura ($\sim 240 \mu\text{Cm}^{-2}$ para $E = 3,5 \text{ kV/cm}$). Mas, nesse caso, devemos levar em consideração a magnitude do campo o qual a amostra citada na referência anterior foi submetida, aproximadamente três vezes maior. Observando, cuidadosamente, o gráfico que Zhang *et al.* obtiveram para polarização elétrica do CMO em função do campo aplicado, nós podemos verificar que para um campo de, aproximadamente, $0,5 \text{ kV/cm}$ a amostra CMO revela uma polarização de, aproximadamente, $32,31 \mu\text{Cm}^{-2}$, enquanto que para um campo de $1,5 \text{ kV/cm}$ a amostra revela uma polarização elétrica de $110,26 \mu\text{Cm}^{-2}$. Assim, nós podemos concluir que obtivemos uma polarização elétrica maior do que aquela obtida por Zhang *et al.* para o CMO.

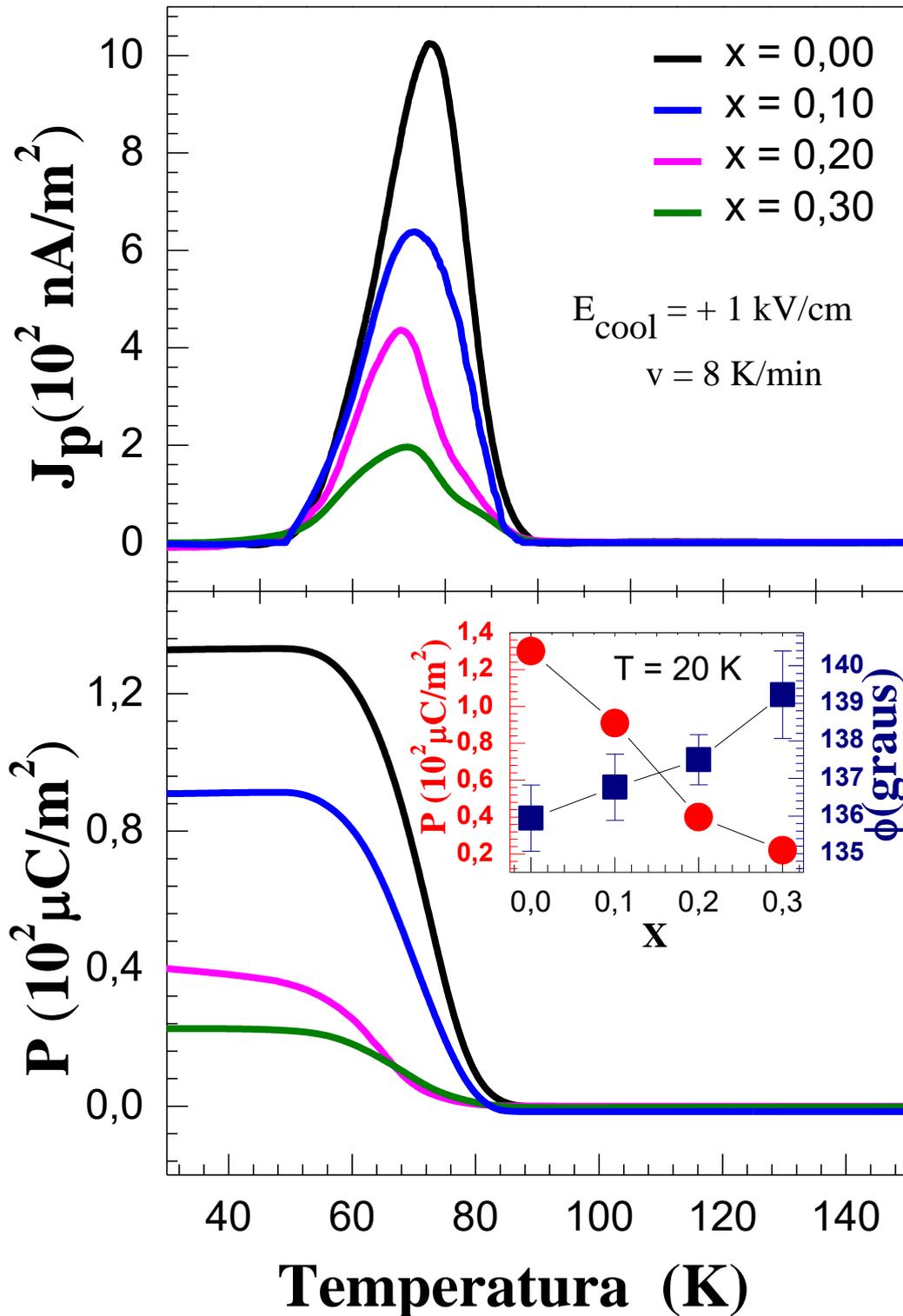


Figura 41: (a) Densidade de corrente piroelétrica e (b) polarização elétrica em função da temperatura para as amostras de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_7\text{O}_{12}$, com $x = 0,0, 0,1, 0,2$ e $0,3$. O *inset* mostra a polarização elétrica induzida (círculos vermelhos) e o ângulo da ligação $\text{Mn}^{3+} - \text{O} - \text{Mn}^{4+}$ (quadrados em cor azul) em função da concentração de Sr.

5.5 Discussão

Inicialmente, é importante destacar que esse comportamento (redução da polarização por dopagem com Sr) foi completamente inverso ao observado por Sannigrahi *et al.* [56] no estudo do $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ dopado com La^{3+} . Sannigrahi *et al.* observaram que a inserção de pequenas concentrações de La^{3+} ($x < 0,10$), no sítio A, provoca um drástico aumento na polarização elétrica induzida do CMO. No entanto, no cenário da síntese proposto por Sannigrahi *et al.* [56], que é ligeiramente diferente do nosso, eles inserem um íon trivalente no sítio A gerando uma mudança na razão das cargas Mn^{3+} e Mn^{4+} que ocupam o sítio B. Em nosso trabalho, nós observamos que, mesmo sem alterar a razão entre os íons Mn^{3+} e Mn^{4+} , no sítio B, é possível controlar o valor da polarização elétrica do CMO mediante dopagem com o íon de Sr^{2+} .

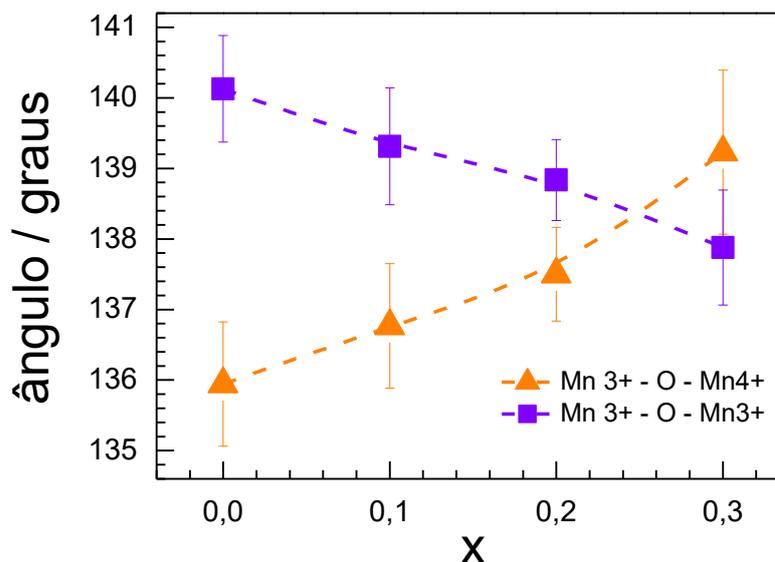


Figura 42: Dependência do ângulo Mn – O – Mn com a concentração de Sr para as amostras de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_7\text{O}_{12}$ (CSMO), com $0,0 \leq x \leq 0,3$.

Como já foi mencionado anteriormente, o grande valor da polarização elétrica do $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ surge através do acoplamento ferroaxial entre a hélice magnética e a rotação global estrutural [35], sendo que a interação *exchange-striction* é responsável pela magnitude da polarização [84]. É importante ressaltar que o mecanismo de hibridização $p - d$ com acoplamento spin-orbita (SOC, do inglês *spin orbit coupling*) também contribui para a polarização no CMO, porém induzindo pequenas polarizações [88]. Aqui, nós estamos interessados, principalmente, em analisar a interação *exchange-striction*, uma vez que as mudanças que ocorrem na magnitude da polarização elétrica são principalmente atribuídas a esse termo [30,35,57,62]. No modelo *exchange-striction*, baseado em cálculos de DFT (do inglês *density functional theory*), é mostrado que a polarização induzida \mathbf{P} depende do valor do $\sin \alpha$, onde α é o ângulo formado entre o spin do íon Mn^{4+} com o eixo x de um sistema de coordenadas pré-definido [84]. É notável que a introdução do íon de Sr^{2+} , na estrutura do CMO, produz fortes efeitos sobre a rede uma vez que a inserção de estrôncio aumenta o volume da célula unitária do CMO devido ao tamanho do íon Sr (ver Figura 38). Esse efeito também se manifesta sobre o ângulo Φ (ângulo entre os íons Mn^{3+} e Mn^{4+}), nas ligações $\text{Mn}^{4+} - \text{O} - \text{Mn}^{3+}$, que cresce com aumento da concentração de estrôncio no CMO (ver Figura 42). Dessa forma, é razoável pensarmos que uma mudança no valor do ângulo Φ , deveria indiretamente modificar o valor de α , conseqüentemente, alterando os valores da polarização induzida no CMO. Efeito similar foi observado recentemente por Zhang *et al.* [89] para a mangânita ortorrômbica de $\text{Gd}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ (com $x < 0,5$), no qual foi observado que a redução nos ângulos das ligações $\text{Mn} - \text{O} - \text{Mn}$ favorece o aumento da polarização induzida nesse composto. No entanto, a dependência do

ângulo entre as ligações Mn – O – Mn com α não parece ser tão trivial de ser explicada para o CMO. Então, como justificar a redução da polarização induzida no CMO dopado com Sr? A fim de responder a essa pergunta, na Figura 43, nos mostramos esquematicamente a estrutura magnética do CMO, a temperatura ambiente, adaptada do artigo de Johnson *et al.* [77]. Os íons de Mn³⁺ (representados pela cor roxo clara) formam planos triangulares acima e abaixo do íon central Mn⁴⁺ (representado pela cor roxo escura). E estes formam o grupo de íons de ocupam o sítio *B* na estrutura perovskita representada. Conforme discutido por Johnson *et al.* a interação DM irá favorecer o deslocamento dos íons de oxigênio na direção do vetor $\mathbf{r}_{12} \times (\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2)$ (indicado por setas pretas na Figura 43) fazendo com que as ligações Mn³⁺ - O - Mn⁴⁺, das camadas inferiores, tenham ligações mais próximas de 180°, enquanto que as ligações Mn³⁺ - O - Mn⁴⁺, nas camadas superiores, tenham ligações mais distantes de 180°. Pode ser facilmente visualizado na Figura 43 que esse padrão de deslocamento resultará no deslocamento do íon de Mn⁴⁺ (Mn3) para cima, gerando uma polarização ao longo da direção positiva do eixo *c*. Assim, nós acreditamos que a magnitude da polarização pode ser controlada pelo ângulo entre os íons Mn⁴⁺ – O – Mn³⁺, de modo que, ângulos menores entre os íons Mn⁴⁺ – O – Mn³⁺, favorecem um maior deslocamento do íon Mn⁴⁺ ao longo do eixo *c*, permitindo valores elevados de polarização induzida no CMO. Enquanto que, maiores valores de Φ , “restringem” o deslocamento do íon Mn⁴⁺ ao longo do eixo *c* e, conseqüentemente, a polarização induzida permitida é pequena. Particularmente, no caso em que $\Phi = 180^\circ$, a polarização induzida no CMO deveria ser nula [57]. Assim, o modelo descrito por Johnson *et al.* [77] é perfeitamente adequado para

justificar a redução da polarização elétrica induzida no CMO quando o ângulo Φ cresce. É importante destacar que a relação entre o ângulo Φ e a polarização elétrica induzida no CMO é permitida devido ao acoplamento ferroaxial entre a hélice magnética e a rotação global da estrutura.

