



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

ADRIANO CORREA

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, VIBRACIONAIS E ELÉTRICAS DAS MANGANTAS
ORTORRÔMBICA EuMnO_3 e HEXAGONAL ErMnO_3

São Luís

2024

ADRIANO CORREA

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, VIBRACIONAIS E ELÉTRICAS DAS MANGANTAS
ORTORRÔMBICA EuMnO_3 e HEXAGONAL ErMnO_3

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Clenilton Costa dos Santos

Coorientador: Prof. Dr. Diego Augusto Batista Barbosa

São Luís

2024

ADRIANO CORREA

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, VIBRACIONAIS E ELÉTRICAS DAS MANGANTAS
PURAS ORTORRÔMBICA EuMnO_3 e HEXAGONAL ErMnO_3

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

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Clenilton Costa dos Santos (Orientador)

Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Diego Augusto Batista Barbosa (Coorientador)

Universidade Federal do Maranhão / Departamento de Física

Prof. Dr. João Victor Barbosa Moura (Interno)

Universidade Federal do Maranhão / Departamento de Física

Prof. Dr. João Elias Figueiredo Soares Rodrigues (Externo)

CELLS ALBA Synchrotron Light Source

Prof. Dr. Cleânio da Luz Lima (Externo)

Universidade Federal do Piauí / Departamento de Física

DEDICATÓRIA

Ao meu Senhor, o Deus Forte, o Príncipe da Paz;

À minha Mãe, Maria Vitória Correa;

Ao meu irmão;

À minha família e amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado esta oportunidade, por estar presente em cada momento da minha vida e por ter me dado forças para chegar até aqui.

Ao professor Dr. Clenilton Costa dos Santos pela orientação, compreensão, disposição, apoio e por sempre está disponível a me ajudar e acreditar em meu potencial

Ao professor Dr. Diego Augusto Batista Barbosa, ao professor Dr. Alan Silva de Menezes, ao professor Dr. Manoel Castro Júnior, À professora Dr^a. Luciana Magalhães Rabelo Alencar e aos meus amigos Antônio Martins, Joel Felix, Josias Santos e Jhefson pela contribuição na minha formação acadêmica e pela ajuda no decorrer do trabalho.

Ao grupo Centro de Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) em colaboração com o professor Surender Kamar Shamar.

Agradeço aos integrantes do Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Impedância - LEVI, amigos da pós-graduação e graduação em Física da UFMA, pelo devido apoio e convívio. Agradeço a PPGF - UFMA pela boa administração e apoio necessário e em especial, Lucimary, secretária da PPGF, pela paciência, disponibilidade e ajuda prestada.

Agradeço a Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão - FAPEMA pelo apoio financeiro e a UFMA pelo espaço, infraestrutura, além de boa administração.

Agradeço a minha mãe Maria Vitória Correa, a minha avô Sabina do Espírito Santo Correa, ao meu irmão Adenilton Lino Correa Teixeira e a todos os familiares e amigos por terem me dado o devido apoio e incentivo.

Agradeço a todos, que mesmo de maneira indireta, tenham contribuído de alguma forma para a finalização desta caminhada.

“Não temas, porque eu sou contigo; não te assombres, porque eu sou teu Deus;
eu te fortaleço, e te ajudo, e te sustento com a destra da minha justiça”.

Isaías 41:10

RESUMO

Investigamos as propriedades estruturais, magnéticas e vibracionais da manganita ortorrômbica EuMnO_3 e as propriedades dielétricas da manganita hexagonal ErMnO_3 usando as técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Magnetometria, Espectroscopia Raman e Dielétrica. Os dados estruturais e vibracionais obtidos respectivamente via difração de raios X e Raman são consistentes com as simetrias ortorrômbica de grupo espacial Pnma (D_{2h}^{16} -62) e hexagonal de grupo espacial $\text{P6}_3\text{cm}$ (C_{6v}^3 -185) para as manganitas EuMnO_3 e ErMnO_3 , respectivamente. Os dados de difração de raios X em função da temperatura para ambas as manganitas, mostram que ocorrem desvios nos comportamentos monotônicos tanto dos parâmetros de rede quanto das distâncias interatômicas, permitindo-nos analisar com mais detalhes a causa das fortes renormalizações das frequências dos fônons e evidências de transições isoestruturais. Além disso, os resultados de DRX para a manganita EuMnO_3 dão indícios de ordenamento orbital da rede associadas a distorção Jahn-Teller e observamos também, a partir dos dados estruturais, comportamentos consistentes com os ordenamentos magnéticos dos spins do Mn no plano ac , por outro lado a literatura reporta dificuldade na obtenção da orientação dos spins para o EuMnO_3 . Em relação a manganita ErMnO_3 , observamos indícios da participação das redes de spins do Mn^{3+} (sítio 6c) e Er^{3+} (sítio 4b) ao contrário do que é reportado para as manganitas hexagonais ReMnO_3 ($\text{Re} = \text{Y, Dy, Ho, Tm, Yb e Lu}$) que indicam somente a participação da rede de spins do Mn^{3+} (sítio 6c) para a simetria magnética. Além disso, observamos indícios da ocorrência de transições isoestruturais envolvendo a rede de spins do Er^{3+} ocorrendo da configuração Γ_2^{Er} para a Γ_4^{Er} . Os dados das medidas dielétricas para a manganita ErMnO_3 policristalina nos permitiram investigar com mais detalhes as contribuições dos grãos e contornos de grão para a condutividade elétrica, visto que os dados existentes na literatura se concentram em amostras monocristalinas. Ademais, as medidas dielétricas mostraram anomalias na constante dielétrica nas proximidades da região magnéticas, anomalias estas que junto com resultados de magnetometria sugerem a existência de acoplamento magnetoelétrico para o ErMnO_3 . Por fim, mostramos evidências de um acoplamento entre parâmetros de ordem múltipla e sua interação com o efeito magnetoelétrico na manganita h- ErMnO_3 . Uma resposta de alta magnetostrição é evidenciada através do modelo de Einstein-Grüneisen.

Palavras-chaves: Fônons, Manganitas, Renormalização e Acoplamento *spin*-fônon.

ABSTRACT

We investigated the structural, magnetic and vibrational properties of orthorhombic EuMnO_3 and hexagonal ErMnO_3 manganites using X-Ray Diffraction (XRD), Magnetometry, Raman spectroscopy and Dielectric spectroscopy. The structural and vibrational data obtained respectively via X-ray and Raman diffraction are consistent with the Pnma space group orthorhombic symmetries (D_{2h}^{16} -62) and the $\text{P6}_3\text{cm}$ space group hexagonal symmetries (C_{6v}^3 -185)) for the EuMnO_3 and ErMnO_3 manganites, respectively. X-ray diffraction data as a function of temperature for both manganites show that there are deviations in the monatomic behavior of both lattice parameters and interatomic distances, unprecedented information for both manganites, since structural data as a function of temperature are scarce for these manganites, which allowed us to analyze in more detail the cause of the strong renormalizations of phonon frequencies and evidence of isostructural transitions. In addition, our XRD results for the EuMnO_3 manganite give indications of the orbital ordering of the lattice associated with the Jahn-Teller distortion and we also observed, from the structural data, behaviors consistent with the magnetic ordering of the Mn spins in the ac plane, a result that is very interesting since the literature reports difficulty in obtaining the orientation of the spins for EuMnO_3 . Regarding the ErMnO_3 manganite, we observed evidence of the participation of the Mn^{3+} (site 6c) and Er^{3+} (site 4b) spin networks, contrary to what is reported for the hexagonal manganites ReMnO_3 ($\text{Re} = \text{Y, Dy, Ho, Tm, Yb and Lu}$) that indicate only the participation of the spin network of Mn^{3+} (site 6c) for the magnetic symmetry. In addition, we observed evidence of the occurrence of isostructural transitions involving the Er^{3+} spin network occurring from the Γ_2^{Er} configuration to the Γ_4^{Er} . The dielectric measurements data for the polycrystalline ErMnO_3 manganite allowed us to investigate in more detail the contributions of grains and grain boundaries to the electrical conductivity, important results since the few existing results in the literature are concentrated in monocrystalline samples. In addition, the dielectric measurements showed anomalies in the dielectric constant in the vicinity of the magnetic region, these anomalies, together with magnetometry results, suggest the existence of magnetoelectric coupling for ErMnO_3 . Finally, we show evidence of a coupling between multi-order parameters and their interaction with the magnetoelectric effect in $h\text{-ErMnO}_3$. A high magnetostriction response is evidenced by the Einstein-Grüneisen model.

Keywords: Phonons, Manganites, Renormalization, Spin-phonon coupling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura da perovskita cúbica SrTiO_3 , mostrando os octaedros TiO_6 com o cátion Ti^{4+} ocupando o centro do octaedro.	19
Figura 2: Esquema das posições atômicas no poliedro MnO_5	21
Figura 3: Estrutura cristalina da manganita hexagonal h-LuMnO_3 . As cores verde, preto e vermelho, representam respectivamente os átomos de Lutécio (Lu), Manganês (Mn) e Oxigênio (O).	23
Figura 4: Redes triangulares de <i>spins</i> do Mn^{3+} nas estruturas hexagonais, vistos ao longo do eixo- z . As duas camadas subsequentes dos <i>spins</i> Mn^{3+} na célula unitária são distinguidas pelas cores azul e vermelha. A célula magnética da unidade é mostrada (origem em x) e as setas pretas indicam a ordem de rotação dos <i>spins</i> do Mn^{3+} nos modelos $\alpha(a)$ e $\beta(b)$. O ângulo Φ determina diferentes simetrias magnéticas conforme descritas nas referências [37,48].	25
Figura 5: Possíveis representações irredutíveis magnéticas para a manganita hexagonal ErMnO_3 , onde são apresentados os sítios de simetria para os íons Er (2a e 4b) [29,37,48].	25
Figura 6: Estrutura cristalina da manganita o- LaMnO_3 . As cores verde, roxo e vermelho, representam respectivamente os átomos de Lantânio (La), Manganês (Mn) e Oxigênio (O).	26
Figura 7: Setes arranjos magnéticos observados nas manganitas, onde as letras A, B, C, D, E, F, e G representam as configurações de <i>spins</i>	27
Figura 8: Ordem colinear dos <i>spins</i> do no plano bc observado para a manganita TbMnO_3	28
Figura 9: Esquema de tratamento térmico realizado durante as sínteses das manganitas h- ErMnO_3 e o- EuMnO_3	31
Figura 10: Diagrama de síntese por reação de estado sólido.	31
Figura 11: Evolução do difratograma do h- ErMnO_3 com o aumento da temperatura de calcinação.	32
Figura 12: Evolução do difratograma do o- EuMnO_3 com o aumento da temperatura de calcinação.	32
Figura 13: Difrátômetros Bruker modelos (a) D8 Advance e (b) D8 Discover.	34
Figura 14: Analisador de respostas em frequência (FRA), modelo 1260, acoplado a uma interface dielétrica, modelo 1296 (para ampliação na sua janela espectral), ambos da marca Solartron.	34
Figura 15: Sistema de Medição de Propriedades Físicas (PPMS) modelo DynaCool da Quantum Design equipado com uma bobina supercondutora que produz campos magnéticos de até ± 90 kOe.	35