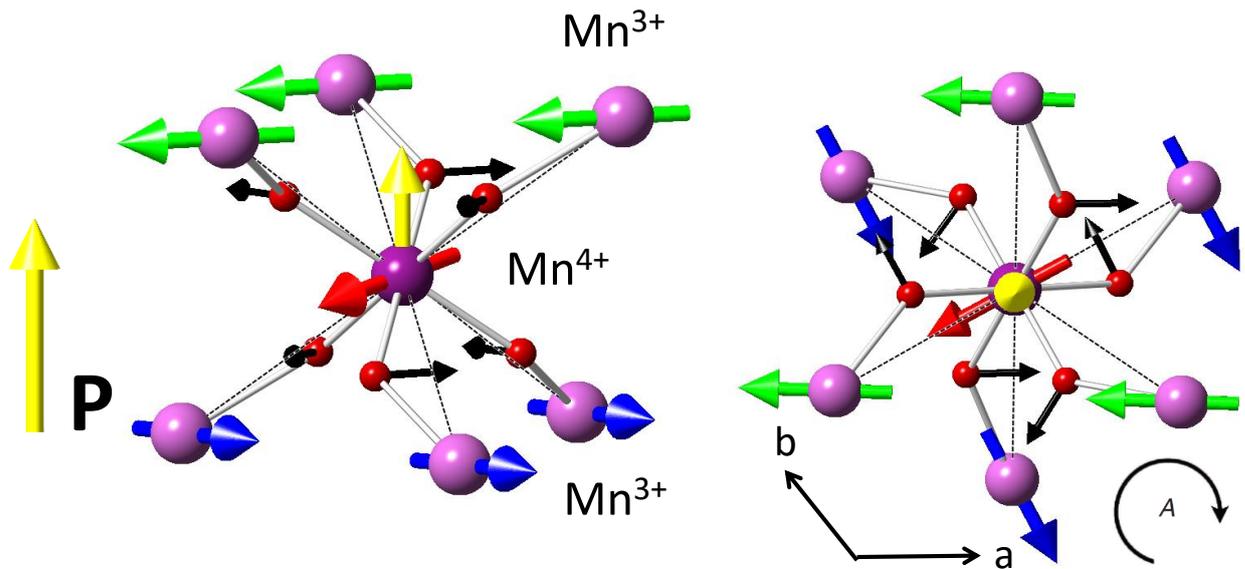


Figura 43: Representação esquemática da estrutura magnética do $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ a baixas temperaturas. Na cor lilás claro estão representados os íons Mn^{3+} que ocupam o sítio B. Na cor lilás escuro está representado o íon Mn^{4+} que ocupa o sítio B. Cores distintas foram utilizadas para caracterizar o spin dos íons Mn^{3+} que estão contidos no sítio B em diferentes planos. Na figura a direita A descreve um vetor axial.

6 Supressão da polarização elétrica no $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ por dopagem com Co^{3+}

A forte ligação entre a magnetização e a polarização elétrica em um sólido é atualmente de grande interesse do ponto de vista tecnológico. A descoberta do efeito magnetoelétrico gigante na manganita TbMnO_3 e estudos subsequentes estabeleceram que o ordenamento spin espiral acompanhado de distorção da rede (magnetostricção) causam quebra de simetria de inversão espacial gerando uma polarização elétrica [24,34,90,91]. Assim, quaisquer mudanças na estrutura magnética do material devem provocar fortes efeitos sobre a sua polarização [56]. Nesse contexto, o estudo de sistemas por dopagem tem se revelado uma boa forma de entender como a polarização elétrica induzida acopla com a estrutura magnética em materiais multiferróicos [92]. Recentemente, Motin Seikh *et al.* [93] mostraram que as propriedades magnéticas do $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ sofrem forte influência quando dopado com íons trivalentes, tais como: o Al^{3+} , Fe^{3+} e Cr^{3+} no sítio B [48]. Também, mostraram que a dopagem, em pequenas quantidades (menor do que 25 %), com tais íons trivalentes, provocam uma desordem dos íons Mn^{3+} e Mn^{4+} no sítio B levando o CMO a uma transição estrutural $R\bar{3} \rightarrow \text{Im}\bar{3}$. No entanto, os autores não focaram seus estudos na investigação dos efeitos que o dopante produz sobre o acoplamento entre o ordenamento magnético e a ferroeletricidade induzida no CMO.

É sabido que o acoplamento entre a ferroeletricidade e o ordenamento magnético, observado para o CMO, emerge em um ambiente no qual os íons Mn^{3+} e Mn^{4+} estão idealmente ordenados no sítio B [77]. Nesse contexto, nós acreditamos

que a introdução de pequenas quantidades de Co^{3+} no sítio B, também, deva provocar uma desordem dos íons Mn^{3+} e Mn^{4+} , produzindo fortes efeitos sobre a ordem magnética no CMO. Assim, nesse capítulo, nós propomos a dopagem do CMO com o íon trivalente Co^{3+} , a fim de investigar os efeitos que esse cátion produz sobre as propriedades estruturais e magnéticas e, conseqüentemente, sobre a polarização elétrica induzida no CMO.

6.1 Síntese e difração de raios X

As amostras de $\text{CaMn}_{7-x}\text{Co}_x\text{O}_{12}$ (CCMO), que contém $x < 0,2$, foram sintetizadas pelo método de *Pechini* de maneira similar aquela descrita no Cap. 3 para o CMO puro. Os reagentes de partida foram o CaCO_3 (*Panreac*, >98.6%), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (*Aldrich*, > 98%).

Na Figura 44a, são mostrados os difratogramas obtidos para as amostras da série $\text{CaMn}_{7-x}\text{Co}_x\text{O}_{12}$, com $x = 0,00$, $0,10$, $0,15$ e $0,20$. Claramente, nós podemos observar que a inserção de cobalto provoca drásticas mudanças na estrutura cristalina do CMO. Tais mudanças podem ser visualizadas melhor na Figura 44b, onde nós mostramos, de forma ampliada, o comportamento dos picos mais proeminentes. Os picos vão se juntando ao passo que aumentamos a concentração de Co e formam um único pico quando $x = 0,20$. Tais mudanças no difratograma sugerem que CMO sofreu uma transição de fase estrutural. A fim de nos certificarmos dessa hipótese, os difratogramas das amostras foram analisados através do refinamento *Rietveld*, com uso do programa GSAS [49,50].

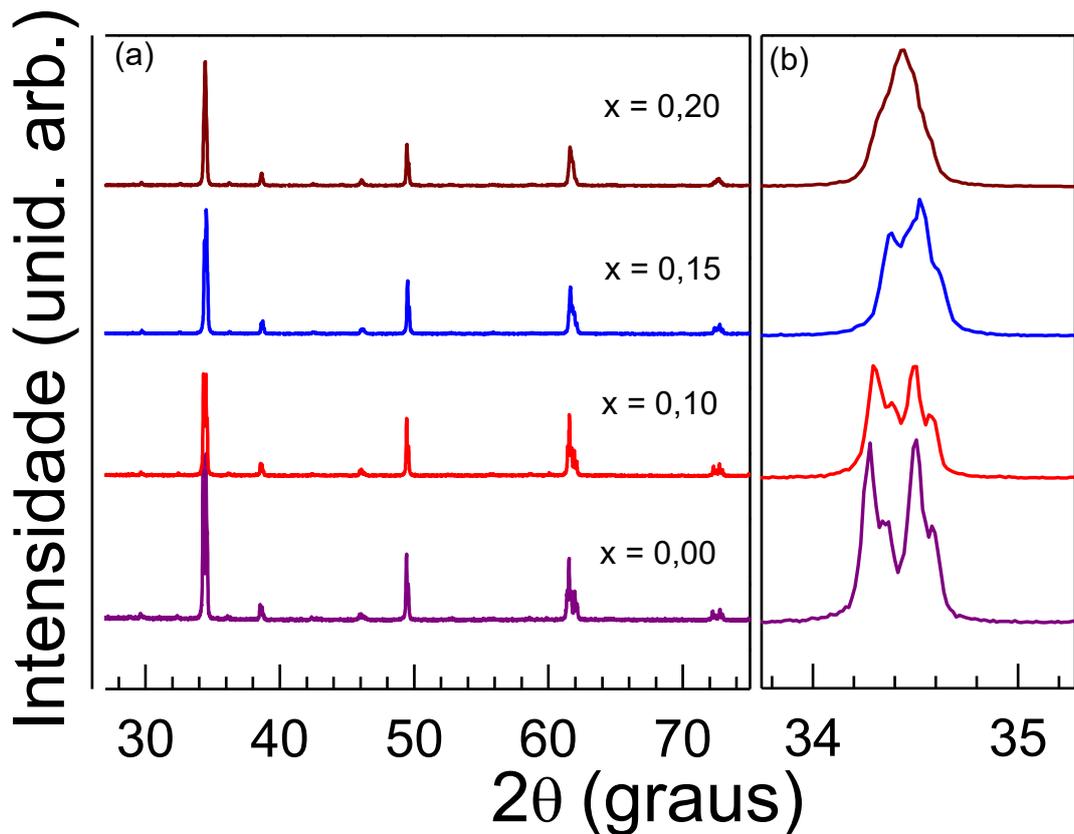


Figura 44: (a) Difração de raios X das amostras de CCMO, com $x = 0, 0,10, 0,15$ e $0,20$, a temperatura ambiente. (b) A região expandida revela detalhadamente a evolução do pico mais proeminente em função da concentração de cobalto.

Na Figura 45, são mostrados os respectivos difratogramas ajustados. Segundo os resultados obtidos através refinamento *Rietveld* dos correspondentes difratogramas, a temperatura ambiente, as amostras de CCMO, que contém $x < 0,20$, apresentam a estrutura trigonal pertencente ao grupo espacial $\overline{R3}$. Por outro lado, a amostra que contém $x = 0,20$ estabiliza na estrutura cúbica pertencente ao grupo espacial $\overline{Im3}$. Na Tabela V são mostrados os parâmetros de rede da célula unitária assim como os parâmetros de ajuste obtidos para as amostras de CCMO,

com $x = 0,0, 0,10, 0,15$ e $0,2$. É importante ressaltar que todas as amostras revelaram um pequeno grau de impureza de Mn_3O_4 (hausmanite) $< 2\%$.

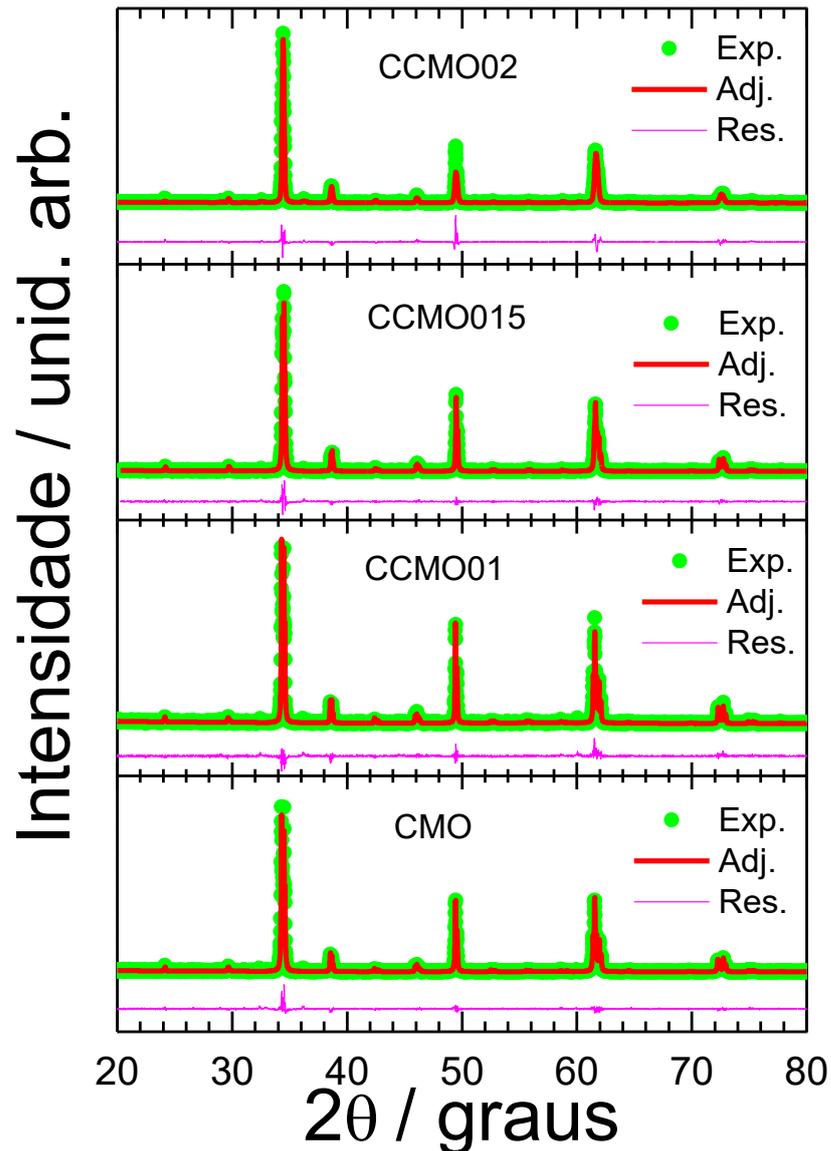


Figura 45: Ajuste dos difratogramas das amostras de CCMO, com $x = 0, 0,10, 0,15$ e $0,20$, a temperatura ambiente. As linhas sólidas vermelhas representam a curva obtida pelo refinamento *Rietveld* e a linha em cor magenta representa o resíduo entre o padrão experimental e calculado.