Figura 16: (a) Espectrômetro Raman T64000 da marca Horiba/Jobin Yvon. (b) Criostato de ciclo fechado de Hélio, modelo M-22 da CTI-Cryogenics. (c) Compartimento da amostra com a amostra	36
Figura 17: Padrão de difração da estrutura da manganita h-ErMnO ₃	38
Figura 18: Célula unitária h-ErMnO ₃ a 300 K mostrando os poliedros MnO ₅ e os íons Er ³⁺ em diferentes sítios (à esquerda) e os poliedros de coordenação na estrutura identificando os diferentes tipos de oxigênio coordenados aos íons centrais (à direita).....	39
Figura 19: Difratoograma em função da temperatura da manganita h-ErMnO ₃ nas rampas de resfriamento (300 K→14 K)((a) e (b)) quanto na rampa de aquecimento (14 K→300 K) ((c) e (d)) em intervalos de 10 em 10 K até 100 K e abaixo de 100 K em intervalos de 5 em 5 K.	40
Figura 20: Planos cristalográficos para a manganita h-ErMnO ₃ correspondentes aos índices de Miller (110) (a), (111) (b), (004) (c), (112) (d) e (300) (e).	41
Figura 21: Refinamentos da manganita h-ErMnO ₃ nas temperaturas 300 K (a) e 14 K (c) na rampa de subida de temperatura além dos difratogramas em 300 K (b) e 14 K (d) na rampa de descida de temperatura.....	42
Figura 22: Evolução dos parâmetros de rede <i>a</i> (Å) (e)-(f), <i>c</i> (Å) (c)-(d) e do volume da célula unitária <i>V</i> (Å ³) (a)-(b) para a manganita h-ErMnO ₃ com a temperatura no intervalo 15 K < <i>T</i> < 300 K, nas rampas de aquecimento e resfriamento. A região azul representa o ordenamento AFM-A (<i>T</i> < 80 K) e a região clara representa o ordenamento PM.....	43
Figura 23: Evolução das distâncias interatômicas Mn-O com a temperatura para a manganita h-ErMnO ₃ com a temperatura no intervalo 14 K < <i>T</i> < 300 K, nas rampas de aquecimento [(e)-(h)] e resfriamento [(a)-(d)]. A região azul representa o ordenamento AFM-A (<i>T</i> < 80 K) e a região clara representa o ordenamento PM.	43
Figura 24: Evolução das distâncias interatômicas Er-O (sítio 4b do Er) com a temperatura para a manganita h-ErMnO ₃ no intervalo 15 K < <i>T</i> < 300 K, nas rampas de aquecimento [(d)-(f)] e resfriamento [(a)-(c)]. A região azul representa o ordenamento AFM-A (<i>T</i> < 80 K) e a região clara representa o ordenamento PM.	44
Figura 25: Evolução das distâncias interatômicas Er-O (sítio 2a do Er) com a temperatura para a manganita h-ErMnO ₃ no intervalo 15 K < <i>T</i> < 300 K, nas rampas de aquecimento[(d)-(f)] e resfriamento[(a)-(c)]. A região azul representa o ordenamento AFM-A (<i>T</i> < 80 K) e a região clara representa o ordenamento PM.	44
Figura 26: Evolução das distorções dodecaedrais [Er(4b)O ₇] e bipiramidal tetragonal (MnO ₅) com a temperatura para a manganita h-ErMnO ₃ no intervalo 15 K < <i>T</i> < 300 K, nas rampas de	

aquecimento [(c)-(d)] e resfriamento [(a)-(b)]. A região azul representa o ordenamento AFM-A ($T < 80$ K) e a região clara representa o ordenamento PM.	45
Figura 27: Comportamento dos parâmetros de rede a (Å) (a), c (Å) (b) e volume da célula unitária V (Å ³) (c) em função da temperatura na faixa de $15 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$, para o h-ErMnO_3 : deformação calculada correspondente a cada um dos parâmetros cristalográficos (d-f). O detalhe na parte (e) mostra a correlação quadrática entre a deformação no eixo c e o momento magnético ao quadrado. A região azul representa o ordenamento AFM-A ($T < 80$ K) e a região clara representa o ordenamento PM.	47
Figura 28: Curvas de Nyquist ($Z'(\omega) \times Z''(\omega)$) com ajuste de Cole-cole utilizando o modelo de <i>Brick Layer</i> para o h-ErMnO_3	50
Figura 29: Planos complexos de impedância da manganita h-ErMnO_3	52
Figura 30: Dependências das partes reais (a) e imaginária (b) da impedância ($\text{Log}(Z') \times \text{Log}(f(\text{Hz}))$), com a frequência, no intervalo de 1 Hz a $7 \times 10^4 \text{ Hz}$ para os intervalos de temperatura $200 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ para o h-ErMnO_3	53
Figura 31: Dependência da parte real do Módulo Elétrico com a frequência ($\text{Log}(M') \times \text{Log}(f(\text{Hz}))$), no intervalo de 1 Hz a $7 \times 10^4 \text{ Hz}$ para cada temperatura no intervalo entre $200 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ para o h-ErMnO_3	54
Figura 32: Dependência da parte real da constante dielétrica (a) e perda dielétrica (b) da com a frequência ($\text{Log}(\epsilon') \times \text{Log}(f(\text{Hz}))$) e ($\text{Log}(\epsilon'') \times \text{Log}(f(\text{Hz}))$) respectivamente no intervalo de 1 Hz a $7 \times 10^4 \text{ Hz}$ para cada temperatura no intervalo entre $50 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ para o h-ErMnO_3	55
Figura 33: Dependência com a temperatura da constante dielétrica no intervalo de 10 Hz a $7 \times 10^4 \text{ Hz}$ para cada temperatura no intervalo entre $50 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ para o h-ErMnO_3 . A região azul representa o ordenamento AFM-A ($T < 80$ K) e a região clara representa o ordenamento PM.	55
Figura 34: Curvas de Susceptibilidade Magnética ZFC do ErMnO_3 nos campos 100 Oe . A região azul representa o ordenamento AFM-A ($T < 80$ K) e a região clara representa o ordenamento PM.	57
Figura 35: Dependência da magnetização com a temperatura para a manganita h-ErMnO_3 . O detalhe mostra a temperatura em que ocorre a separação entre as curvas ZFC e FC, que caracteriza a transição magnética. A região azul representa o ordenamento AFM-A ($T < 80$ K) e a região clara representa o ordenamento PM.	57
Figura 36: Curvas de histerese da manganita h-ErMnO_3 , medidas em 10 K (a) e 65 K (b).	59
Figura 37: Espectro Raman em temperatura ambiente da manganita h-ErMnO_3	60

Figura 38: Espectros Raman no intervalo de temperatura entre 10 K e 220 K da manganita h-ErMnO ₃	62
Figura 39: Número de onda versus temperatura para o modo A ₁ (686 cm ⁻¹): alongamento simétrico do Mn contra O (a), modo A ₁ (464 cm ⁻¹): alongamento simétrico do Mn contra O (b), modo de rede E ₂ (298 cm ⁻¹): deslocamento anti-simétrico do Mn contra O (c), e também os modos de rede E ₂ (232 cm ⁻¹) (d), o modo A ₁ (138 cm ⁻¹): Er no plano ab (e) e o modo A ₁ (118 cm ⁻¹): Er na direção c (f) para o h-ErMnO ₃ . A linha sólida vertical a 80 K representa a temperatura de transição PM-AFM (T _N). As linhas tracejadas pretas são o ajuste matemático baseado no modelo de Balkanski, e as linhas sólidas azuis são o ajuste quadrático para os modos que acoplam os parâmetros de ordem antiferromagnética e ferroelétrica. A escala linear é usada em (d) para enfatizar a diferença entre o modelo de Balkanski e a correlação quadrática (linha azul contínua) entre o número de onda e a temperatura. A região azul representa o ordenamento AFM-A (T < 80 K) e a região clara representa o ordenamento PM.	63
Figura 40: Dependência das diferenças de posição quadrada do modo A ₁ (686 cm ⁻¹), modo E ₂ (298 cm ⁻¹), modo E ₂ (232 cm ⁻¹) e modo A ₁ (118 cm ⁻¹) com o quadrado de magnetização (a -d) e o quadrado de deformação (e-h), respectivamente, para a manganita h-ErMnO ₃ . As linhas pretas tracejadas verticais indicam T _N (80 K) e T _{ME} (50 K). As linhas azuis sólidas são os ajustes quadráticos. O modo E ₂ também é ativo IR: o modo 298 cm ⁻¹ é atribuído ao deslocamento antissimétrico do O ₄ no plano <i>ab</i> e o O ₂ e O ₁ em posições apicais contra Mn, enquanto o modo 232 cm ⁻¹ é atribuído ao deslocamento antissimétrico de O ₃ e O ₄ contra Mn no plano <i>ab</i>	67
Figura 41: Dependência da largura de linha dos modos A ₁ (686 cm ⁻¹), E ₂ (298 cm ⁻¹), E ₂ (232 cm ⁻¹) e modo A ₁ (118 cm ⁻¹) na magnetização quadrado (a) – (d) e o quadrado de deformação (e) – (h), respectivamente, para a manganita h-ErMnO ₃ . As linhas pretas tracejadas verticais indicam as temperaturas de Néel (T _N = 80 K) e do sinal magnetoelétrico TME (50 K). As linhas azuis sólidas são os ajustes quadráticos.	70
Figura 42: A dependência da largura de linha do fônon relacionada aos parâmetros de ordem com a temperatura para o h-ErMnO ₃ . A linha azul sólida representa um ajuste polinomial de 4ª ordem: CQ ⁰ +AQ ² +BQ ⁴ . As grandezas dos coeficientes no ajuste de cada modo são: Q ⁰ =10 ⁰ , A=10 ⁻³ e B=10 ⁻⁹ para o modo 298 cm ⁻¹ , e Q ⁰ =10 ¹ , A=10 ⁻³ e B=10 ⁻⁷ para o modo 232 cm ⁻¹ . Esta boa correlação sugere o modo infravermelho ativo 232 cm ⁻¹ como um caminho potencial para explorar e projetar o efeito piezomagnetoelétrico na manganita h-ErMnO ₃	71
Figura 43: Padrão de difração da estrutura da manganita o-EuMnO ₃	73
Figura 44: Células unitárias da manganita o-EuMnO ₃ (Pnma) obtida através do refinamento.	74

Figura 45: Difratomogramas em função da temperatura da manganita o-EuMnO ₃ nos intervalos de temperatura 15 K < T < 300 K em intervalos de 10 em 10 K até 100 K e abaixo de 100 K em intervalos de 5 em 5 K.	75
Figura 46: Planos cristalográficos da manganita o-EuMnO ₃ correspondentes aos índices de Miller (a) (0 2 1) e (b) (1 1 1).	76
Figura 47: Refinamentos dos difratogramas da manganita o-EuMnO ₃ nas temperaturas 300 K (a) e 14 K (b) na rampa de descida de temperatura.	76
Figura 48: Evolução dos parâmetros de rede a (Å), b (Å), c (Å) e do volume da célula unitária V (Å ³) com a temperatura para a manganita o-EuMnO ₃ , onde temos as regiões ordenamento PM (T > 51K), ordenamento AFM-SIN (43 K < T < 51 K), e as regiões de ordenamento AFM-A (T < 43 K). A linha azul representa o ajuste de Einstein-Grüneisen para materiais não magnéticos e funciona como base de comparação para extrair a deformação relacionada aos parâmetros de rede a (Å), c (Å) e do volume da célula unitária V (Å ³).	77
Figura 49: Evolução dos ângulos de <i>tilting</i> octaedral O-Mn-O(a) ao longo da direção c e das distorções no octaedro MnO ₆ com a temperatura para a manganita o-EuMnO ₃ , onde temos as regiões que apresentam ordenamento PM (T > 51K)(cor azul), ordenamento AFM-SIN (43 K < T < 51 K) (cor cinza), e as regiões de ordenamento AFM-A (T < 43 K).	79
Figura 50: Evolução das distâncias interatômicas Mn-O com a temperatura para a manganita o-EuMnO ₃ , onde temos as regiões ordenamento PM (T > 51K), ordenamento AFM-SIN (43 K < T < 51 K), e as regiões de ordenamento AFM-A (T < 43 K).	80
Figura 51: Curvas de Susceptibilidade Magnética ZFC da manganita o-EuMnO ₃ sob campo magnético de 100 Oe.	81
Figura 52: Dependência do momento magnético com a temperatura no intervalo 10 K < T < 400 K para a manganita o-EuMnO ₃ sob campo magnético de 100 (Oe).	82
Figura 53: Curvas de histerese (M×H) da manganita o-EuMnO ₃ , medidas em 10 K (a), 50 K (b) e 300 K (c).	83
Figura 54: Espectro Raman em temperatura ambiente da manganita o-EuMnO ₃	84
Figura 55: Espectro Raman da manganita o-EuMnO ₃ no intervalo de temperatura entre 10 K e 190 K. (a) Região expandida em torno do modo em 140 cm ⁻¹ e (b) espectro completo.	85
Figura 56: Dependência do número de onda B _{1g} (1) (a), A _g (1) (b), B _{2g} (3) (c), A _g (4) (d) e B _{2g} (e) no intervalo de temperatura 10 K < T < 200 K para o o-EuMnO ₃ . As regiões azuis representam o ordenamento AFM-A (T < 43 K), as regiões cinzas representam o ordenamento AFM-SIN (43 K < T < 51 K) e as regiões claras representam de ordenamento PM. As linhas tracejadas vermelhas são os ajustes matemáticos baseado no modelo de Balkanski, e as linhas	

sólidas azuis são o ajuste quadrático para os modos $B_{2g}(1)$ e $B_3(g)$ que acoplam com a distorção octaedral.	86
--	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Posições atômicas cristalográficas de cada átomo numa perovskita com estrutura cúbica ideal.....	19
Tabela 2: Parâmetros de rede e fatores de qualidade do refinamento para o h-ErMnO ₃ em comparação com os valores reportados na referência [82].....	38
Tabela 3: Tabela com parâmetros geométricos para os intervalos de temperatura 300, 295, 290, 284 e 280K para o h-ErMnO ₃	50
Tabela 4: Parâmetros ajustados para a manganita h-ErMnO ₃	51
Tabela 5: Tabela com as grandezas elétricas obtidas a partir do modelo de <i>Brick Layer</i> para os intervalos de temperatura 300, 295, 290, 284 e 280K para a manganita h-ErMnO ₃	51
Tabela 6: Valores dos ângulos de Curie-Weiss.	58
Tabela 7: Números de ondas em cm ⁻¹ e atribuições de alguns modos Raman da manganita h-ErMnO ₃	61
Tabela 8: Parâmetros de rede e fatores de qualidade do refinamento para a manganita o-EuMnO ₃ em comparação com os valores reportados na referência [112].....	73
Tabela 9: Tabela com os valores da constante de Curie-Weiss para a manganita o-EuMnO ₃	81
Tabela 10: Números de ondas em cm ⁻¹ e atribuições de alguns modos Raman da manganita o-EuMnO ₃	84
Tabela 11: Análise do grupo fator para grupos espaciais Pnma.....	105
Tabela 12: Análise do grupo fator para grupos espaciais P6 ₃ cm.....	105

SUMÁRIO

1	Introdução	18
1.1	Perovskita simples	18
1.2	Distorções estruturais e classificação de Glazer.....	19
1.3	Manganitas.....	20
1.3.1	Manganitas hexagonais (h-ReMnO ₃)	23
1.3.2	Manganitas ortorrômbicas (o-ReMnO ₃)	26
2	Objetivos.....	29
2.1	Objetivos gerais	29
2.2	Objetivos específicos	29
3	Metodologia.....	30
3.1	Síntese das manganitas o-EuMnO ₃ e h-ErMnO ₃	30
3.2	Difração de raios-X.....	33
3.3	Espectroscopia de impedância	34
3.4	Magnetometria	35
3.5	Espectroscopia Raman	35
4	Resultados e discussões	36
4.1	Manganita h-ErMnO ₃	36
4.1.1	Difração de raios-X em temperatura ambiente.....	37
4.1.2	Difração de raios-X em baixas temperaturas	39
4.1.3	Magnetostrição e expansão térmica negativa	46
4.1.4	Espectroscopia de impedância	49
4.1.5	Magnetometria 56	
4.1.6	Espectroscopia Raman em temperatura ambiente	59
4.1.7	Espectroscopia Raman em baixas temperatura	61
4.2	Manganita o-EuMnO ₃	72
4.2.1	Difração de raios-X em temperatura ambiente.....	72
4.2.2	Difração de raios-X em baixas temperaturas	74
4.2.3	Magnetometria 80	
4.2.4	Espectroscopia Raman em temperatura ambiente	83
4.2.5	Espectroscopia Raman em baixas temperatura	84
5	Conclusões e Perspectivas.....	89
6	Referências.....	92
7	Apêndice	102

7.1 Método cerâmico de altas temperaturas.....	102
7.2 Difração de raio-X.....	103
7.3 Espectroscopia dielétrica.....	103
7.4 Espectroscopia Raman	104
7.5 Teoria de grupos para as manganitas o-EuMnO ₃ e h-ErMnO ₃	104
7.6 Efeitos da temperatura no espalhamento Raman	105
7.7 Acoplamento <i>Spin</i> -Fônon.....	106

1 Introdução

Em 1839, o químico e mineralogista alemão Gustav Rose descobriu um mineral natural de fórmula química CaTiO_3 e o batizou com o nome de perovskita, em homenagem a Lev Alexeievich Perovsky (um mineralogista russo que serviu como ministro da Administração Interna, sob as ordens de Nicolau I da Rússia). Desde então, materiais com estruturas cristalinas do tipo ABX_3 (onde A e B são cátions e X um ânion), semelhantes à desse mineral, são também identificados por essa designação [1]. Essa classificação foi estendida a materiais obtidos pela substituição parcial dos cátions dos sítios A e B, como detalhado nas referências [2,3], onde observamos que as perovskitas podem ser classificadas em simples e complexas, sendo que essas últimas podem ser ordenadas ou desordenadas. Devido a isso, as propriedades físicas desses materiais podem mudar bastante dependendo do tipo da perovskita, da composição, do método de síntese, etc. Por exemplo, vários compostos dessa família têm sido aplicados como transdutores piezoelétricos, matriz de lasers, cerâmicas transparentes, chaveadores eletro-ópticos, geradores de segundo harmônicos, etc. [4,5,14–17,6–13].

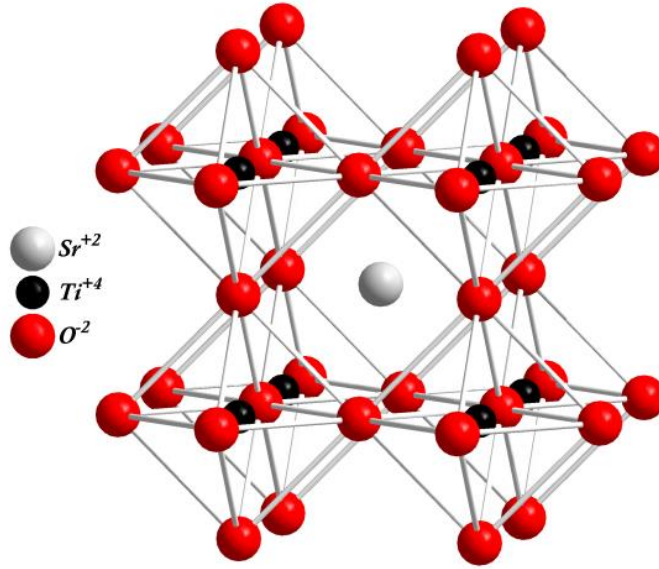
Além disso, observa-se que em alguns casos pequenas alterações estruturais podem gerar propriedades físicas completamente diferentes. Portanto, é extremamente importante conhecer em detalhes a estrutura de uma determinada composição e, também, como ela se comporta em determinadas condições, por exemplo, em função da temperatura e pressão, pois a melhoria ou descoberta de novas propriedades físicas e composições passa necessariamente por essa etapa. Essas são algumas razões que chamaram a atenção da comunidade científica, em particular na área da Física da Matéria Condensada, para o estudo das perovskitas.

Antes de entrarmos no estudo das perovskitas simples da família das manganitas iremos apresentar algumas das principais propriedades das perovskitas simples.

1.1 Perovskita simples

A perovskita simples ideal tem estrutura $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (O_h^1), como é o caso do titanato de estrôncio (SrTiO_3) cuja estrutura é mostrada na Figura 1, onde $\text{A} = \text{Sr}^{+2}$, $\text{B} = \text{Ti}^{+4}$ e $\text{X} = \text{O}^{2-}$. Vemos, assim, que a estrutura da perovskita simples é formada por octaedros BX_6 que compartilham os oxigênios das extremidades, criando, desta forma, um arranjo tridimensional. Percebemos ainda que o átomo do sítio A fica rodeado por doze átomos do sítio X, formando uma estrutura do tipo cubo-octaedral [18]. O sítio A, em geral, pode ser ocupado por cátions monovalentes, bivalentes ou trivalentes, que podem ser os metais alcalinos, os alcalinos terrosos e as terras raras; já o sítio B pode ser ocupado para cátions trivalentes, tetravalentes ou pentavalentes; e o sítio X por ânions divalentes, como oxigênio e cloro.

Figura 1: Estrutura da perovskita cúbica SrTiO_3 , mostrando os octaedros TiO_6 com o cátion Ti^{4+} ocupando o centro do octaedro.



Fonte: Própria autoria.

Assim, para uma perovskita cúbica ideal, as posições de cada átomo, em relação aos eixos cristalográficos, bem como seus respectivos sítios de simetria, estão dispostas na Tabela 1, que apresenta também a notação de Wyckoff para cada tipo de sítio [19].

Tabela 1: Posições atômicas cristalográficas de cada átomo numa perovskita com estrutura cúbica ideal.

Íons	Sítios de Wyckoff	Simetria	Coordenadas Fracionadas
A	1a	m3m	0,0,0
B	1b	m3m	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
X	3c	4/mmm	$(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$

Fonte: Adaptado de [19].

1.2 Distorções estruturais e classificação de Glazer

Uma classificação bastante usada no estudo das perovskitas é a de Megaw [20], que classifica a perovskita ideal, de mais alta simetria, como *aristotípica*. Quando a perovskita ideal é submetida a variações de pressão ou temperaturas resultando na diminuição desta simetria, temos as estruturas *heptotípicas*, onde esta redução de simetria pode dar origem a alterações nas propriedades físicas deste material.

Em geral, as distorções estruturais responsáveis pela redução de simetria nas Perovskitas podem ser geradas por três mecanismos básicos: *i*) a distorção dos octaedros, que é gerada pelo efeito Jahn-Teller; *ii*) a inclinação ou rotação dos octaedros, que é gerada pela substituição dos íons

do sítio cubo-octaedral A por íons de raio iônico diferente; e *iii*) pelo deslocamento dos íons nos sítios B. Estes diferentes tipos de distorção podem ocorrer separadamente ou em combinação.

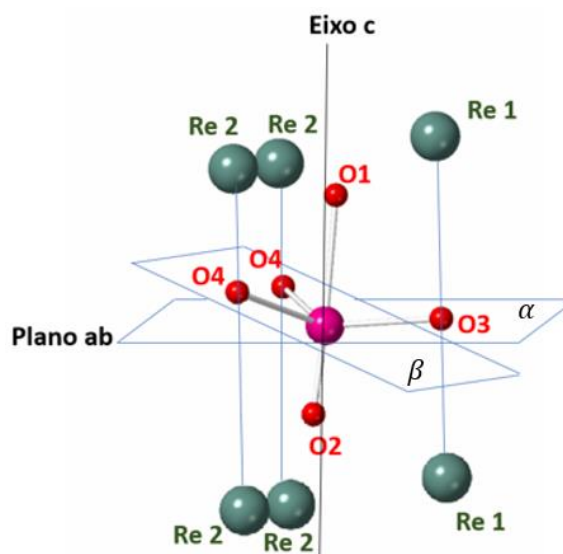
As distorções relacionadas as inclinações e rotações octaedrais foram estudadas primeiramente por Glazer [21]. Neste estudo, as rotações em torno de cada eixo são expressas por dois parâmetros: o primeiro, representado por uma letra (a, b ou c), indica a magnitude da rotação sobre os eixos [100], [010] e [001] respectivamente, já o segundo parâmetro, representado pelos símbolos +, - e 0, indicam se estas rotações ocorreram em fase (+), fora de fase (-), e se não houve rotação (0), respectivamente, em relação às camadas de octaedros adjacentes. Assim, a notação $a^+a^+c^-$, por exemplo, indica rotações em fase e magnitudes iguais sobre os eixos [100] e [010] e uma de magnitude diferente e fora de fase sobre o eixo [001] [21,22]. Um estudo mais detalhado das distorções estruturais nas perovskitas é encontrado na referência [19].

1.3 Manganitas

As manganitas são óxidos com fórmula geral ABO_3 , onde o sítio A pode ser ocupado por íons de terras raras ou íons bivalentes de metais alcalinos terrosos e o sítio B é ocupado por íons de manganês. As manganitas $ReMnO_3$ (Re = Terra rara), que serão analisadas neste trabalho, podem assumir duas possíveis estruturas a depender do íon terra rara, que são: ortorrômbica (Re = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Eu, Tb e Dy) e hexagonal (Re = Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Sc). As manganitas hexagonais ($h-ReMnO_3$), à temperatura ambiente, são classificadas como pertencentes ao grupo espacial $P6_3cm$ (C_{6v}^3 -185) [23] onde os íons de manganês estão localizados no centro de uma bipirâmide tetragonal com os oxigênios em seus vértices, onde temos três oxigênios planares, pertencentes aos planos α e β , (O3 e O4) e dois oxigênios apicais (O1 e O2) como mostra a Figura 2. Já as manganita ortorrômbicas ($o-ReMnO_3$), à temperatura ambiente, são classificadas como pertencentes ao grupo espacial $Pnma$ (D_{2h}^{16} -62) [24,25]. Nesta fase ortorrômbica, os íons Mn^{3+} estão coordenados por 6 oxigênios, ou seja, no centro do octaedro formado por oxigênios.

Nos últimos 20 anos tem sido intensa a atividade de pesquisa sobre as manganitas de estrutura perovskita $ReMnO_3$, devido a descoberta de propriedades físicas interessantes, tais como, magnetorresistência gigante [26,27], transições de fase isoestruturais [28,29], transições de fases magnéticas incomensuráveis [30–32], transições metal-isolante [33,34], expansão térmica negativa [35] e outros efeitos magnetostritivos [36,37]. Essas propriedades observadas nas propriedades magnéticas e elétricas, em geral, está associada ao comportamento fortemente correlacionado dos seus elétrons.

Figura 2: Esquema das posições atômicas no poliedro MnO_5 .



Fonte: Própria autoria.