Tabela V: Dados cristalográficos obtidos através do refinamento *Rietveld* para as amostras de CaMn_{7-x}Co_xO₁₂(CCMO) com $0 \leq x \leq 0,2$.

Parâmetros	CMO	CCMO(0,05)	CCMO(0,10)	CCMO(0,15)	CCMO(0,2)
Grupo espacial	R -3:H	R -3:H	R -3:H	R -3:H	Im-3
a (Å)	10,4565	10,454924	10,448012	10,442237	7,366552
b (Å)	10,4565	10,454924	10,448012	10,442237	7,366552
c (Å)	6,3427	6,346795	6,347105	6,353068	7,366552
V, Å ³	600,59	600,796	600,031	599,931	399,754
Ca1 (x, y, z)	0, 0, 0	0, 0, 0	0, 0, 0	0, 0, 0	0, 0, 0
Uiso	0,025000	0,025000	0,025000	0,032266	0,016455
Mn1 (x, y, z)	0,5, 0, 0	0,5, 0, 0	0,5, 0, 0	0,5, 0, 0	0,0, 0,5, 0,5
Uiso	0,035388	0,025000	0,025000	0,030135	0,059182
Mn2 (x, y, z)	0,5, 0,5, 0,5	0,5, 0,5, 0,5	0,5, 0,5, 0,5	0,5, 0,5, 0,5	0,25, 0,25, 0,25
Uiso	0,028033	0,025000	0,025000	0,028978	0,011502
Mn3(x,y,z)	0, 0, 0,5	0, 0, 0,5	0, 0, 0,5	0, 0, 0,5	--
Uiso	0,028403	0,028403	0,025000	0,025547	--
O1 x	0,2250	0,2231	0,223455	0,224376	0,000000
y	0,2730	0,2762	0,270881	0,271070	0,323527
z	0,0805	0,0798	0,082487	0,082496	0,173104
Uiso	0,043871	0,02931	0,026632	0,041820	--
O2 x	0,3366	0,3399	0,345651	0,340913	--
y	0,5236	0,528287	0,523107	0,521901	--
z	0,3377	0,329102	0,339646	0,338435	--
Uiso	0,039723	0,024715	0,023265	0,031277	--
R _p (%)	0,1268	0,1315	0,1501	0,1274	0,1683
wR _p (%)	0,1593	0,1931	0,2115	0,1808	0,2285
Parâmetros Caglioti (U,V,W)	2,118E+01, - 3,566E+00, 3,524E-01	0,440E+01, - 0,349E+01, 0,100E+01	0,440E+01, - 0,349E+01, 0,136E+01	0,440E+01, - 0,349E+01, 0,308E+01	0,198E+03,- 0,349E+01, 0,175E+02
qui ²	1,264	1,457	1,418	1,472	2,333

6.2 Análise XPS

Na Figura 46 são mostrados os espectros XPS do sistema CaMn₃(Mn_{4-x}Co_x)O₁₂ (CCMO) para os níveis de energia Co2p e Mn2p, respectivamente. Inicialmente, como pode ser observado na Figura 46(a), as intensidades dos picos aumentam gradualmente com o aumento da concentração do íon Co (de x = 0,05 até x = 0,2), sendo que os espectros que foram observados para baixas concentrações de Co não nos permitem, com exatidão, predizer a valência do íon Co. No que diz respeito ao espectro XPS observado para x = 0,2, esse espectro revela a presença de duas energias de ligação não equivalentes para íon Co no CCMO, evidenciadas na forma assimétrica dos picos, as quais podem ser associadas a diferentes estados de valência do Co no CCMO. Inicialmente, o valor de energia de ligação (BE, do inglês *binding energy*) observado para o CCMO em 779,6 eV (Co2p_{3/2}) é igual aquele observado para o sistema La_{1-x}Sr_xCoO₃ (779,6eV) no qual o Co apresenta nox 3+ [94]. Assim, nós podemos assumir que a energia de ligação observada em 779,6 eV para o CCMO é associada a um estado de oxidação 3+. Adicionalmente, a diferença de energia entre o pico observado em 779,6 eV (Co2p_{3/2}) e o pico observado em 795,31 eV (Co2p_{1/2}) é igual a 15,71 eV, essa diferença de energia é bastante de característica do íon Co quando seu nox é 3+ [95,96]. No entanto, nós também observamos um pico em aproximadamente 780,2 eV (Co2p_{3/2}). Comumente, essa energia é associada à energia de ligação do íon cobalto quando sua valência é 2+ [97]. Além disso, nós observamos um pico satélite bastante discreto em aproximadamente 786,4 eV, o qual é atribuído ao Co com nox 2+ [97].

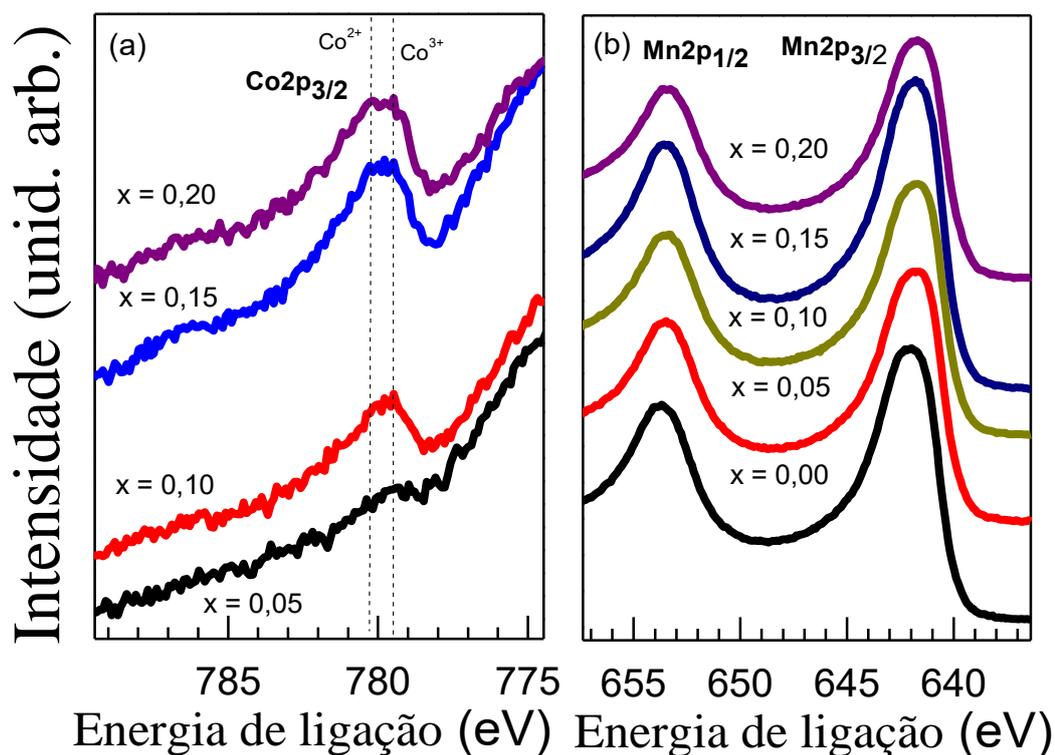


Figura 46: (a) Espectro XPS Co_{2p_{3/2}} e (b) espectro XPS Mn_{2p_{1/2}} e Mn_{2p_{3/2}}.

No que concerne ao espectro XPS na absorção de Mn (ver Figura 46(b)), aparentemente, o espectro XPS não revela mudanças quando aumentamos a concentração de cobalto no CMO. Isto sugere que as valências dos íons de Mn não se alteram quando aumentamos a concentração de cobalto. Para nos certificar disso, o ideal é fazer uma análise quantitativa e qualitativa dos espectros XPS no nível de energia Mn2p. Comumente, a análise qualitativa é realizada fazendo o uso de banco de dados que contém a energia de ligação para diversos óxidos [98,99]. Isto, a princípio, permite uma análise rápida e muitas vezes eficiente na determinação do estado de valência de íons quando consideramos espectros simples (i.e com um único pico). No entanto, os espectros de metais de transição 2p

possuem certas complicações (como por exemplo; *splitting* de multipletos) que não podem ser adequadamente resolvidas fazendo o uso destes bancos de dados. Por exemplo, parâmetros tais como: largura e assimetria, que são essenciais para o ajuste de curvas complexas, não são reportadas nestes bancos de dados. Assim, nós optamos por fazer uma análise dos espectros XPS das amostras dopadas considerando as contribuições das componentes dos multipletos, conforme descrito na referência [100]. Os espectros foram analisados usando o software livre XPS *peak*. As curvas foram ajustadas com a função *pseudo-voigt* (que combina as funções Gaussian-Lorentzian), usando como linha de base a função *Shirley-Linear*.

Inicialmente, nós temos que o espectro 2p está separado em duas componentes ($2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$). Em muitos casos, quando essa separação é grande o suficiente, nós podemos considerar apenas a componente mais intensa [100]. Assim, na Figura 47 nós mostramos os espectros XPS ajustados para amostras de CCMO dopadas. O ajuste foi realizado considerando 4 picos relativos as componentes do íon Mn^{3+} e outros 4 picos relativos as componentes do íons Mn^{4+} . Os dados obtidos através do ajuste podem ser conferidos na Tabela VI. De acordo com dados contidos na Tabela VI, tanto o íon Mn^{3+} quanto o íon Mn^{4+} estão presentes nas amostras conforme esperado. Para amostra pura, nós observamos que 70% dos íons possuem valência 3+ enquanto que os 30% restante dos íons possuem valência 4+. Também, nós observamos que à medida que aumentamos a concentração de Co nas amostras, a concentração de íons Mn^{3+} aumenta com relação ao número de íons Mn^{4+} .