Todas essas propriedades físicas abriram uma gama de possíveis aplicações dessas manganitas. Por exemplo, materiais que apresentam simultaneamente ordenamentos elétricos e magnéticos têm atraído interesse para áreas tecnológicas, pois esse acoplamento possibilitaria, o desenvolvimento de dispositivos onde os *spins* poderiam ser controlados por um campo elétrico ou a polarização elétrica ser controlada por um campo magnético. Materiais que apresentam magnetorresistência gigante apresentam potencial para serem aplicados como sensores de campos magnéticos [38,39]. Desde o início dos vigentes estudos na literatura sobre as manganitas, observaram-se que as propriedades elétricas, magnéticas e estruturais estão intimamente correlacionadas [33,34,40–43]. Os estudos dessas correlações levaram ao desenvolvimento de alguns conceitos físicos importantes como interações de dupla troca [33], pólarons magnéticos [40] e aplicação da distorção Jahn-Teller [44].

Nos estudos iniciais das propriedades estruturais, elétricas e magnéticas, por exemplo, a correlação entre ferromagnetismo e condutividade elétrica levavam em conta somente o modelo de dupla troca de Zenner [33,42] e se concentravam apenas nas manganitas LaMnO_3 dopadas com metais alcalinos (Sr^{2+} , Ba^{2+} e Ca^{2+}). Porém, ao longo do tempo, depois da descoberta das propriedades físicas já citadas, percebeu-se a necessidade de estudos mais detalhados das propriedades destes materiais, para melhorar o entendimento desses novos efeitos descobertos nas demais manganitas. De fato muitos avanços teóricos e experimentais foram alcançados no estudo desses materiais, como, por exemplo, a contribuição dos pólarons para a condutividade na fase paramagnética das manganitas ortorrômbricas LaMnO_3 dopadas, obtidas através da técnica de absorção de Raio-X e cálculo variacional [45–47], o entendimento dos acoplamentos

magnetoelásticos como sendo devido, possivelmente, a deslocamentos anômalos dos íons magnéticos, dando origem à magnetoeletricidade nas manganitas hexagonais ReMnO_3 ($\text{Re} = \text{Lu}, \text{Y}, \text{Er}$ e Yb) [36] [48] [49], o entendimento da influência da rede de *spins* no comportamento dos fônons [50–52], e a contribuição dos ordenamentos orbitais [53,54]. No entanto, alguns fenômenos físicos ainda não são bem compreendidos, por exemplo, transições isoestruturais e incomensuráveis [29–32], anomalias no comportamento elástico [55], efeitos magnetostritivos [31,36,48,56], etc.

Neste trabalho, utilizamos o método cerâmico de altas temperaturas (reação de estado sólido) para sintetizar as cerâmicas multiferróicas policristalinas ortorrômbica EuMnO_3 (o- EuMnO_3) e hexagonal ErMnO_3 (h- ErMnO_3). Este método nos permite combinar diferentes materiais, o que é vantajoso para a obtenção de sistemas com propriedades multifuncionais. Caracterizações estrutural e vibracional a temperatura ambiente e em função da temperatura foram realizadas utilizando as técnicas de Difração de Raios-X e Espectroscopia Raman.

Os difratogramas obtidos a temperatura ambiente e em função da temperatura nos permitiu confirmar a formação da estrutura monofásica ortorrômbica EuMnO_3 de grupo espacial Pnma (D_{2h}^{16} -62) e da estrutura monofásica hexagonal ErMnO_3 com grupo espacial $\text{P6}_3\text{cm}$ (C_{6v}^3 -185). Também, foram analisados os principais parâmetros estruturais nas rampas de diminuição de temperatura (300 K a 14 K) e aumento de temperatura (14 K a 300 K) para a manganita ErMnO_3 , e na rampa de descida para a manganita EuMnO_3 . São informações que nos possibilitam entender e propor explicações para alguns comportamentos dos fônons das manganitas, que ainda são motivos de discussão na literatura.

Medidas de espectroscopia Raman em função da temperatura nos permitiram comparar os diferentes comportamentos dos fônons óticos ativos da manganitas policristalinas o- EuMnO_3 e h- ErMnO_3 , uma vez que ambas apresentam propriedades bem específicas, bem como compará-las com os seus respectivos monocristais. O estudo por espectroscopia Raman em função da temperatura nos permitiu investigar o papel da deformação no efeito magnetoelétrico através do acoplamento entre parâmetros de ordem e sua interação usando fônons óticos infravermelhos/Raman ativos na manganita h- ErMnO_3 . Também investigamos, de forma indireta, através dos resultados de Raman e DRX, as contribuições para as transições isoestruturais e reorientações de *spins* para a manganita h- ErMnO_3 [29].

Medidas magnéticas possibilitaram obter algumas informações importantes sobre os tipos de interações magnéticas presentes nas manganitas o- EuMnO_3 e h- ErMnO_3 , informações importantes no estudo das configurações de *spins* de ambas as manganitas, uma vez que não são reportados detalhes sobre as configurações dos *spins* nas regiões de transições magnéticas, além de

nos auxiliar no entendimento dos comportamentos dos fônons das manganitas, uma vez que existem alguns resultados discordantes na literatura relacionados a renormalizações dos fônons óticos.

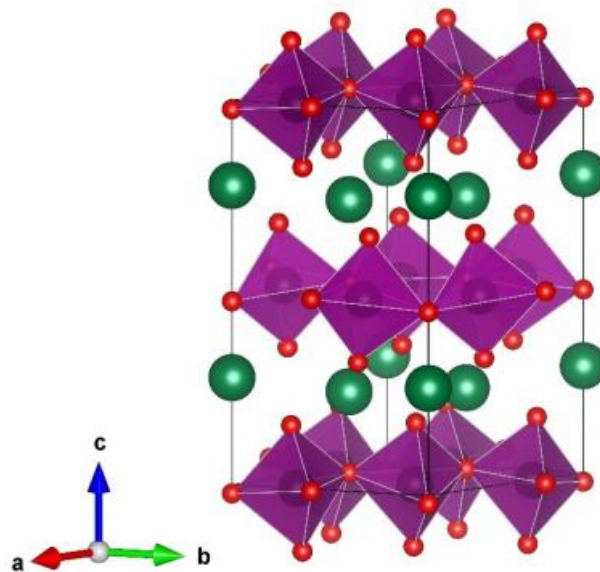
Com o objetivo de contribuir para o melhor entendimento das propriedades estruturais, vibracionais, magnética e elétricas, apresentaremos os resultados mais relevantes de cada estrutura de forma separada nas duas próximas seções.

1.3.1 Manganitas hexagonais (h-ReMnO₃)

As manganitas ortorrômbicas, assim como as hexagonais, exibem grande versatilidade devido aos diversos acoplamentos existentes [23,49,57–60], competições entre diferentes ordenamentos [28,59–62] e forte correlações eletrônicas. Estas propriedades físicas proporcionam às manganitas hexagonais e ortorrômbicas um rico diagrama de fases [23,28]. Em alguns casos, essas diferentes fases podem ser estabilizadas dependendo dos parâmetros externos [24,25], como temperatura, pressão hidrostática, tipo de atmosfera, substituição química, etc.

Na simetria hexagonal, o número de sítios equivalentes dos íons terras-raras (Re) e oxigênio são 2 e 4, respectivamente, enquanto o íon Mn³⁺ ocupa um único sítio (ver Figura 3). Essa estrutura difere da estrutura ABO₃ das perovskitas cúbicas convencionais (Figura 1), que acaba gerando algumas diferenças nas propriedades físicas destas manganitas hexagonais.

Figura 3: Estrutura cristalina da manganita hexagonal h-LuMnO₃. As cores verde, preto e vermelho, representam respectivamente os átomos de Lutécio (Lu), Manganês (Mn) e Oxigênio (O).



Fonte: Própria autoria.

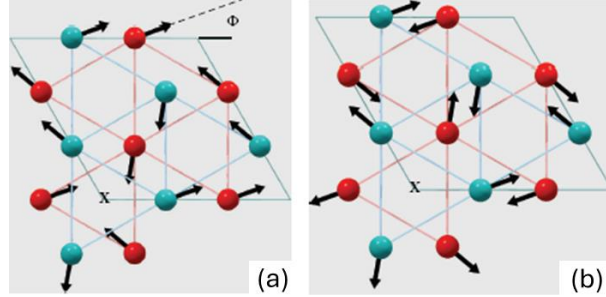
Com relação as propriedades elétricas, é reportado que a temperatura de Curie para estas manganitas hexagonais varia entre 500 K a 900 K. Além disso, alguns autores relatam que a origem

da ferroeletricidade nas manganitas hexagonais (h-ReMnO₃) se deve ao deslocamento do Mn do centro das bipirâmides tetragonais, havendo assim hibridização dos orbitais d_z^2 do Mn com os orbitais p_z dos O (modelo d^0 -ness) no caso do YMnO₃ [60]. Esta hibridização leva a quebra de simetria do centro de inversão espacial, levando a um estado ferroelétrico. Porém, outros autores relatam que a indução da ferroeletricidade se deve a inclinação das bipirâmides tetragonais acompanhada pelo deslocamento do íon terra-rara ao longo do eixo-c, formando uma estrutura não centrossimétrica, resultando assim em uma polarização ferroelétrica ao longo do eixo-c [28,59]. As ligações Mn-O e Y-O foram estudadas através da espectroscopia de absorção de raios-X, onde verificou-se uma forte hibridização entre os orbitais 4d (Y) e 2p (O) especialmente ao longo do eixo-c que é a direção de polarização do material [59]. Neste trabalho, também foi observado que essa forte hibridização contribua para grandes anomalias nas cargas efetivas de Born nos sítios do Y e O. Assim, foi sugerido o modelo Y d^0 -ness, onde ocorre a rehibridização entre os orbitais 4d (Y) e 2p(O), sendo esta rehibridização a responsável pela ferroeletricidade na manganita YMnO₃.

A simetria do poliedro de coordenação das manganitas hexagonais influencia na sua estrutura orbital, fazendo com que o campo cristalino se desdobre em um singlete de alta energia e dois dubletos de baixa energia. Com isso, os elétrons dos íons Mn^{3+} passam a preencher os orbitais de menor energia, não deixando degenerescência orbital. Logo, essas manganitas hexagonais não apresentam distorção Jahn-Teller, ao contrário do ocorre nas manganitas ortorrômbicas. Porém a manganita YMnO₃ também pode apresentar simetria ortorrômbica [24,25] com grupo espacial Pnma (D_{2h}^{16} -62). Nesta fase ortorrômbica, os íons Mn^{3+} estão coordenados por 6 oxigênios, ou seja, no centro do octaedro formado por oxigênios. Para esta fase, o desdobramento do campo cristalino é diferente, não gera degenerescência orbital, implicando na não ocorrência da distorção Jahn-Teller para essa simetria. Além disso, ao contrário da ortorrômbica, a fase hexagonal é termodinamicamente estável.

Com relação as propriedades magnéticas das manganitas hexagonais, elas foram inicialmente estudadas no início dos anos 60 [63,64]. Todas elas apresentam ordenamento antiferromagnético dos *spins* do Mn^{3+} abaixo de suas respectivas temperaturas de Néel, que, em geral, ocorre abaixo de 100 K. As manganitas hexagonais apresentam frustração magnética, onde os *spins* do Mn^{3+} formam uma rede triangular frustrada, como mostra a Figura 4, onde observamos duas configurações possíveis para a rede triangular de *spins* do Mn^{3+} , α e β [37,48].

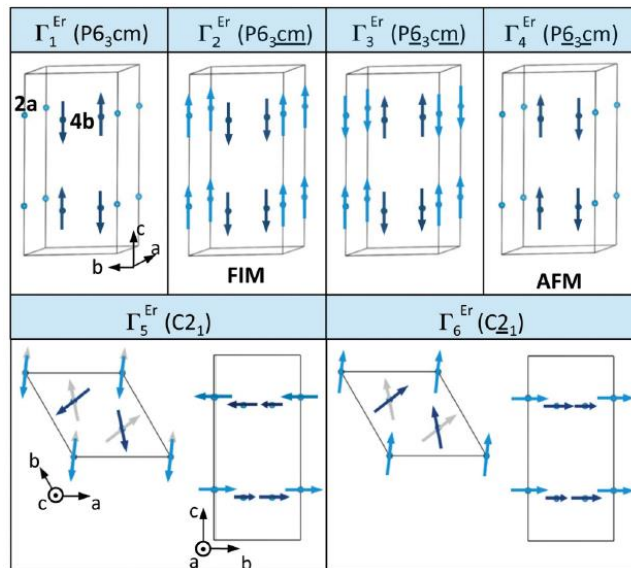
Figura 4: Redes triangulares de *spins* do Mn^{3+} nas estruturas hexagonais, vistos ao longo do eixo- z . As duas camadas subsequentes dos *spins* Mn^{3+} na célula unitária são distinguidas pelas cores azul e vermelha. A célula magnética da unidade é mostrada (origem em x) e as setas pretas indicam a ordem de rotação dos *spins* do Mn^{3+} nos modelos α (a) e β (b). O ângulo Φ determina diferentes simetrias magnéticas conforme descritas nas referências [37,48].