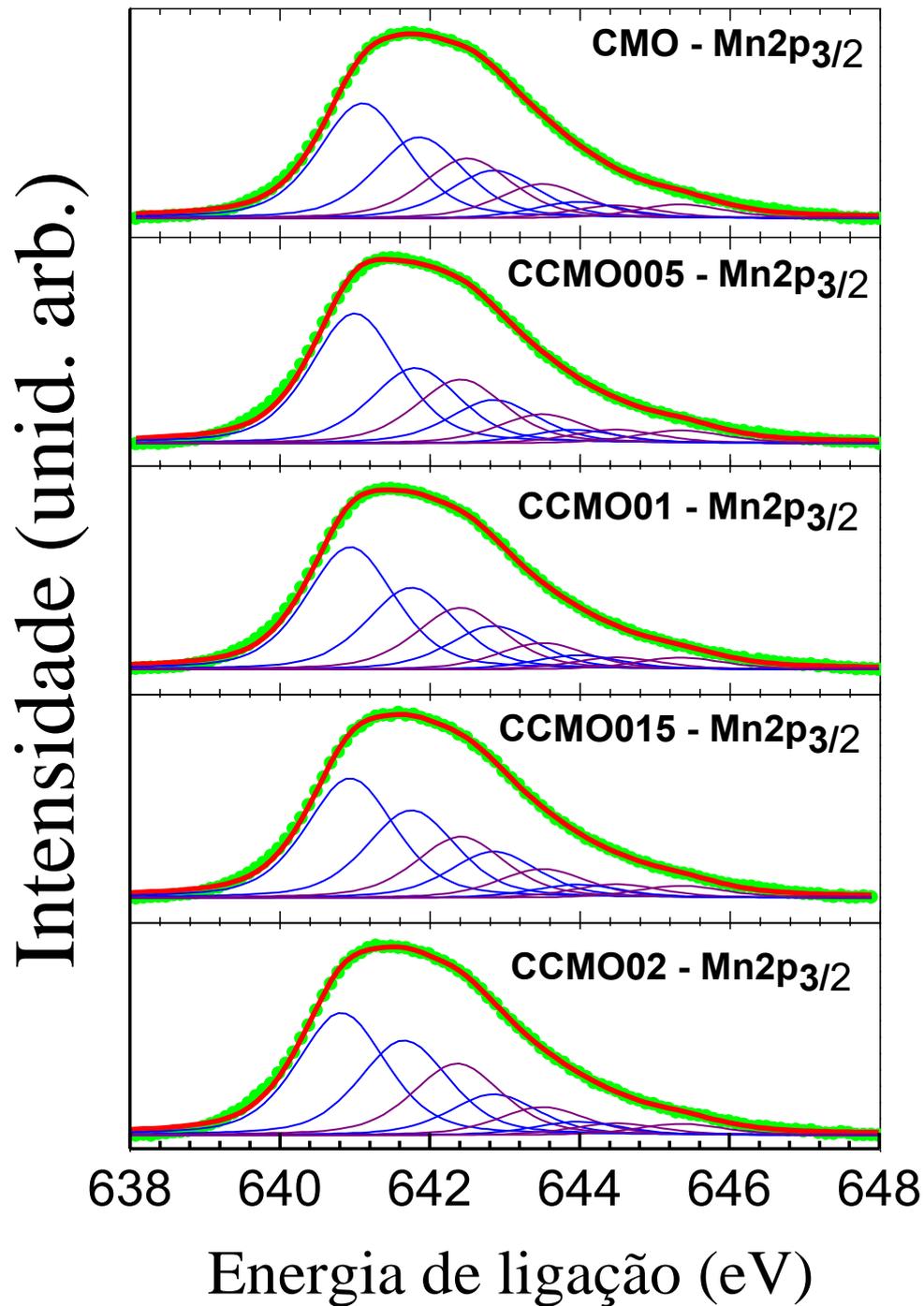


Figura 47: Deconvolução das componentes multipletos dos íons Mn³⁺ (picos em cor azul) e Mn⁴⁺ (picos em cor violeta) baseado em sistemas óxidos.

Tabela VI: Parâmetros obtidos através do ajuste do espectro Mn2p_{3/2}: Energia de ligação (eV), porcentagem da área total, largura a meia altura do pico (eV) e erro total percentual. FWHM: corresponde a largura a meia altura da função *pseudo voigt*.

Amostra	Pico 1 (eV)	%	FWHM	Pico 2 (eV)	%	FWHM	Pico 3 (eV)	%	FWHM	Pico 4 (eV)	%	FWHM	Total %	Erro%
CMO														
Mn(III)	641,105	30,1	0,7	641,858	21,25	0,7	642,5	15,68	0,7	644,47	3,4	0,7	70,43	0,190
Mn(IV)	641,858	12,52	0,7	643,5	9,02	0,7	643,97	4,32	0,7	645,335	3,68	0,7	29,54	0,094
CCMO005														
Mn(III)	640,998	34	0,7	641,804	19,72	0,7	642,405	16,74	0,7	644,47	3,59	0,7	74,05	0,210
Mn(IV)	642,849	11,36	0,7	643,5	7,62	0,7	643,907	3,55	0,7	645,335	3,39	0,7	25,92	0,094
CCMO01														
Mn(III)	640,938	32,71	0,7	641,751	21,87	0,7	642,405	16,5	0,7	644,492	3,24	0,7	74,32	0,220
Mn(IV)	642,849	11,58	0,7	643,5	7,08	0,7	643,97	3,81	0,7	645,335	3,18	0,7	25,65	0,086
CCMO015														
Mn(III)	640,938	31,26	0,7	641,752	22,92	0,7	642,405	16	0,7	644,492	3,56	0,7	73,74	0,200
Mn(IV)	642,849	12,11	0,7	643,5	7,53	0,7	643,97	3,45	0,7	643,97	3,15	0,7	26,24	0,084
CCMO02														
Mn(III)	640,82	31,04	0,7	641,655	24,04	0,7	642,362	18,16	0,7	644,492	3,01	0,7	76,25	0,380
Mn(IV)	642,849	10,36	0,7	643,5	7,1	0,7	643,97	3,42	0,7	645,335	2,87	0,7	23,75	0,120

6.3 Espectroscopia de absorção de raios X

6.3.1 Absorção de raios X próximo a estrutura da borda

A técnica XANES foi empregada com o objetivo de verificar o estado de oxidação mais abundante em cada uma das amostras preparadas. Na Figura 48 é mostrado o espectro XANES obtido para as amostras na borda K do íon Mn a temperatura ambiente. Inicialmente, os resultados foram analisados de forma qualitativa ao serem comparados com os padrões Mn^{3+} (Mn_2O_3) e Mn^{4+} (MnO_2). Como pode ser observado, a borda de absorção das amostras dopadas e a borda de absorção do padrão que contém Mn_2O_3 mostram razoável acordo. Isto pode ser mais bem visualizado quando analisamos a primeira derivada do espectro XANES, onde o primeiro pico corresponde a borda de absorção (ver Figura 49). Por outro lado, a borda de absorção dos espectros, relativos às amostras dopadas, não revelam um bom acordo com a borda de absorção do padrão que contém o óxido MnO_2 . Essas observações indicam fortemente que o estado de valência 3+ para o íon manganês é predominante nas amostras dopadas.

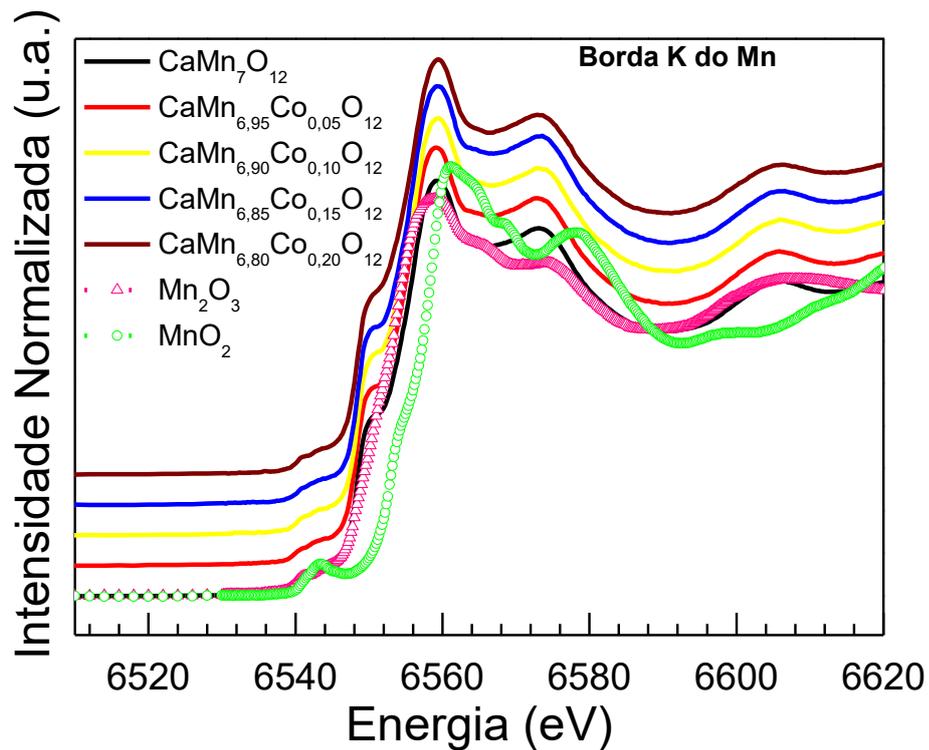


Figura 48: Espectro de absorção de raios X das amostras de CCMO, com $x = 0, 0,10, 0,15$ e $0,20$, medidos no entorno da borda K do Mn.

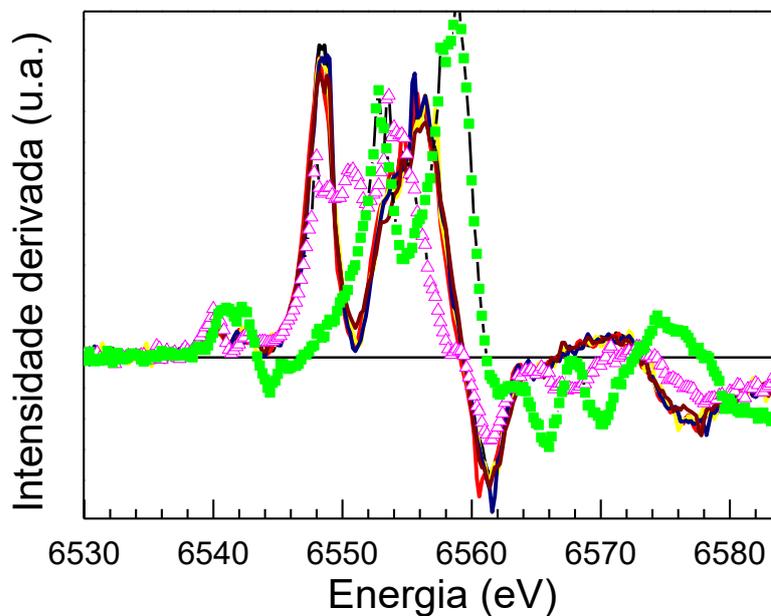


Figura 49: Derivada dos espectros de absorção de raios X das amostras de CCMO, com $x = 0, 0,10, 0,15$ e $0,20$, medidos no entorno da borda K do Mn.

6.3.1 Espectroscopia da estrutura fina de absorção

A técnica EXAFS foi empregada com o objetivo de determinar o sítio no qual o íon Co está entrando na estrutura do CMO, assim como determinar variações nas ligações químicas correspondentes aos primeiros vizinhos. Para isso, nós realizamos medidas EXAFS tanto na borda do Mn quanto na borda do Co. Infelizmente, as medidas realizadas na borda do íon Co ficaram, por sua vez, excessivamente ruidosas impossibilitando análise desses espectros.

Na Figura 50, são apresentados os resultados da transformada de Fourier relativos aos espectros de absorção EXAFS FT ($\chi^2(k)$) no espaço R, das amostras de CCMO, com $x = 0,00, 0,05, 0,10, 0,15$ e $0,20$, medidos na borda K do íon Mn. Inicialmente, nós observamos dois picos que correspondem a primeira e segunda esferas de coordenação do íon Mn, respectivamente. Nenhuma mudança nas posições desses picos foi observada para a faixa de dopagem referida. No entanto, como esperado, nós observamos claramente que a intensidade do sinal dos espectros cai à medida que nós aumentamos a concentração de Co nas amostras, revelando que, de fato, o íon de Co substitui o íon de Mn na estrutura do CMO.

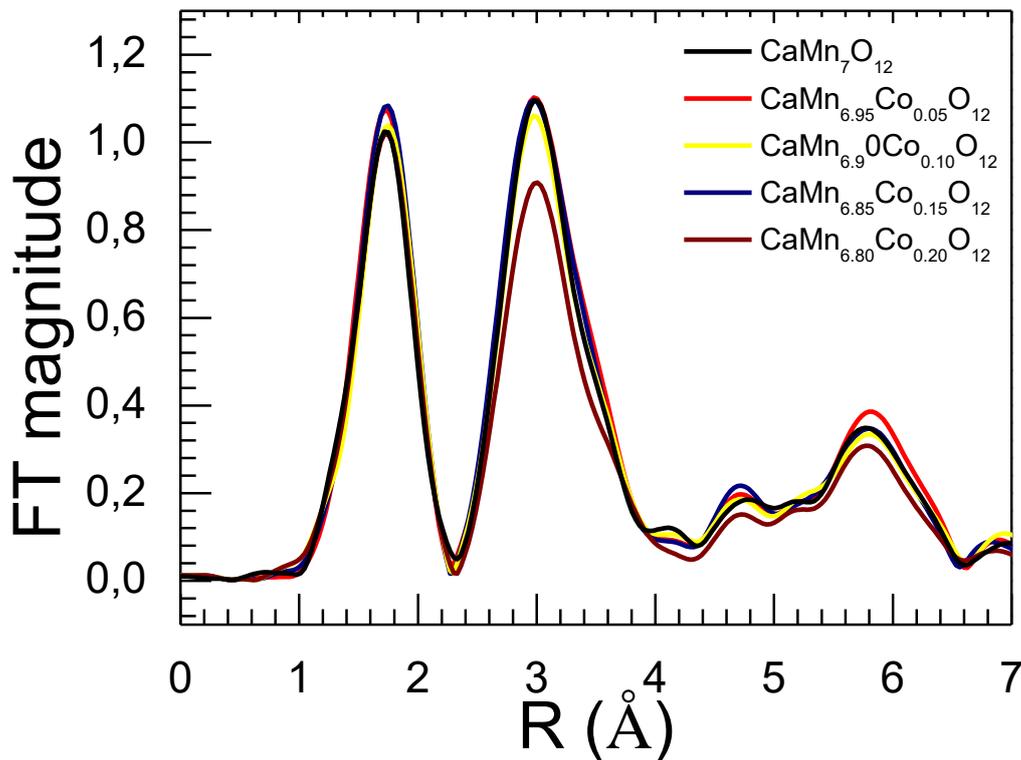


Figura 50: Transformada de Fourier do sinal de EXAFS no entorno da borda K do Mn, para as amostras de CCMO, com $x = 0,00, 0,05, 0,10, 0,15$ e $0,20$.