Fonte: Adaptado de [48]

O papel da frustração magnética dos *spins* do Mn^{3+} é induzir uma magnetização variável no espaço, onde as competições entre as interações magnéticas irão influenciar no período do estado magnético. Em geral, para as manganitas tanto ortorrômbicas quanto as hexagonais, a contribuição dos *spins* do Mn^{3+} é dominante abaixo das temperaturas de Néel. No entanto, para o caso da manganita hexagonal ErMnO_3 , existem algumas evidências experimentais de que a rede de *spins* do Er^{3+} também se ordena abaixo da temperatura de Néel, segundo as representações irreduzíveis magnéticas observadas na Figura 5. A frustração magnética observadas na rede de *spins* do Mn^{3+} tem origem na competição entre as interações antiferromagnética e ferromagnética [29,37,48,65]. Para as demais manganitas a estrutura magnética é um pouco menos complicada, pois só temos uma rede de *spins* Mn [29,37,48,56,65,66].

Figura 5: Possíveis representações irreduzíveis magnéticas para a manganita hexagonal ErMnO_3 , onde são apresentados os sítios de simetria para os íons Er (2a e 4b) [29,37,48].



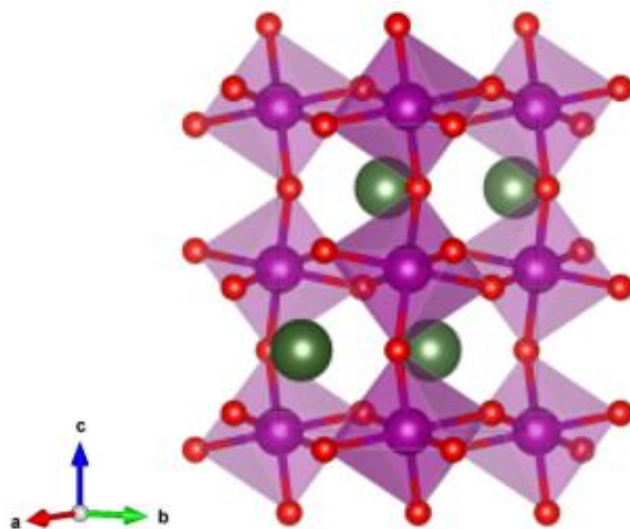
Fonte: Adaptado de [29]

A Figura 5 mostra as possíveis representações irreduzíveis magnéticas para as manganitas hexagonais, tanto para os *spins* do Er quanto para os *spins* do Mn (não mostradas na figura), junto com os sítios de simetria das terras raras (2a e 4b, segundo a notação de Wyckoff). Ainda é bastante discutido na literatura qual é a representação irreduzível magnética mais provável tanto para os *spins* do Mn quanto para os *spins* do Er [37,48,56].

1.3.2 Manganitas ortorrômbricas (o-ReMnO₃)

Em geral, as perovskitas simples podem ser visualizadas como sendo formadas por octaedros MnO₆ conectados entre si através de seus vértices (Figura 6), assim como descrito na seção 1.1. Porém, devido ao efeito Jahn-Teller, as manganitas ortorrômbricas podem apresentar estruturas distorcidas com relação as perovskitas simples ideais [67], além de rotações coletivas (inclinações) dos octaedros MnO₆, como no caso da manganita LaMnO₃ (descrita na notação de Glazes por a⁺b⁺a⁻). Como descrito na seção anterior, para o caso do YMnO₃ ortorrômbrico, a rede octaedral MnO₆ da origem a um desdobramento do campo cristalino diferente do observado nas manganitas hexagonais, conseqüentemente leva a propriedades físicas diferentes nas manganitas ortorrômbricas.

Figura 6: Estrutura cristalina da manganita o-LaMnO₃. As cores verde, roxo e vermelho, representam respectivamente os átomos de Lantânio (La), Manganês (Mn) e Oxigênio (O).

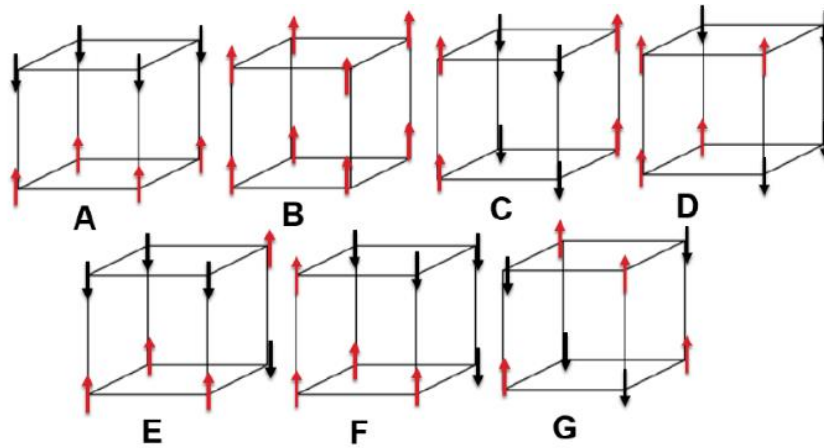


Fonte: Própria autoria.

Com relação as distorções estruturais, é relatado que estas se tornam maiores com a diminuição do raio iônico, isto é, aumentam do La (1,160 Å) em direção ao Dy (1,027 Å), e podem influenciar no equilíbrio entre as interações antiferromagnéticas (AFM) e ferromagnéticas (FM) dos *spins* do íon Mn, através da variação angular dos octaedros MnO₆ [68–71]. Através da análise dos diagramas de fase das manganitas, observa-se que as manganitas fracamente distorcidas, ou seja,

com maior raio iônico, ReMnO_3 ($\text{Re} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ e Eu), exibem ordenamento magnético tipo AFM-A, onde os *spins* do Mn se ordenam ferromagneticamente em um plano e antiferromagneticamente entre planos, enquanto os materiais mais distorcidos, com menor raio iônico ($\text{Re} = \text{Ho}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Er}$ e Tm), exibem ordenamento magnético tipo AFM-E, onde cada *spin up* do Mn está cercado por três *spins down* também do Mn (Figura 7). As notações AFM-A e AFM-E foram atribuídas por Wollan e Koehler [41]. Existe uma região entre esses ordenamentos onde é observado um ordenamento do tipo antiferromagnético incomensurável, observado para estruturas moderadamente distorcidas ReMnO_3 ($\text{Re} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$ e Dy) [31,72]. A partir do diagrama de fase obtido da referência [31], observamos que as manganitas com raios iônicos intermediário sofrem duas transições de fase magnéticas, uma transição do estado paramagnético (PM) para o AFM incomensurável (AFM-sinusoidal) e outro do estado AFM incomensurável para o AFM-A. Estes ordenamentos incomensuráveis surgem provavelmente devido a uma maior competição entre as interações de troca fazendo com que as interações convencionais do tipo ferro, antiferro e ferrimagnética não minimizem a energia do sistema, fazendo surgir novos ordenamentos que ajudem a minimizar a energia do sistema.

Figura 7: Setes arranjos magnéticos observados nas manganitas, onde as letras A, B, C, D, E, F, e G representam as configurações de *spins*.

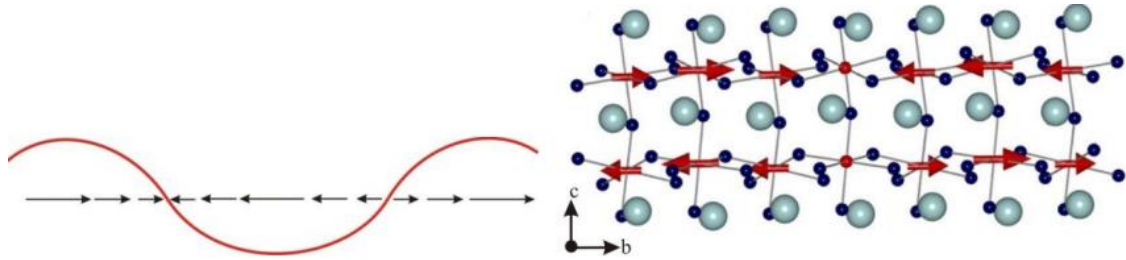


Fonte: Adaptado de [41].

As manganitas ReMnO_3 ($\text{Re} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$ e Dy) são reportadas na literatura como apresentando uma renormalização da energia dos fônons proporcional a função de correlação de *spins* [53,58,73], como descrito com mais detalhes no Apêndice 9.7. Porém, somente as manganitas GdMnO_3 , TbMnO_3 e DyMnO_3 são descritas como multiferróicas magnetoelétricas. A explicação para o fato da manganita EuMnO_3 , que também apresenta uma fase magnética incomensurável como as três para baixas temperaturas, não ser magnetoelétrica ainda não é bem explicado na literatura, mas acredita-se ser devido à instabilidade térmica e a desordem magnética provocada

pela competição entre *spins* próximos [58]. A magnetoeletricidade observada nas manganitas GdMnO_3 , TbMnO_3 e DyMnO_3 , provavelmente está relacionada com a quebra de simetria de inversão provocada pelos ordenamentos incomensuráveis que alteram as propriedades de simetria espacial e temporal das estruturas acima. Cálculos de DFT mostram que o ordenamento espiral de *spins* incomensurável minimiza a energia do sistema [65] (Figura 8).

Figura 8: Ordem colinear dos *spins* do no plano *bc* observado para a manganita TbMnO_3 .



Fonte: Adaptado de [32].

Com relação a manganita ortorrômbica EuMnO_3 em estudo nesta tese, é reportada como apresentando algumas propriedades bem específicas. Kimura *et al.* [72] e Mukovskii *et al.* [74] relataram duas transições de fases magnéticas envolvendo as estruturas de *spins* do Mn, uma transição magnética envolvendo estruturas de *spins* incomensuráveis, nas regiões de temperaturas $43 \text{ K} < T < 55 \text{ K}$ e abaixo de 43 K , onde a estrutura incomensurável torna-se AFM-A. Porém estas análises feitas para a estrutura de *spins* do Mn da manganita EuMnO_3 carecem de mais evidências experimentais uma vez que não há informações sobre a configuração dos *spins* do Mn. Com relação as propriedades elétricas, Gotto *et al.* [75] relataram que a EuMnO_3 não apresenta magnetoeletricidade abaixo de 100 K apesar de serem relatadas anomalias na constante dielétrica abaixo de 55 K por Gotto *et al.* [75] e Ferreira *et al.* [76].

Com relação as propriedades vibracionais do EuMnO_3 , foram estudadas por Laverdière *et al.* [77], Ferreira *et al.* [58] e Issing *et al.* [78], onde o primeiro relata a ausência de contribuições dos acoplamento spin-fônon e ordenamento orbital para a renormalização dos fônons para as estruturas com ordenamentos incomensuráveis, incluindo o EuMnO_3 , enquanto o segundo relata somente a presença da contribuição do acoplamento *spin*-fônon para esta manganita. Já, o terceiro relata uma forte renormalização das frequências dos fônons já na região de ordenamento paramagnético. Observamos assim que, embora existam alguns trabalhos de espectroscopia Raman em função da temperatura para o EuMnO_3 , os resultados ainda são contraditórios.

Recentemente, Mansouri *et al.* [53] relataram, para manganitas ortorrômbicas ReMnO_3 ($\text{Re} = \text{Nd}$ e Pr) com maiores raios iônicos do terra rara, as contribuições do acoplamentos *spin*-fônon e ordenamento orbital para a renormalização dos fônons, enquanto aquelas com menores

raios iônicos ReMnO_3 ($\text{Re} = \text{Tb}$ e Dy) apresentam renormalização dos fônons devidos a expansões nas distâncias Mn-O. No entanto, Kumar *et al.* [79] relataram o acoplamento *spin*-fônon como o principal responsável para a renormalização dos fônons para o TbMnO_3 .

Apesar dos vários estudos nas manganitas de terras raras, a maioria deles se concentram em monocristais além disso questões como o comportamento estrutural para baixas temperaturas existem algumas questões ainda não resolvidas, como por exemplo a influência das fases incomensuráveis para o comportamento dos fônons e, nas propriedades estruturais, comportamento estrutural para baixas temperaturas, a influência das fases incomensuráveis nas propriedades estruturais e as origens das possíveis renormalizações de frequências de fônons em baixas temperaturas permanecem abertas.