Usualmente, quando consideramos materiais com estrutura perovskita no qual o íon Mn apresenta estado de oxidação bem definido e ocupa um único sítio, a análise do espectro EXAFS FT ($\chi^2(k)$) no espaço R se torna simples. Isto porque, as posições que localizam os máximos dos picos observados no espaço R podem ser diretamente associadas aos comprimentos das ligações. No entanto, no caso do CMO, o íon Mn além de apresentar valência mista (Mn^{3+} e Mn^{4+}), o mesmo se encontra em três sítios distintos dentro da estrutura do CMO (A', B e B'). Como consequência, os picos observados no espaço R, na realidade, correspondem a uma convolução de picos associados a valências distintas e sítios distintos dos íons

Mn dentro da estrutura do CMO. Assim, a forma mais adequada de se interpretar como íon Co altera (ou modifica) o ambiente do íon Mn (ligações), é realizando um ajuste dos espectros baseado no modelo de duas esferas de coordenação. Assim, na Tabela VII nós mostramos os parâmetros estruturais obtidos através do fit não linear dos dois picos observados no espaço R. Nós observamos, claramente, que as ligações entre os íons Mn1, Mn2 e Mn3 (correspondente aos sítios A', B e B', respectivamente) com seus primeiros vizinhos não se modificam com a entrada de Co. Isso pode ser mais bem visualizado na Figura 51 na qual nós mostramos a dependência da ligação química dos íons Mn1, Mn2 e Mn3 com seu primeiro vizinho mais próximo.

Tabela VII: Parâmetros estruturais obtidos do ajuste não linear dos picos principais do espaço R na borda K do Mn. N: número de coordenação; $\Delta\sigma^2$: Fator de Debye-Waller; ΔE_0 energia; R: comprimento da ligação; R_{eff} : comprimento da ligação de referência; **delr**: diferença entre o R e o R_{eff} ; **erro_delr**: erro relativo à diferença **delr**.

CaMn ₇ O ₁₂ _Mn1	N	$\Delta\sigma^2/\text{Å}^2$	$\Delta E_0/\text{eV}$	delr	erro_delr/Å	$R_{eff}/\text{Å}$	R/Å
O2,1	4	0,00145	-4,1630	0,01721	0,0494575	1,91380	1,93101
O1,2	2	0,01607	-7,0230	0,0079	0,0433672	2,70170	2,70960
O2,2	2	0,01607	-7,0230	0,0079	0,0433672	2,81320	2,82110
Mn2,1	8	0,01607	-7,0230	0,0079	0,0433672	3,19030	3,19820
CaCO005_Mn1	N	$\Delta\sigma^2/\text{Å}^2$	$\Delta E_0/\text{eV}$	delr	erro_delr/Å	$R_{eff}/\text{Å}$	R/Å
O2,1	4	0,0008	-4,001	0,01854	0,0473749	1,9138	1,93234
O1,2	2	0,0169	-6,984	0,0089	0,0437668	2,7017	2,7106
O2,2	2	0,0169	-6,984	0,0089	0,0437668	2,8132	2,8221
Mn2,1	8	0,0169	-6,984	0,0089	0,0437668	3,1903	3,1992
CCMO01_Mn1	N	$\Delta\sigma^2/\text{Å}^2$	$\Delta E_0/\text{eV}$	delr	erro_delr/Å	$R_{eff}/\text{Å}$	R/Å
O2,1	4	0,00015	-2,419	0,02842	0,0406615	1,9138	1,94222
O1,2	2	0,01683	-7,006	0,00819	0,0388658	2,7017	2,70989
O2,2	2	0,01683	-7,006	0,00819	0,0388658	2,8132	2,82139
Mn2,1	8	0,01683	-7,006	0,00819	0,0388658	3,1903	3,19849
CCMO015_Mn1	N	$\Delta\sigma^2/\text{Å}^2$	$\Delta E_0/\text{eV}$	delr	erro_delr/Å	$R_{eff}/\text{Å}$	R/Å
O2,1	4	0,00052	-3,035	0,02483	0,0423745	1,9138	1,93863
O1,2	2	0,01677	-7,137	0,00581	0,0396185	2,7017	2,7075
O2,2	2	0,01677	-7,137	0,00581	0,0396185	2,8132	2,81901
Mn2,1	8	0,01677	-7,137	0,00581	0,0396185	3,1903	3,19611
CCMO02_Mn1	N	$\Delta\sigma^2/\text{Å}^2$	$\Delta E_0/\text{eV}$	delr	erro_delr/Å	$R_{eff}/\text{Å}$	R/Å

O2,1	4	0,00043	-3,81	0,01623	0,0435651	1,9138	1,93002
O1,2	2	0,01843	-6,792	0,0099	0,046467	2,7017	2,7116
O2,2	2	0,01843	-6,792	0,0099	0,046467	2,8132	2,8231
Mn2,1	8	0,01843	-6,792	0,0099	0,046467	3,1903	3,2002
CMO_Mn2	N	$\Delta\sigma^2/\text{\AA}^2$	$\Delta E_0/\text{eV}$	delr	erro_delr/\AA	Reff/\AA	R/\AA
O1,1	2	-0,00111	-8,542	-0,08832	0,0526994	1,8866	1,79828
O1,2	4	-0,00111	-8,542	-0,08832	0,0526994	2,0426	1,95428
Mn1,1	6	0,01013	-3,995	0,05025	0,0515953	3,1884	3,23865
Ca1,1	2	0,01013	-3,995	0,05025	0,0515953	3,1961	3,24635
CCMO005_Mn2	N	$\Delta\sigma^2/\text{\AA}^2$	$\Delta E_0/\text{eV}$	delr	erro_delr/\AA	Reff/\AA	R/\AA
O1,1	2	-0,00216	-8,418	-0,08757	0,0535528	1,8866	1,79903
O1,2	4	-0,00216	-8,418	-0,08757	0,0535528	2,0426	1,95503
Mn1,1	6	0,01105	-3,679	0,05494	0,0567163	3,1884	3,24334
Ca1,1	2	0,01105	-3,679	0,05494	0,0567163	3,1961	3,25104
CCMO01_Mn2	N	$\Delta\sigma^2/\text{\AA}^2$	$\Delta E_0/\text{eV}$	delr	erro_delr/\AA	Reff/\AA	R/\AA
O1,1	2	-0,00293	-7,247	-0,08103	0,0519191	1,8866	1,80557
O1,2	4	-0,00293	-7,247	-0,08103	0,0519191	2,0426	1,96157
Mn1,1	6	0,01071	-3,777	0,05238	0,0571282	3,1884	3,24078
Ca1,1	2	0,01071	-3,777	0,05238	0,0571282	3,1961	3,24848
CCMO015_Mn2	N	$\Delta\sigma^2/\text{\AA}^2$	$\Delta E_0/\text{eV}$	delr	erro_delr/\AA	Reff/\AA	R/\AA
O1,1	2	-0,00251	-7,652	-0,08277	0,0550943	1,8866	1,80383
O1,2	4	-0,00251	-7,652	-0,08277	0,0550943	2,0426	1,95983
Mn1,1	6	0,01095	-3,922	0,05061	0,059728	3,1884	3,23901
Ca1,1	2	0,01095	-3,922	0,05061	0,059728	3,1961	3,24671
CCMO02_Mn2	N	$\Delta\sigma^2/\text{\AA}^2$	$\Delta E_0/\text{eV}$	delr	erro_delr/\AA	Reff/\AA	R/\AA
O1,1	2	-0,00291	-8,385	-0,09239	0,0469851	1,8866	1,79421
O1,2	4	-0,00291	-8,385	-0,09239	0,0469851	2,0426	1,95021
Mn1,1	6	0,01236	-3,151	0,05948	0,0594145	3,1884	3,24788
Ca1,1	2	0,01236	-3,151	0,05948	0,0594145	3,1961	3,25558
CMO_Mn3	N	$\Delta\sigma^2/\text{\AA}^2$	$\Delta E_0/\text{eV}$	delr	erro_delr/\AA	Reff/\AA	R/\AA
O2,1	6	0,00496	-5,854	0,01863	0,0367418	1,9105	1,92913
Mn1,1	6	0,00951	-4,571	0,04416	0,0404318	3,1961	3,24026
Ca1,1	2	0,00951	-4,571	0,04416	0,0404318	3,173	3,21716
CCMO005_Mn3	N	$\Delta\sigma^2/\text{\AA}^2$	$\Delta E_0/\text{eV}$	delr	erro_delr/\AA	Reff/\AA	R/\AA
O2,1	6	0,00402	-5,804	0,01963	0,0368176	1,9105	1,93013
Ca1,1	2	0,01054	-4,212	0,04861	0,043376	3,173	3,22161
Mn1,1	6	0,01054	-4,212	0,04861	0,043376	3,1961	3,24471
CCMO01_Mn3	N	$\Delta\sigma^2/\text{\AA}^2$	$\Delta E_0/\text{eV}$	delr	erro_delr/\AA	Reff/\AA	R/\AA
O2,1	6	0,00333	-4,59	0,02734	0,0383724	1,9105	1,93784
Ca1,1	2	0,01024	-4,303	0,04615	0,0466753	3,173	3,21915
Mn1,1	6	0,01024	-4,303	0,04615	0,0466753	3,1961	3,24225
CCMO015_Mn3	N	$\Delta\sigma^2/\text{\AA}^2$	$\Delta E_0/\text{eV}$	delr	erro_delr/\AA	Reff/\AA	R/\AA
O2,1	6	0,00371	-5,06	0,02467	0,0404086	1,9105	1,93517
Ca1,1	2	0,01048	-4,443	0,04445	0,0481945	3,173	3,21745
Mn1,1	6	0,01048	-4,443	0,04445	0,0481945	3,1961	3,24055
CCMO02_Mn3	N	$\Delta\sigma^2/\text{\AA}^2$	$\Delta E_0/\text{eV}$	delr	erro_delr/\AA	Reff/\AA	R/\AA
O2,1	6	0,00339	-5,567	0,01664	0,033168	1,9105	1,92714
Ca1,1	2	0,0119	-3,668	0,05334	0,0463926	3,173	3,22634
Mn1,1	6	0,0119	-3,668	0,05334	0,0463926	3,1961	3,24944

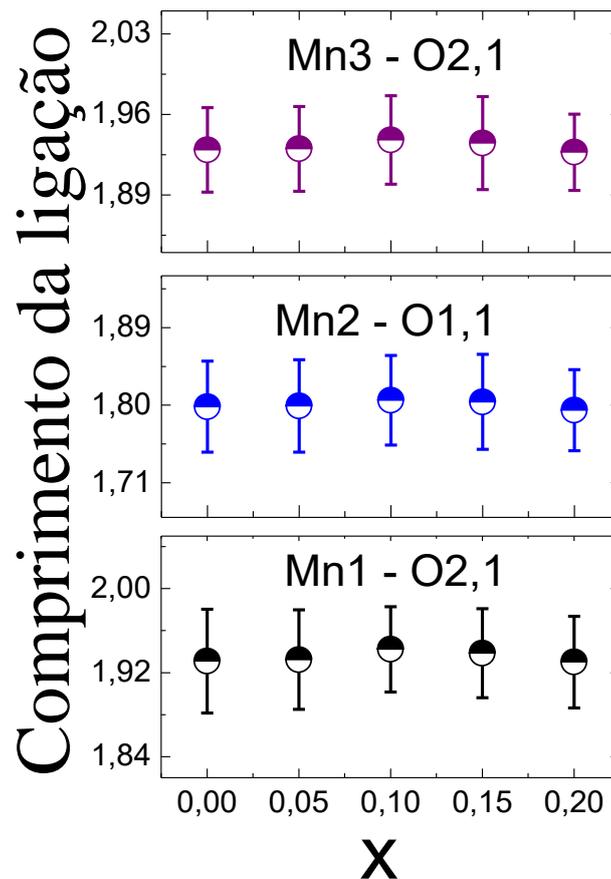


Figura 51: Comprimento da ligação dos íons Mn1, Mn2 e Mn3 com seus primeiros vizinhos em função da concentração de Co.

6.4 Caracterização magnética

Na Figura 52 é mostrada a susceptibilidade magnética em função da temperatura, medida nas configurações ZFC e FC para as amostras $\text{CaMn}_{7-x}\text{Co}_x\text{O}_{12}$, com $x = 0,00, 0,10, 0,15$ e $0,20$. Qualitativamente, o comportamento magnético das amostras dopadas é bastante similar aquele observado para a amostra de CMO pura. Aparentemente, a única diferença é observada em aproximadamente 35 K, onde nós visualizamos uma espécie de ombro na susceptibilidade magnética que emerge para concentrações $x > 0,0$. Contudo, nós não podemos chegar a quaisquer

conclusões acerca das demais transições magnéticas (T_{N1} e T_{N2}) apenas por uma análise visual dessas curvas. Neste caso, o mais apropriado é investigar o inverso da susceptibilidade em função da temperatura. Assim, na Figura 53, nós observamos, claramente, que a inserção de Co^{3+} provoca uma supressão da primeira transição magnética, que ocorre a $T_{N1} = 90$ K. O ombro, que inicialmente emerge a 90 K, para $x = 0,00$, vai desaparecendo suavemente à medida que aumentamos a concentração de cobalto até $x = 0,20$.

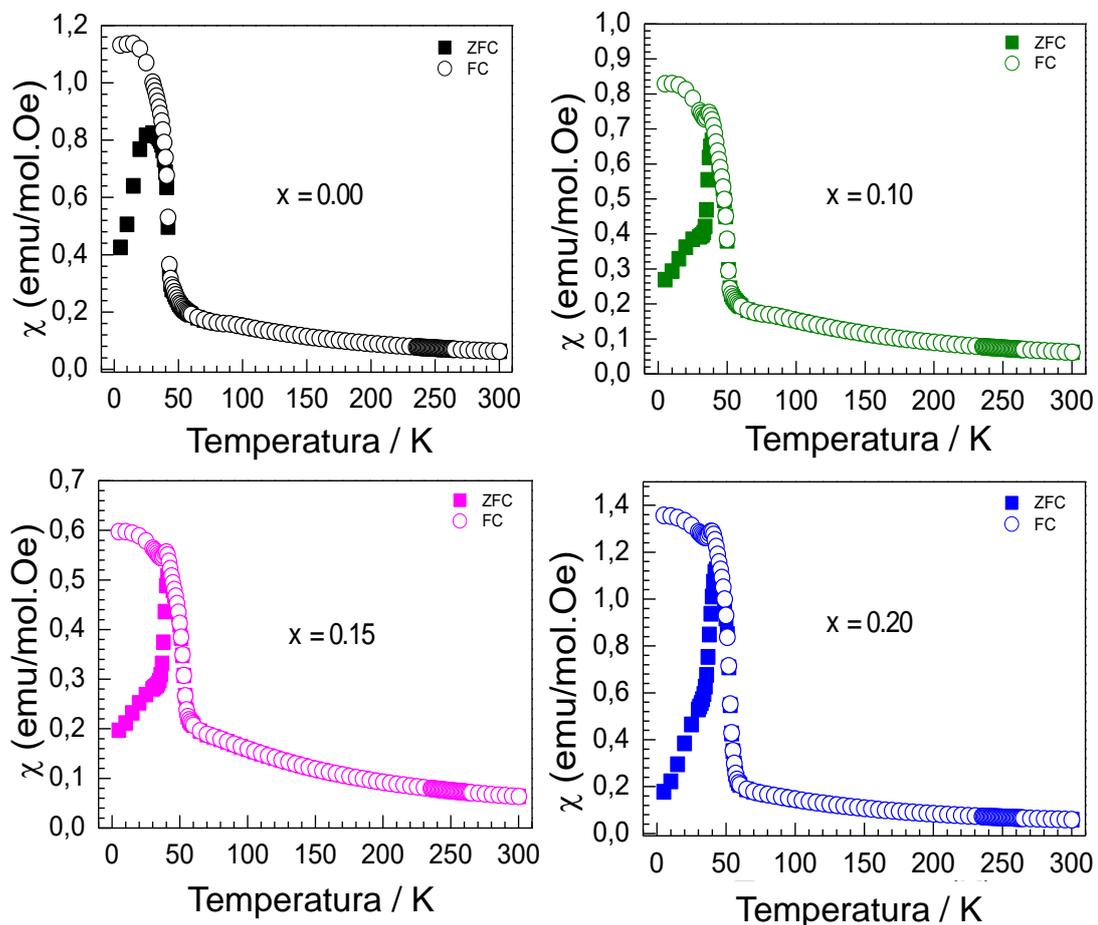


Figura 52: Dependência da susceptibilidade magnética ZFC (quadrados preenchidos) e FC (círculos abertos) com a temperatura para as amostras (a) $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$, (b) $\text{CaMn}_{6,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{12}$, (c) $\text{CaMn}_{6,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_{12}$ e (d) $\text{CaMn}_{6,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{12}$ sob um campo externo de 1000Oe.

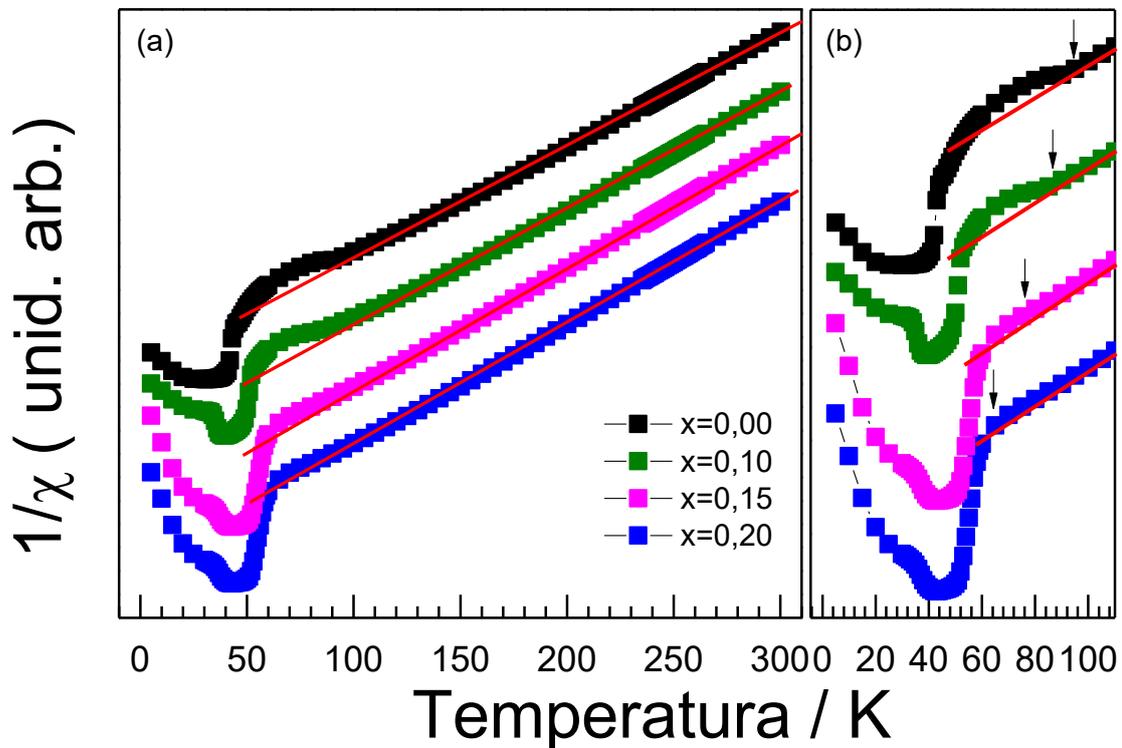


Figura 53: Dependência do inverso da susceptibilidade magnética (ZFC) com a temperatura. A linha sólida vermelha indica a faixa de temperatura na qual a lei Curie Weiss é bem ajustada.

Adicionalmente, todas as amostras (com $x = 0,00, 0,10, 0,15$ e $0,20$) revelam um comportamento paramagnético acima de T_{N1} . Portanto, nessa faixa de temperatura, a susceptibilidade magnética, das amostras dopadas, pode ser modelada pela lei de Curie-Weiss ($\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T-T_c}$, onde C é constante de Curie, T é a temperatura absoluta e T_c é a temperatura de Curie). Tal modelagem nos permite calcular diretamente a constante de Curie e, assim, estimar o momento paramagnético efetivo por íon (μ_{eff}/Mn) através da relação $\mu_{eff} = 2.83C^{\frac{1}{2}}\mu_B$ [101].

Assim, na Tabela VIII nós mostramos o momento paramagnético efetivo das amostras de CCMO dopadas. Para a amostra de CMO pura ($x = 0,00$), nós encontramos um valor para o momento paramagnético efetivo de $4,46 \mu_B$, esse valor é bastante próximo aquele observado por J. Sannigrahi *et al.* [102]. Contudo, para altas concentrações, o momento paramagnético efetivo aumenta até $5,21 \mu_B$ ($x = 0,15$) e em seguida tem seu reduzido para $4,43 \mu_B$ ($x = 0,20$).

Tabela VIII: Momento magnético efetivo calculado com base nos dados experimentais para amostras de $\text{CaMn}_{7-x}\text{Co}_x\text{O}_{12}$ (CCMO) com $0 \leq x \leq 0,2$. O parâmetro C é obtido através do ajuste das curvas utilizando o modelo Curie Weiss.

Amostra	Nº Ions mag.	C	μ_{eff} (μ_B/Mn)
x=0,00	7	122,03	4,4660307
x=0,10	7	153,95	5,0162393
x=0,15	7	166,34	5,2141887
x=0,20	7	120,09	4,4303886

A fim de verificar os efeitos que a dopagem de cobalto exerce sobre as propriedades magnéticas do CMO a T_{N2} (transição magnética que ocorre a mais baixa temperatura), na Figura 54 nós mostramos a primeira derivada do inverso da susceptibilidade em função da temperatura. Como pode ser observado na Figura 54, a transição magnética T_{N2} está presente em todas as amostras. Contudo, é observado claramente que a temperatura de transição magnética T_{N2} se desloca, para região de mais altas temperaturas, à medida que aumentamos a concentração de Co, sendo que a amostra de CCMO com $x = 0,20$ exibe transição magnética em aproximadamente 60 K.