2 Objetivos

2.1 Objetivos gerais

Este trabalho tem como objetivo geral aprofundar a análise das propriedades estruturais, magnéticas e vibracionais das manganitas hexagonal h-ErMnO_3 e ortorrômbica o-EuMnO_3 em função da temperatura, para investigar detalhadamente as propriedades estruturais, o comportamento magnético principalmente na região onde ocorrem desvios do comportamento anarmônico dos fônons, explorando comportamentos fonônicos que ainda são motivos de discussão na literatura.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos são:

- ✓ Fornecer uma análise inédita sobre o comportamento dos parâmetros de rede em função da temperatura no intervalo $14 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ para as manganitas o-EuMnO_3 e h-ErMnO_3 com o objetivo de confirmar a presença do efeito magnetostrictivo em ambas;
- ✓ Investigar de forma indireta os tipos de ordenamentos magnéticos presentes no o-EuMnO_3 com o objetivo de extrair informações sobre ordenamentos incomensuráveis sugeridos para o-EuMnO_3 , uma vez que não há nenhuma informação reportada na literatura sobre a configuração de *spin* na região de transição magnética, nos permitindo sugerir algumas possibilidades para as configurações de *spin*;
- ✓ Entender como o caráter policristalino do o-EuMnO_3 causa alterações mais significativas no comportamento dos fônons em relação aos monocristais.
- ✓ Entender como a distorção da rede se acopla aos fônons gerando polarons.
- ✓ Analisar com mais detalhes os mecanismos responsáveis pelo acoplamento magnetoelétrico relatado para o policristal h-ErMnO_3 através da análise dos

parâmetros de ordem e suas interações através do comportamento dos fônons óticos;

- ✓ Separar as contribuições do grão e contorno de grão tanto para a condutividade elétrica quanto para a constante dielétrica para a manganita policristalina ErMnO_3 ;
- ✓ Analisar as características indutiva e capacitiva em função da temperatura e frequência das grandezas dielétricas complexas.

Esses resultados experimentais obtidos para as manganitas policristalinas são comparados e discutidos com relação aos obtidos para os monocristais correspondentes. Esta análise é importante em termos de aplicação, uma vez que o processo de síntese de amostras policristalina são mais acessíveis e baratos e nos permitem obter cerâmicas de alta qualidade para serem utilizados em dispositivos eletrônicos.

3 Metodologia

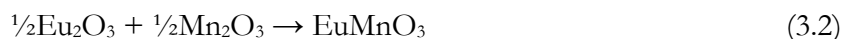
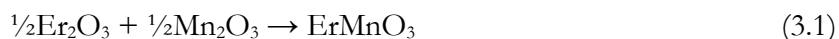
Os protocolos experimentais de síntese e caracterização adotados neste trabalho foram: Método Cerâmico de Altas Temperaturas (reação de estado sólido) em atmosfera comum, para sintetizar as manganitas policristalinas o- EuMnO_3 e h- ErMnO_3 . A caracterização estrutural foi feita usando a técnica de Difração de Raios-X em função da temperatura nas rampas de subida (14 K $\rightarrow$ 300 K) e descida (300 K $\rightarrow$ 14 K), onde confirmamos a fases desejadas, tipos de estrutura cristalina e pureza. Os parâmetros cristalográficos foram refinados por meio do Método de Rietveld. As curvas de histerese bem como as propriedades magnéticas em função em função da temperatura foram realizadas através das medidas de magnetometria. A caracterização das propriedades elétricas a temperatura ambiente e em baixas temperaturas no intervalo 50 K < T < 300 K para a manganita h- ErMnO_3 foi feita através da técnica Espectroscopia de Impedância. A caracterização vibracional foi feita utilizando espectroscopia Raman a temperatura ambiente e em função da temperatura nos intervalos 10 K < T < 220K para a h- ErMnO_3 e 10 K < T < 190K para a o- EuMnO_3 , onde identificamos os modos vibracionais, comparamos os espectros de fônons óticos das nossas amostras policristalinas sintetizadas por reação de estado sólido com os espectros das amostras monocristalinas sintetizadas por outros métodos experimentais e analisamos as contribuições anarmônicas para a renormalização das frequências dos fônons.

3.1 Síntese das manganitas o- EuMnO_3 e h- ErMnO_3

As manganitas policristalinas o- EuMnO_3 e h- ErMnO_3 foram sintetizadas em atmosfera comum mediante o método cerâmico de alta temperatura, como descrito detalhadamente no Apêndice 9.1, usando como reagentes os óxidos de terras raras Er_2O_3 e Eu_2O_3 da Sigma Aldrich com 99,99% de pureza e óxido de manganês MnO_2 também da Sigma Aldrich com pureza superior

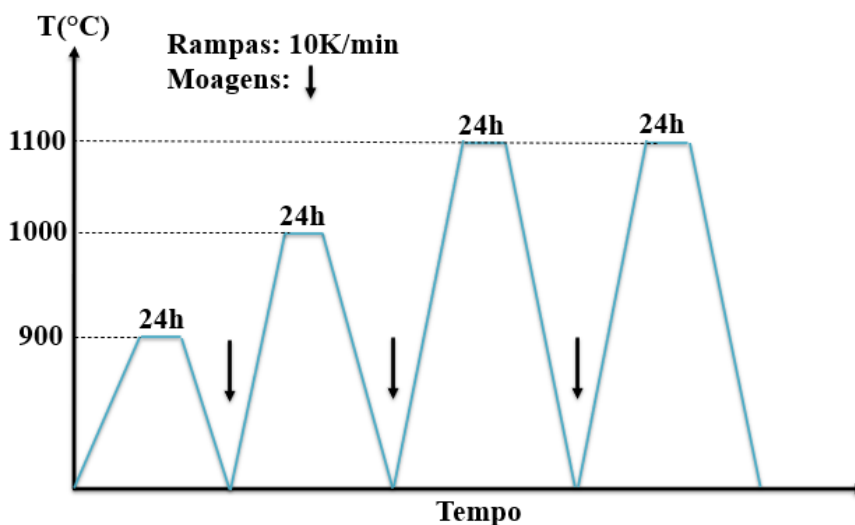
a 99%. Antes de realizarmos a mistura dos óxidos para a primeira calcinação, realizamos o processo de secagem dos óxidos de terras raras devido suas propriedades higroscópicas, para isso os óxidos de terras raras foram aquecidos até 1000 °C durante 24 h e depois resfriados até a temperatura de 700 °C. Este processo é importante para a remoção de umidade e carbonatos dos óxidos de terras raras a fim de garantir a correta estequiometria da mistura. Os reagentes de partida, em proporções estequiométricas, foram inicialmente misturados com acetona e moídos com um pistilo em um almofariz de ágata. Após a moagem dos reagentes de partida, estes foram depositados em cadinhos de alumina e calcinados a 800 °C, 900 °C, 1000 °C e 1100 °C por 24h.

Esses reagentes de partida foram misturados numa proporção 1/2:1/2:1 a partir das seguintes reações estequiométricas:



A Figura 9 mostra o esquema de aquecimento durante as sínteses das manganitas hexagonal EuMnO_3 e ortorrômbica ErMnO_3 .

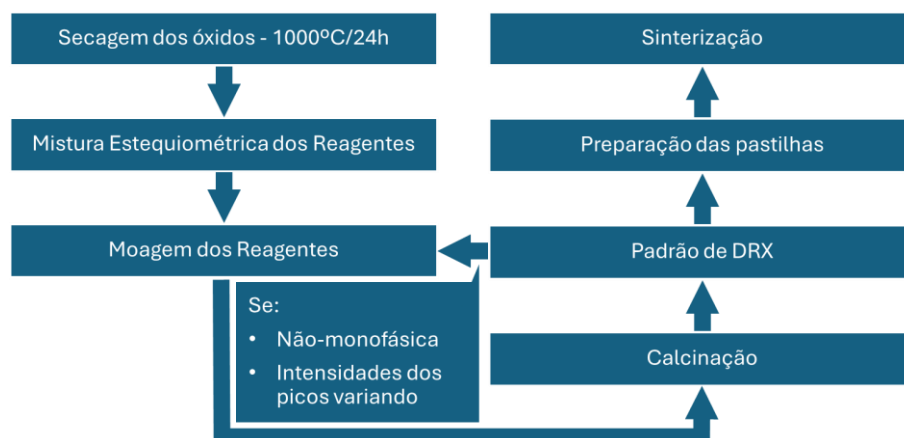
Figura 9: Esquema de tratamento térmico realizado durante as sínteses das manganitas h- ErMnO_3 e o- EuMnO_3 .



Fonte: Própria autoria.

Na Figura 10 podemos observar esquematicamente o processo de síntese das amostras, onde realizamos o processo de secagem para as terras raras utilizados.

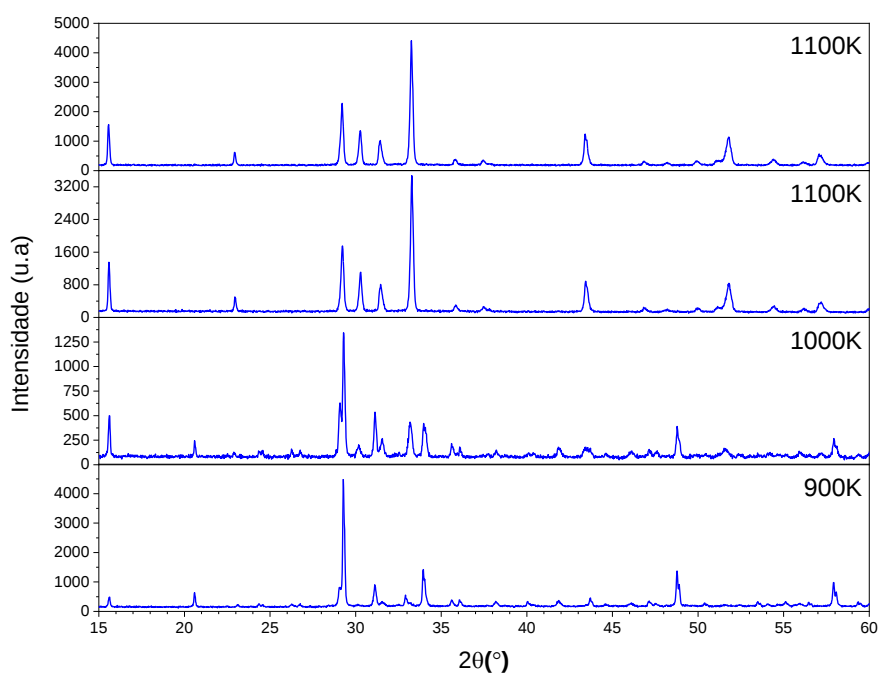
Figura 10: Diagrama de síntese por reação de estado sólido.



Fonte: Própria autoria.

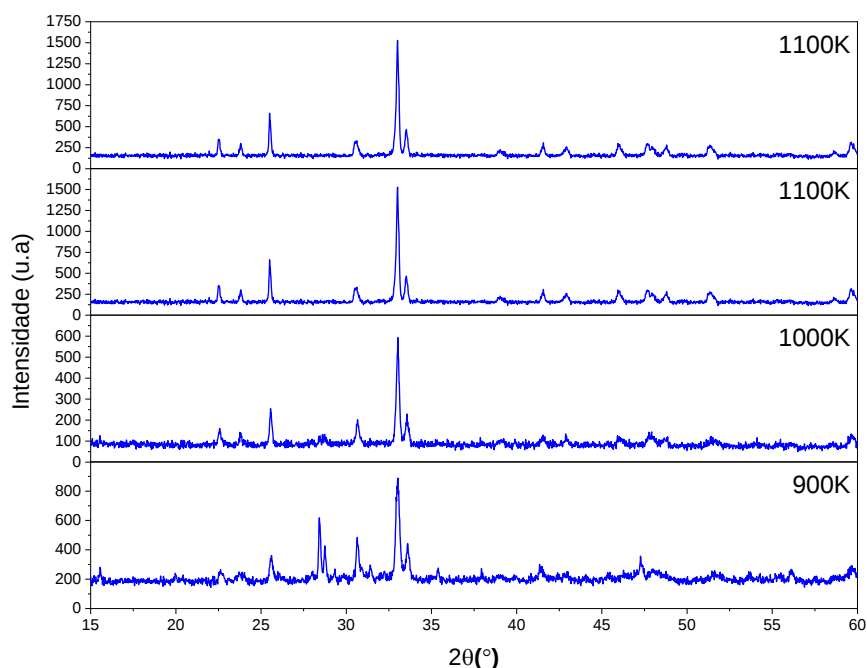
As Figuras 11 e 12 mostram as evoluções dos difratogramas das manganitas h-ErMnO_3 e o-EuMnO_3 , respectivamente, desde a primeira calcinação em 900 K até a obtenção da estrutura monofásica em 1100 K, onde calcinamos a mistura até a estabilização da estrutura, isto é, até a variação na intensidade do picos de difração ficar menor que 10%. Esse procedimento nos possibilitou um maior controle sobre a formação das estruturas.

Figura 11: Evolução do difratograma do h-ErMnO_3 com o aumento da temperatura de calcinação.



Fonte: Própria autoria.

Figura 12: Evolução do difratograma do o-EuMnO_3 com o aumento da temperatura de calcinação.