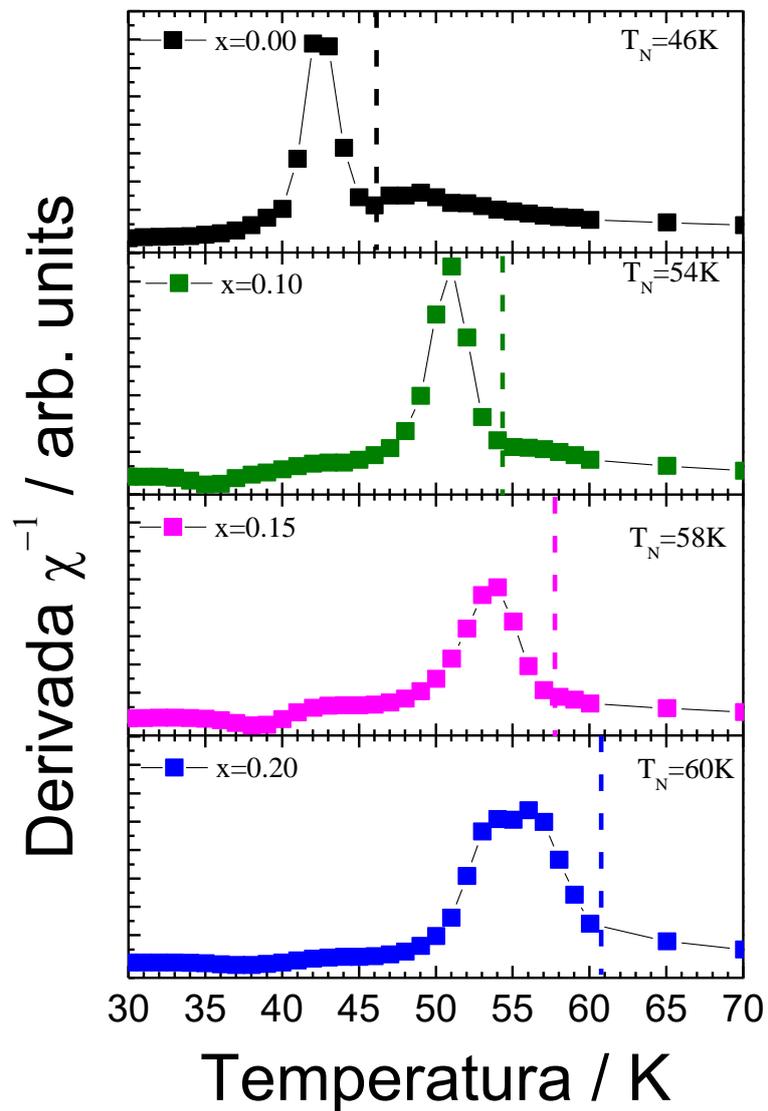


Figura 54: Dependência da primeira derivada do inverso da susceptibilidade magnética com a temperatura para diferentes concentrações de Co³⁺.

6.5 Discussão

Nossos resultados mostram que a amostra de CCMO dopada, com $x = 0,2$, tem simetria cúbica pertencente ao grupo espacial $Im\bar{3}$. A descrição da estrutura cristalina pelo grupo espacial $Im\bar{3}$ pressupõe duas suposições básicas: na primeira, a mistura dos íons Mn^{3+} e Mn^{4+} , no sítio B (nesse caso $8c$), pode ser descrita por único íon de Mn cuja valência média é $3,25+$ (assumindo que a valência dos íons de Mn que ocupam o sítio A ($6b$) é exatamente $3+$); na segunda, nós temos que as seis ligações Mn(B) – O são iguais. Assim, concluímos que na amostra de CCMO dopada, com $x = 0,20$, os íons Mn^{3+} e Mn^{4+} estão idealmente desordenados no sítio B. Efeito similar foi observado por Motin Seikh *et al.*, que investigaram os efeitos da dopagem com Fe, Al e Cr sobre as propriedades estruturais e magnéticas do CMO. Eles observaram que a substituição destes íons, no sítio B do CMO, destrói ordenamento de carga entre os íons Mn^{3+} e Mn^{4+} .

Nossa análise de XPS das amostras de CCMO dopadas revela que tanto íon Co^{2+} quanto o íon Co^{3+} estão presentes nas amostras. Infelizmente, devido ao fato dos espectros Co2p serem muito ruidosos nós não pudemos realizar a análise quantitativa para estimar a concentração destes íons nas amostras. Por outro lado, nós pudemos realizar a análise quantitativa para os espectros Mn2p das amostras dopadas, onde nós, claramente, observamos que a concentração de íons Mn^{3+} aumenta com relação a concentração de íons Mn^{4+} a medida que aumentamos a concentração de Co nas amostras de CMO. No que tange essa mudança na concentração dos íons Mn^{3+} com relação aos íons Mn^{4+} , nós podemos inferir duas coisas: primeiramente, que o íon $Co^{3+/2+}$ está entrando no sítio do íon Mn^{4+} e, como

consequência, a concentração de íons Mn^{3+} se torna maior. Como segunda hipótese, o íon $Co^{3+/2+}$ está causando a redução do íon Mn^{4+} ($Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+}$) e, como consequência, a concentração de íons Mn^{3+} aumenta. O último caso é bastante improvável uma vez que ambas as análises (XPS e EXAFS) mostram que as valências dos íons Mn^{3+} e Mn^{4+} não se alteram para a faixa de dopagem considerada. Neste caso, nós acreditamos que o íon $Co^{3+/2+}$ está entrando no sítio do Mn^{4+} .

Nós observamos que todas as amostras de CCMO dopadas apresentam momento paramagnético efetivo diferente de zero. Uma vez que todas as amostras são antiferromagnéticas, a baixas temperaturas, o momento paramagnético observado é devido a um estado de spins tipo *canted*. Este resultado é confirmado pelas medidas de histerese magnética, abaixo de 45 K, que revelam a presença de momento magnético na rede para todas as amostras. Comportamento similar foi observado por Motin Seikh *et al.*, onde eles observaram que a introdução de Fe, Al e Cr, na estrutura do CMO, no sítio B, favorece um estado antiferromagnético *canted* [93].

A Figura 44 e a Figura 53 mostram que tanto a desordem de carga (e, por sua vez, a desordem de orbital) como o desaparecimento da transição magnética T_{N1} ocorrem, ambos, para $x = 0,2$. Esta transição magnética é, seguramente, aquela associada com a hélice magnética do CMO, uma vez que a supressão da polarização elétrica e o desaparecimento da transição magnética (T_{N1}) ocorrem, simultaneamente, a esta mesma concentração de cobalto. É sabido que o ordenamento de orbital é crucial para estabilizar a estrutura magnética quiral do CMO [57]. Assim, os nossos resultados sugerem que a desordem de carga é responsável pela supressão da polarização elétrica induzida, devido à destruição da

hélice magnética, no CMO.

7 Conclusões Gerais

Neste trabalho nós investigamos as propriedades elétricas, magnéticas, estruturais e vibracionais das mangânitas quádruplas multiferróicas $AMn_3B_4O_{12}$ ($A = Ca, Sr$ e $B = Mn, Co$).

No que concerne ao estudo do composto $CaMn_7O_{12}$ puro, através do uso da técnica de espectroscopia Raman em função da temperatura, nós observamos que o espectro de fônons do CMO revela proeminentes anomalias em ambas as transições antiferromagnéticas que este composto apresenta a baixas temperaturas. Tais anomalias foram associadas ao acoplamento spin – fônon e efeitos de magnetostrição.

No que diz respeito ao estudo do sistema $Ca_{1-x}Sr_xMn_7O_{12}$ com $0 \leq x \leq 0,3$, nós investigamos os efeitos da dopagem com Sr^{2+} sobre a polarização elétrica induzida no CMO. Nós observamos que a polarização elétrica no CMO é drasticamente modificada pela dopagem com íon Sr^{2+} no sítio A. Nós sugerimos que a redução da polarização elétrica induzida no CMO é proveniente do aumento do ângulo entre os íons $Mn^{4+} - O - Mn^{3+}$ devido a dopagem com Sr^{2+} . Nós mostramos que esse efeito é possível graças ao acoplamento ferroaxial entre a hélice magnética (*magnetic chirality*) e a rotação estrutural global macroscópica no CMO, o que concorda bem com o modelo proposto, previamente, por Johnson *et al.* [77].

Nós realizamos o estudo do efeito da dopagem do íon de Co^{3+} sobre as propriedades estruturais e magnéticas do policristal $CaMn_7O_{12}$. A introdução de pequenas quantidades do cátion trivalente Co^{3+} nos sítios octaedrais do $CaMn_7O_{12}$

introduz uma desordem dos íons Mn^{3+} e Mn^{4+} conduzindo a uma supressão da transição magnética que ocorre a 90 K no CMO. Nós acreditamos que a desordem de carga no sítio B destrói a hélice magnética no CMO, como consequência a polarização elétrica induzida não é permitida na fase cúbica.

Como perspectivas futuras têm o seguinte:

Realizar medidas de difração de nêutrons nas amostras dopadas (CMO dopado com Sr^{2+} e Co^{3+}) para investigar detalhadamente os efeitos do dopante sobre o ordenamento magnético nesses materiais.

Realizar medidas magnetoelétricas nas amostras de CMO dopadas com Sr^{2+} e Co^{3+} para investigar os efeitos de tais dopantes sobre o acoplamento magnetoelétrico nesse composto.

Realizar a síntese do CMO dopado com Cd^{2+} , o qual possui um raio iônico menor que o do Ca^{2+} , para verificar se a polarização elétrica no CMO realmente aumenta quando reduzimos o raio iônico do íon que ocupa o sítio A.

Realizar a síntese e caracterização de filmes finos de CMO e estudar suas propriedades. É esperado que os filmes finos revelassem propriedades físicas diferenciadas daquelas observadas para a amostra cerâmica de CMO. Explorar esse campo se revela uma área promissora no que concerne a tecnologia de dispositivos eletrônicos nano estruturados.

Referências

1. B. B. Van Aken, J.-P. Rivera, H. Schmid, and M. Fiebig, *Nature* **449**, 702 (2007).
2. K. F. Wang, J.-M. Liu, and Z. F. Ren, *Adv. Phys.* **58**, 321 (2009).
3. L. W. Martin, S. P. Crane, Y.-H. Chu, M. B. Holcomb, M. Gajek, M. Huijben, C.-H. Yang, N. Balke, and R. Ramesh, *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 434220 (2008).
4. M. Fiebig, *J. Phys. D-APPLIED Phys.* **38**, R123 (2005).
5. S.-W. Cheong and M. Mostovoy, *Nat. Mater.* **6**, 13 (2007).
6. R. Ramesh and N. A. Spaldin, *Nat. Mater.* **6**, 21 (2007).
7. W. Eerenstein, M. Wiora, J. L. Prieto, J. F. Scott, and N. D. Mathur, *Nat. Mater.* **6**, 348 (2007).
8. D. Chiba, M. Sawicki, Y. Nishitani, Y. Nakatani, F. Matsukura, and H. Ohno, *Nature* **455**, 515 (2008).
9. N. a Spaldin and M. Fiebig, *Science* **309**, 391 (2005).
10. W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, *Nature* **442**, 759 (2006).
11. J. F. Scott, *Nat. Mater.* **6**, 256 (2007).
12. N. A. Hill, *J. Phys. Chem. B* **104**, 6694 (2000).
13. W. J. Merz, *Phys. Rev.* **95**, 690 (1954).
14. D. Khomskii, *J. Magn. Magn. Mater.* **306**, 1 (2006).
15. N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, T. Inami, K. Kakurai, Y. Murakami, K. Yoshii, S. Mori, Y. Horibe, and H. Kitô, *Nature* **436**, 1136 (2005).
16. D. Khomskii, *Physics (College. Park. Md)*. **2**, 1 (2009).
17. J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V Waghmare, N. a Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, and R. Ramesh, *Science (80-.)*. **299**, 1719 (2003).
18. T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, *Nature* **426**, 55 (2003).
19. T. Kimura, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **3**, 93 (2012).
20. H. Katsura, N. Nagaosa, and A. V. Balatsky, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 057205 (2005).

21. T. Moriya, Phys. Rev. **120**, 91 (1960).
22. I. A. Sergienko and E. Dagotto, **3**, (n.d.).
23. T. H. Arima, J. Phys. Soc. Japan **76**, (2007).
24. T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, Nature **426**, 55 (2003).
25. S. J.-M. L. Dong, Mod. Phys. Lett. B (2012).
26. T. Katsufuji, S. Mori, M. Masaki, Y. Moritomo, N. Yamamoto, and H. Takagi, Phys. Rev. B **64**, 1 (2001).
27. G. Giovannetti, S. Kumar, D. Khomskii, S. Picozzi, and J. van den Brink, Phys. Rev. Lett. **103**, 1 (2009).
28. S. Dong, R. Yu, J.-M. Liu, and E. Dagotto, Phys. Rev. Lett. **103**, 4 (2009).
29. G. Zhang, S. Dong, Z. Yan, Y. Guo, S. Yunoki, E. Dagotto, and J. Liu, 1 (2011).
30. G. Zhang, S. Dong, Z. Yan, Y. Guo, Q. Zhang, S. Yunoki, E. Dagotto, and J.-M. Liu, Phys. Rev. B **84**, 174413 (2011).
31. a Castro-Couceiro, S. Yáñez-Vilar, B. Rivas-Murias, A. Fondado, J. Mira, J. Rivas, and M. a Señarís-Rodríguez, J. Phys. Condens. Matter **18**, 3803 (2006).
32. L. Schultz, **71**, 2331 (1993).
33. A. Fondado, J. Mira, J. Rivas, M. A. Sen, and S. Ya, 2192 (2005).
34. Y. Tokura, Science **312**, 1481 (2006).
35. R. Johnson, L. Chapon, D. Khalyavin, P. Manuel, P. Radaelli, and C. Martin, Phys. Rev. Lett. **108**, 2 (2012).
36. N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guha, and S. Cheong, Nature **429**, 392 (2004).
37. G. Lawes, a. Harris, T. Kimura, N. Rogado, R. Cava, a. Aharony, O. Entin-Wohlman, T. Yildirim, M. Kenzelmann, C. Broholm, and a. Ramirez, Phys. Rev. Lett. **95**, 1 (2005).
38. F. Kadlec, V. Goian, C. Kadlec, M. Kempa, P. Vaněk, J. Taylor, S. Rols, J. Prokleška, M. Orlita, and S. Kamba, Phys. Rev. B **90**, 054307 (2014).
39. M. N. Iliev, V. G. Hadjiev, M. M. Gospodinov, R. P. Nikolova, and M. V. Abrashev, Phys. Rev. B **89**, 214302 (2014).
40. a. N. Vasil'ev and O. S. Volkova, Low Temp. Phys. **33**, 895 (2007).