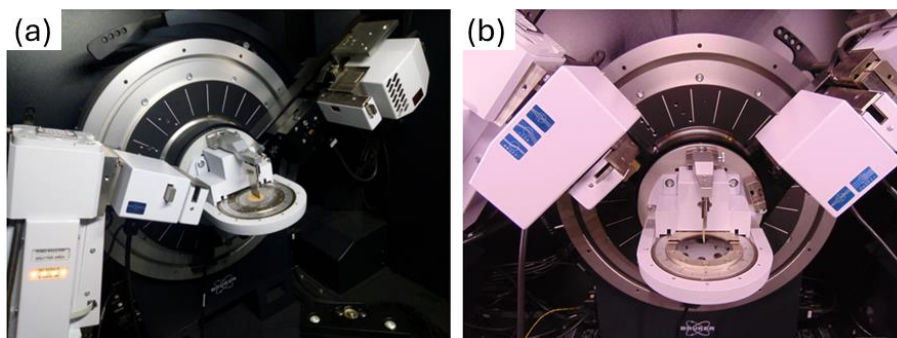


Fonte: Própria autoria.

3.2 Difração de raios-X

A caracterização estrutural juntamente com a análise da pureza e formação das estruturas cristalinas foram investigadas a temperatura ambiente através de Difração de Raios-X nas amostras policristalinas. Em nossos experimentos, à temperatura ambiente, usamos um difratômetro de Raios-X da marca Bruker modelo D8 Advance sem monocromador de feixe difratado, com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ (40 kV, 40 mA), detector linear, fenda de 0,6 mm e estágio *spinner* para suavização de orientação preferencial, conforme a Figura 13(a). Enquanto para medidas em baixas temperatura no intervalo de $10 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$, usamos o difratômetro, também da Bruker, D8 Discover, equipado com uma câmera de forno de alta temperatura modelo HTK 1200N da marca Anton Paar, conforme apresentado na Figura 13(b). O intervalo angular investigado foi de 15° a 140° com passo de $0,02^\circ$ e tempo de acumulação de 0,3 s/passos. Os difratogramas obtidos foram comparados com os dados da literatura do banco de dados internacional ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). O refinamento das estruturas cristalinas foi feito através do código GSAS-II, com função de perfil pseudo-Voigt com Assimetria Axial e arquivos cristalográficos. Tais medidas foram realizadas na Central Multiusuário de Pesquisa em Materiais e Biosistemas – CeMatBio da Universidade Federal do Maranhão, sob a supervisão do professor Dr. Alan Silva de Menezes.

Figura 13: Difratoômetros Bruker modelos (a) D8 Advance e (b) D8 Discover.



Fonte: Própria autoria.

3.3 Espectroscopia de impedância

As medidas de espectroscopia dielétrica da manganita h-ErMnO₃, à temperatura ambiente e em função da temperatura no intervalo $50\text{ K} < T < 300\text{ K}$, foram realizadas utilizando analisador de respostas em frequência (FRA) modelo 1260 acoplado a interface dielétrica modelo 1296 (para ampliação na sua janela espectral), ambos da marca Solartron, como mostra a Figura 14. Para tais medidas uma plastilha da manganita h-ErMnO₃, de aproximadamente 13 mm de diâmetro, teve suas faces devidamente metalizadas com tinta coloidal de prata a fim de obter-se um capacitor de placas paralelas. Soldou-se a essas um par de fios mediante a mesma tinta, doravante conectados ao analisador de respostas em frequência. A função do FRA consiste na aplicação de um campo oscilante junto ao capacitor e a consecutiva coleta da corrente elétrica, da qual determinamos os espectros de Impedância do material para uma temperatura T no intervalo de frequência de 1 Hz a 1MHz. Tais medidas foram realizadas no laboratório de espectroscopia vibracional de impedância da Universidade Federal do Maranhão, sob a supervisão do professor Dr. Clenilton Costa dos Santos.

Figura 14: Analisador de respostas em frequência (FRA), modelo 1260, acoplado a uma interface dielétrica, modelo 1296 (para ampliação na sua janela espectral), ambos da marca Solartron.



Fonte: Própria autoria.

3.4 Magnetometria

As medidas magnéticas das manganitas policristalinas o-EuMnO₃ e h-ErMnO₃ foram realizadas num Sistema de Medição de Propriedades Físicas (do inglês, *Physical Property Measurement System* - PPMS) modelo DynaCool da Quantum Design equipado com uma bobina supercondutora que produz campos magnéticos de -90 kOe até +90 kOe, como mostra a Figura 15. Para a manganita o-EuMnO₃ obtivemos as curvas de susceptibilidade magnética $\chi^{\text{dc}}(T)$ (ZFC) no campo magnético 100 Oe e as curvas de magnetização $M^{\text{dc}}(T)$ (ZFC-FC) no intervalo de temperatura 10 K < T < 400 K, bem como as curvas de histerese envolvendo a magnetização M em função do campo magnético externo H para as temperaturas 10 K, 50 K e 300 K. Enquanto para a manganita h-ErMnO₃ foram feitas medidas $\chi^{\text{dc}}(T)$ (ZFC) e $M^{\text{dc}}(T)$ (ZFC-FC) no campo magnético 100 Oe também no intervalo de temperatura 10 K < T < 400 K, enquanto as medidas de histerese foram feitas nas temperaturas 10 K, 65 K e 300 K. Tais medidas foram realizadas no Laboratório de Materiais Magnéticos Multifuncionais (L3M) do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) no Rio de Janeiro, sob a supervisão do professor Dr. Celio Lucas Valente Rodrigues.

Figura 15: Sistema de Medição de Propriedades Físicas (PPMS) modelo DynaCool da Quantum Design equipado com uma bobina supercondutora que produz campos magnéticos de - 90 kOe até + 90 kOe.



Fonte: Própria autoria.

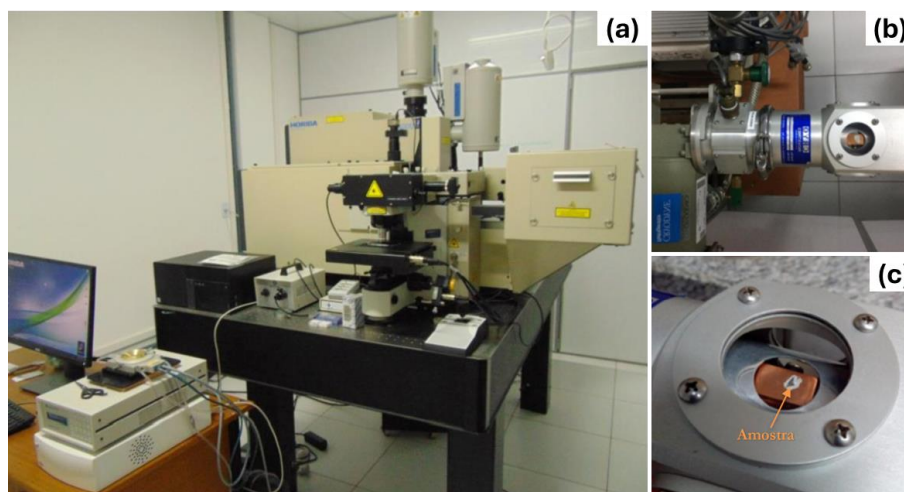
3.5 Espectroscopia Raman

As medidas de espalhamento Raman foram realizadas num espectrômetro Horiba/Jobin-Yvon, modelo T64000 (Figura 16 (a)), acoplado a um microscópio BX41 Olympus, com uma lente objetiva (20x) de longa distância de trabalho (WD= 20,4 mm), e um detector de cargas acoplada (do inglês, *Charge-Coupled Devices* - CCD) resfriado com nitrogênio líquido. As medidas do espectro Raman não polarizadas tanto à temperatura ambiente quanto em função da temperatura, foram

realizadas na região espectral $100 < \nu < 900 \text{ cm}^{-1}$. Os espectros foram deconvoluídos com funções Lorentzian usando o software Fityk.

As medidas de espectroscopia Raman em função da temperatura nos intervalos $10 \text{ K} < T < 230 \text{ K}$ e $10 \text{ K} < T < 190 \text{ K}$ para as manganitas h-ErMnO_3 e o-EuMnO_3 , respectivamente, foram realizadas em um criostato de ciclo fechado de Hélio, modelo M-22 da CTI – Cryogenics, mostrado na Figura 16(b e c). Foram realizadas quatro aquisições com tempos de 25 segundos em cada região espectral da grade de difração de 1800 linhas/mm. Tais medidas foram realizadas no laboratório de espectroscopia vibracional de impedância da Universidade Federal do Maranhão, sob a supervisão do professor Dr. Clenilton Costa dos Santos.

Figura 16: (a) Espectrômetro Raman T64000 da marca Horiba/Jobin Yvon. (b) Criostato de ciclo fechado de Hélio, modelo M-22 da CTI-Cryogenics. (c) Compartimento da amostra com a amostra



Fonte: Fonte: Própria autoria.

4 Resultados e discussões

4.1 Manganita h-ErMnO_3

Neste capítulo apresentamos e discutimos os resultados obtidos para a manganita hexagonal h-ErMnO_3 . Primeiramente analisaremos os resultados de DRX obtidos a temperatura ambiente ($T = 300 \text{ K}$) para confirmar a obtenção da estrutura policristalina desejada. Em seguida será apresentado resultados inéditos de DRX em função da temperatura na faixa de temperatura $10 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$, para a manganita hexagonal h-ErMnO_3 , onde discutiremos o comportamento dos parâmetros estruturais em baixas temperaturas fornecendo evidências experimentais da presença de magnetostricção e transições isoestruturais. Apresentaremos também os resultados das medidas dielétricas para baixas temperaturas no intervalo $50 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ com o objetivo de estudar de forma mais detalhada os processos que contribuem para a condutividade elétrica bem

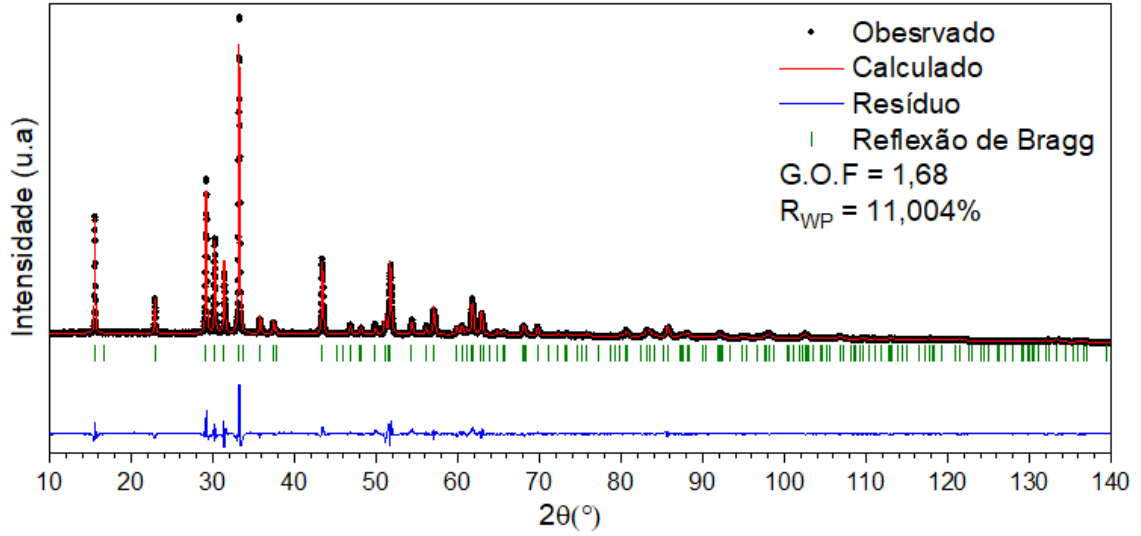
como investigar o comportamento da constante dielétrica na região magnética e investigar um possível acoplamento entre os parâmetros elétricos e magnéticos. Em seguida discutiremos os resultados das medidas de magnetometria em função da temperatura, no intervalo compreendido entre $10\text{ K} < T < 400\text{ K}$ onde será discutido o comportamento magnético do sistema, com o objetivo de entender quais interações, em média, estão presentes nas regiões magnéticas e confirmar um possível acoplamento entre o parâmetro dielétrico e magnético.

Na sequência, faremos a análise dos resultados referentes aos espectros Raman obtidos tanto na temperatura ambiente quanto em baixas temperaturas, no intervalo $10\text{ K} < T < 190\text{ K}$ onde iremos classificar os modos vibracionais a temperatura ambiente e estudar o comportamento dos mesmos em função da temperatura, em especial os modos relacionados as sub-redes de *spins* do Mn e Er uma vez que estes modos estão relacionados aos parâmetros de ordem responsáveis pelo acoplamento magnetoelétrico na manganita h-ErMnO₃. Através desses resultados iremos analisar o papel da deformação no efeito magnetoelétrico através do acoplamento entre parâmetros de ordem e sua interação usando fônons ópticos ativos no Raman. A identificação dos parâmetros de ordem responsável pelo acoplamento *spin*-fônon abre um caminho promissor para futuras investigações sobre acoplamento magnetoelétricos com interação mediada por tensão através do acoplamento *spin*-rede induzindo um estado ferromagnético - ferroelétrico em uma fase paraelétrica- antiferromagnética.