41. M. Sánchez-Andújar, S. Yáñez-Vilar, N. Biskup, S. Castro-García, J. Mira, J. Rivas, and M. a. Señarís-Rodríguez, *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 1739 (2009).
42. W. Sławiński, R. Przeniosło, I. Sosnowska, M. Bieringer, I. Margiolaki, and E. Suard, *Acta Crystallogr. B.* **65**, 535 (2009).
43. R. Przeniosło, I. Sosnowska, and M. Bieringer, **186001**, (2010).
44. Z. Zeng, M. Greenblatt, and J. E. S. Iv, **198**, 185 (1999).
45. I. O. Troyanchuk, L. S. Lobanovsky, and N. V Kasper, **58**, 903 (1998).
46. R. Przeniosło, I. Sosnowska, W. Van Beek, E. Suard, and a. Hewat, *J. Alloys Compd.* **362**, 218 (2004).
47. W. Sławiński, R. Przeniosło, I. Sosnowska, and M. Bieringer, *J. Phys. Condens. Matter* **22**, 186001 (2010).
48. M. Motin Seikh, V. Caignaert, O. I. Lebedev, and B. Raveau, *Solid State Commun.* **180**, 52 (2014).
49. R. Von Dreele and A. Larson, *General Structure Analysis System (GSAS)* (2004).
50. B. H. Toby, *J. Appl. Crystallogr.* **34**, 210 (2001).
51. M. P. Pechini, 3.330.697 (1967).
52. a Castro-Couceiro, S. Yáñez-Vilar, B. Rivas-Murias, a Fondado, J. Mira, J. Rivas, and M. a Señarís-Rodríguez, *J. Phys. Condens. Matter* **18**, 3803 (2006).
53. S. Yáñez-Vilar, A. Castro-Couceiro, B. Rivas-Murias, A. Fondado, J. Mira, J. Rivas, and M. A. Señarís-Rodríguez, *Zeitschrift Für Anorg. Und Allg. Chemie* **631**, 2265 (2005).
54. S. Y. Vilar, a. Castro-Couceiro, B. Rivas-Murias, a. Fondado, J. Mira, J. Rivas, and M. a. Señarís-Rodríguez, *Zeitschrift Für Anorg. Und Allg. Chemie* **631**, 2192 (2005).
55. B. Bochu, J. Chenavas, J. C. Joubert, L. R. X. N. R. S, and M. Marezio, **93**, 88 (1974).
56. J. Sannigrahi, S. Chattopadhyay, D. Dutta, S. Giri, and S. Majumdar, *J. Physics-Condensed Matter* **25**, (2013).
57. N. J. Perks, R. D. Johnson, C. Martin, L. C. Chapon, and P. G. Radaelli, *Nat. Commun.* **3**, 1277 (2012).
58. I. A. Sergienko and E. Dagotto, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **73**, (2006).
59. G. Zhang, S. Dong, Z. Yan, Y. Guo, Q. Zhang, S. Yunoki, E. Dagotto, and J.-M. Liu, *Phys. Rev. B* **84**, 174413 (2011).
60. C. De, S. Ghara, and a. Sundaresan, *Solid State Commun.* **205**, 61 (2015).

61. a Castro-Couceiro, S. Yáñez-Vilar, B. Rivas-Murias, a Fondado, J. Mira, J. Rivas, and M. a Señarís-Rodríguez, *J. Phys. Condens. Matter* **18**, 3803 (2006).
62. X. Z. Lu, M.-H. Whangbo, S. Dong, X. G. Gong, and H. J. Xiang, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 187204 (2012).
63. R. B. Macedo Filho, A. Pedro Ayala, and C. William de Araujo Paschoal, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 192902 (2013).
64. R. X. Silva, H. Reichlova, X. Marti, D. a. B. Barbosa, M. W. Lufaso, B. S. Araujo, a. P. Ayala, and C. W. a. Paschoal, *J. Appl. Phys.* **114**, 194102 (2013).
65. J. Laverdière, S. Jandl, a. Mukhin, V. Ivanov, and M. Iliev, *Phys. Rev. B* **73**, 1 (2006).
66. M. N. Iliev, H. Guo, and a. Gupta, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 151914 (2007).
67. J. Liu, C. Toulouse, P. Rovillain, M. Cazayous, Y. Gallais, M.-A. Measson, N. Lee, S. W. Cheong, and A. Sacuto, *Phys. Rev. B* **86**, 184410 (2012).
68. A. Ishikawa, J. Nohara, and S. Sugai, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 136401 (2004).
69. P. Mandal, V. S. Bhadram, Y. Sundarayya, C. Narayana, A. Sundaresan, and C. N. R. Rao, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 137202 (2011).
70. D. L. Rousseau, R. P. Bauman, and S. P. S. Porto, *J. Raman Spectrosc.* **10**, 253 (1981).
71. M. N. Iliev, V. G. Hadjiev, M. M. Gospodinov, R. P. Nikolova, and M. V. Abrashev, *Phys. Rev. B* **89**, 214302 (2014).
72. M. N. Iliev, V. G. Hadjiev, M. M. Gospodinov, R. P. Nikolova, and M. V. Abrashev, *Phys. Rev. B* **89**, 214302 (2014).
73. R. X. Silva, H. Reichlova, X. Marti, D. a. B. Barbosa, M. W. Lufaso, B. S. Araujo, a. P. Ayala, and C. W. a. Paschoal, *J. Appl. Phys.* **114**, 194102 (2013).
74. M. Balkanski, R. F. Wallis, and E. Haro, *Phys. Rev. B* **28**, 1928 (1983).
75. H.-M. Eiter, P. Jaschke, R. Hackl, a. Bauer, M. Gangl, and C. Pfleiderer, *16* (2014).
76. V. Srinu Bhadram, B. Rajeswaran, a. Sundaresan, and C. Narayana, *EPL (Europhysics Lett.)* **101**, 17008 (2013).
77. N. J. Perks, R. D. Johnson, C. Martin, L. C. Chapon, and P. G. Radaelli, *Nat. Commun.* **3**, 1277 (2012).
78. M. Mostovoy, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 1 (2006).
79. Y. Yamasaki, S. Miyasaka, Y. Kaneko, J.-P. He, T. Arima, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 1 (2006).
80. Y. Yamasaki, S. Miyasaka, Y. Kaneko, J. P. He, T. Arima, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **96**, (2006).

81. G. Lawes, A. B. Harris, T. Kimura, N. Rogado, R. J. Cava, A. Aharony, O. Entin-Wohlman, T. Yildirim, M. Kenzelmann, C. Broholm, and A. P. Ramirez, *Phys. Rev. Lett.* **95**, (2005).
82. K. Taniguchi, N. Abe, T. Takenobu, Y. Iwasa, and T. Arima, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 097203 (2006).
83. Y. Yamasaki, H. Sagayama, T. Goto, M. Matsuura, K. Hirota, T. Arima, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **98**, (2007).
84. X. Z. Lu, M. Whangbo, S. Dong, X. G. Gong, and H. J. Xiang, **187204**, 1 (2012).
85. X. Wang, Y. Chai, L. Zhou, H. Cao, C. Cruz, J. Yang, J. Dai, Y. Yin, Z. Yuan, S. Zhang, R. Yu, M. Azuma, Y. Shimakawa, H. Zhang, S. Dong, Y. Sun, C. Jin, and Y. Long, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 087601 (2015).
86. Y. Fang, S.-M. Yan, W. Qiao, W. Wang, D.-H. Wang, and Y.-W. Du, *Chinese Phys. B* **23**, 117501 (2014).
87. J. Saha, G. Sharma, and S. Patnaik, *J. Magn. Magn. Mater.* **360**, 34 (2014).
88. J. T. Zhang, X. M. Lu, J. Zhou, H. Sun, F. Z. Huang, and J. S. Zhu, *Phys. Rev. B* **87**, 075127 (2013).
89. G. Q. Zhang, S. J. Luo, S. Dong, Y. J. Gao, K. F. Wang, and J.-M. Liu, *J. Appl. Phys.* **109**, 07D901 (2011).
90. M. Kenzelmann, A. B. Harris, S. Jonas, C. Broholm, J. Schefer, S. B. Kim, C. L. Zhang, S. W. Cheong, O. P. Vajk, and J. W. Lynn, *Phys. Rev. Lett.* **95**, (2005).
91. S. Park, Y. J. Choi, C. L. Zhang, and S. W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **98**, (2007).
92. S. Ishiwata, Y. Taguchi, Y. Tokunaga, H. Murakawa, Y. Onose, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **79**, (2009).
93. M. Motin Seikh, V. Caignaert, O. I. Lebedev, and B. Raveau, *Solid State Commun.* **180**, 52 (2014).
94. D. H. Prasad, S. Y. Park, E. O. Oh, H. Ji, H. R. Kim, K. J. Yoon, J. W. Son, and J. H. Lee, *Appl. Catal. A Gen.* **447-448**, 100 (2012).
95. N. Gunasekaran, N. Bakshi, C. B. Alcock, and J. J. Carberry, *Solid State Ionics* **83**, 145 (1996).
96. J. Zhang, D. Tan, Q. Meng, X. Weng, and Z. Wu, *Appl. Catal. B Environ.* **172-173**, 18 (2015).
97. (n.d.).
98. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (1992).

99. A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, C. J. Powell, and S. . Gaarenstroom, *NIST Standard Reference Database 20 Version 4.1* (2012).
100. M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, and R. S. C. Smart, *Appl. Surf. Sci.* **257**, 2717 (2011).
101. M. Properties, P. Mno, J. Yang, and Y. P. Lee, **51**, 1560 (2007).
102. J. Sannigrahi, S. Chattopadhyay, D. Dutta, and S. Giri, (n.d.).

APÊNDICE – Publicações científicas

APPLIED PHYSICS LETTERS 105, 222902 (2014)



Spin-phonon and magnetostriction phenomena in $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ helimagnet probed by Raman spectroscopy

A. Nonato,^{1,2,3} B. S. Araujo,⁴ A. P. Ayala,⁴ A. P. Maciel,⁵ S. Yanez-Vilar,^{3,6}
M. Sanchez-Andujar,³ M. A. Senaris-Rodriguez,³ and C. W. A. Paschoal¹

¹*Departamento de Física, Universidade Federal do Maranhão, Campus do Bacanga, 65085-580 São Luis, MA, Brazil*

²*Curso Ciências Naturais, Universidade Federal do Maranhão, Campus Universitário de Grajaú, 65940-000 Grajaú, MA, Brazil*

³*Departamento de Química Fundamental, Universidad de A Coruña, 15071 A Coruña, Spain*

⁴*Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, P.O. Box 6030, 60455-970 Fortaleza, CE, Brazil*

⁵*Departamento de Química, Universidade Federal do Maranhão, Campus do Bacanga, 65085-580 São Luis, MA, Brazil*

⁶*Departamento de Física Aplicada, Universidade de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, Spain*

(Received 30 September 2014; accepted 7 November 2014; published online 1 December 2014)

In this letter, we investigated the temperature-dependent Raman spectra of $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ helimagnet from room temperature down to 10 K. The temperature dependence of the Raman mode parameters shows remarkable anomalies for both antiferromagnetic and incommensurate transitions that this compound undergoes at low temperatures. The anomalies observed at the magnetic ordering transition indicate a spin-phonon coupling at higher-temperature magnetic transition in this material, while a magnetostriction effect at the lower-temperature magnetic transition. © 2014 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4902234>]