4.1.1 Difração de raios-X em temperatura ambiente

A Figura 17 mostra o difratograma da estrutura da manganita h-ErMnO₃ depois de garantir que a reação havia sido concluída como discutido na Seção 3.1, onde observamos o padrão experimental, o padrão calculado, o resíduo, os picos Bragg juntamente com os fatores de qualidade do refinamento. A estrutura foi refinada utilizando os dados reportados pelas referências [80–82] para o monocristal h-ErMnO₃. Os resultados do refinamento confirmam a presença de uma única fase de estrutura hexagonal pertencente ao grupo espacial P6₃cm. Os parâmetros de rede e os fatores de qualidades para estrutura são apresentados na Tabela 2.

Figura 17: Padrão de difração da estrutura da manganita hexagonal h-ErMnO₃.



Fonte: Própria Autoria

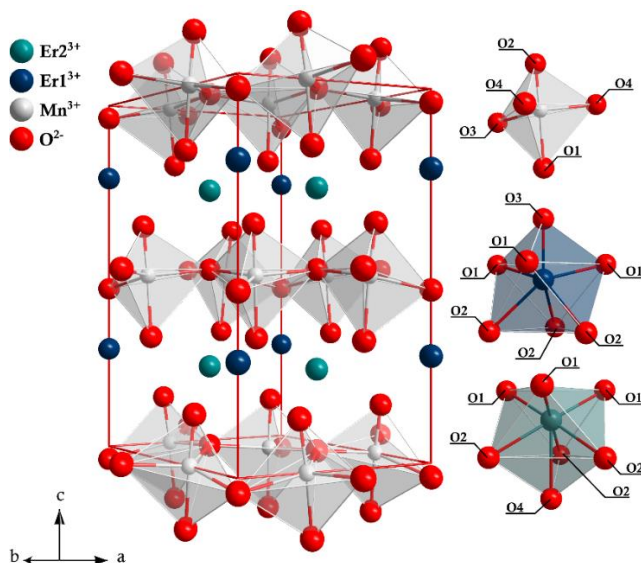
Tabela 2: Parâmetros de rede e fatores de qualidade do refinamento para o h-ErMnO₃ em comparação com os valores reportados na referência [82].

a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (grau)	β (grau)	γ (grau)
6,1156(2)	6,1156(2)	11,383(3)	90	90	120
Elemento	Sítios de Wickoff	x	y	z	U_{iso} (Å) ²
Er ³⁺ (1)	2a	0,00000	0,00000	-0,22608	0,0176
Er ³⁺ (2)	4b	0,33333	0,66667	0,22828	0,0176
Mn ³⁺	6c	0,00000	0,33712	-0,00648	0,014
O ²⁻ (1)	6c	0,00000	0,35930	-0,16450	0,014
O ²⁻ (2)	6c	0,64270	0,00000	0,33550	0,014
O ²⁻ (3)	2a	0,00000	0,00000	0,47440	0,014
O ²⁻ (4)	2b	0,33330	0,66670	0,01690	0,014
Volume (Å ³)			R _{Bragg} (%)	R _{wp} (%)	χ^2
368,72(2)			4,6	10,2	1,56

Fonte: Própria Autoria.

Comparando-se os resultados obtidos neste trabalho com os relatados pelas referências [80–82] notamos que as diferenças entre os parâmetros de rede são menores que 1%. Em consequência, observamos uma boa concordância entre os parâmetros de rede refinados neste trabalho e os reportados na literatura. A célula unitária da manganita h-ErMnO₃ pode ser visualizada (Figura 18) como sendo formada por bipirâmides tetragonais com íons de Mn em seus centros e os íons terra rara (Er³⁺) ocupando os sítios entre as bipirâmides tetragonais, criando desta forma um arranjo tridimensional.

Figura 18: Célula unitária h-ErMnO₃ a 300 K mostrando os poliedros MnO₅ e os íons Er³⁺ em diferentes sítios (à esquerda) e os poliedros de coordenação na estrutura identificando os diferentes tipos de oxigênio coordenados aos íons centrais (à direita).

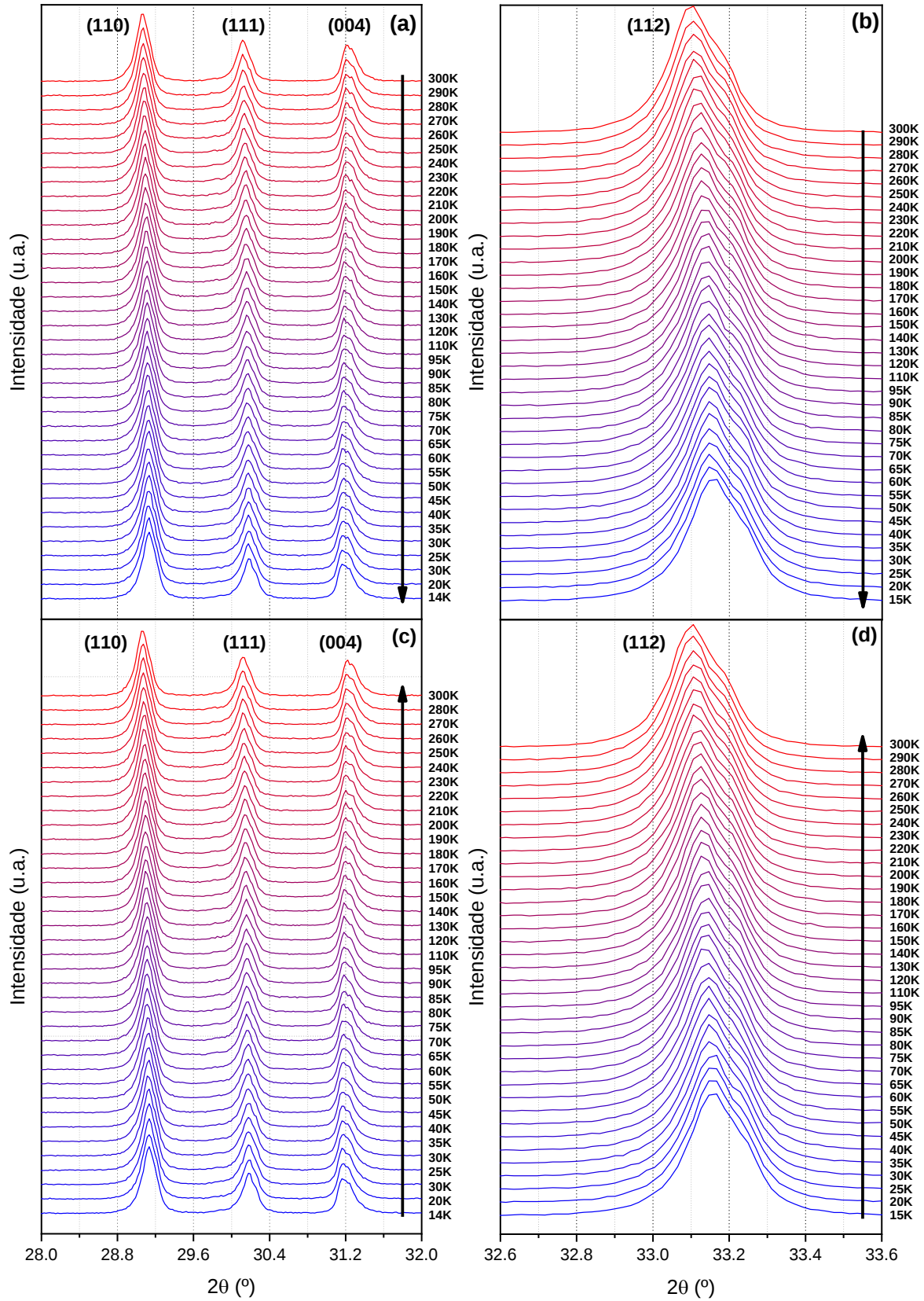


Fonte: Própria Autoria.

4.1.2 Difração de raios-X em baixas temperaturas

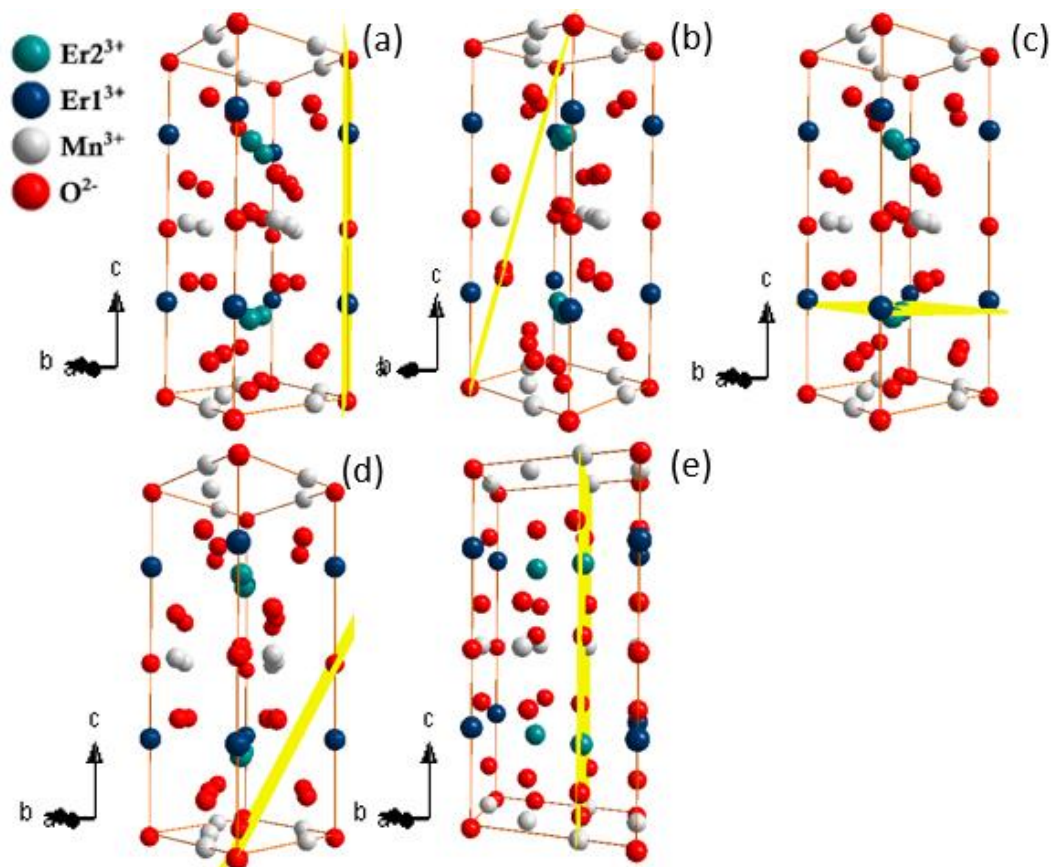
Para confirmarmos a presença ou ausência de transições de fases estruturais na manganita policristalina h-ErMnO₃ bem como analisar os comportamentos dos parâmetros estruturais, foram realizadas medidas de Difração de Raio-X em função da temperatura nas rampas de subida (14 K → 300 K) e descida (300 K → 14 K), como mostra a Figura 19. Estas medidas nos permitirão analisar, por exemplo, a existência ou não de histerese estrutural tanto nos parâmetros de rede quanto nas distâncias interatômicas com o intuito de verificar a influência da reversibilidade da transição magnética no comportamento dos parâmetros estruturais para a manganita hexagonal h-ErMnO₃, bem como ter indícios do acoplamento *spin*-rede. Em uma análise preliminar, com base apenas na observação dos difratogramas, não observamos alterações que pudessem indicar algum tipo de transição estrutural, como, por exemplo, o surgimento ou desdobramento de picos que indicariam uma quebra de simetria estrutural. Observamos, contudo, que ocorre um deslocamento para baixos ângulos com a diminuição da temperatura para o pico correspondente as reflexões no plano (004) que envolve apenas átomos de Érbio (Er), enquanto os picos correspondentes as reflexões nos planos (110), (111) e (112), que envolvem respectivamente os átomos Érbio (Er) e Oxigênio (O), Oxigênio (O), Oxigênio (O) e Manganês (Mn), Oxigênio e Érbio (Er), se deslocam para ângulos maiores. a Figura 20 mostra os átomos de Érbio (Er), Manganês (Mn) e Oxigênio (O) em seus respectivos planos atômicos.

Figura 19: Difratoograma em função da temperatura da manganita h-ErMnO₃ nas rampas de resfriamento (300 K→14 K) ((a) e (b)) quanto na rampa de aquecimento (14 K→300 K) ((c) e (d)) em intervalos de 10 K até 100 K e abaixo de 100 K em intervalos de 5 em 5 K.



Fonte: Própria autoria.

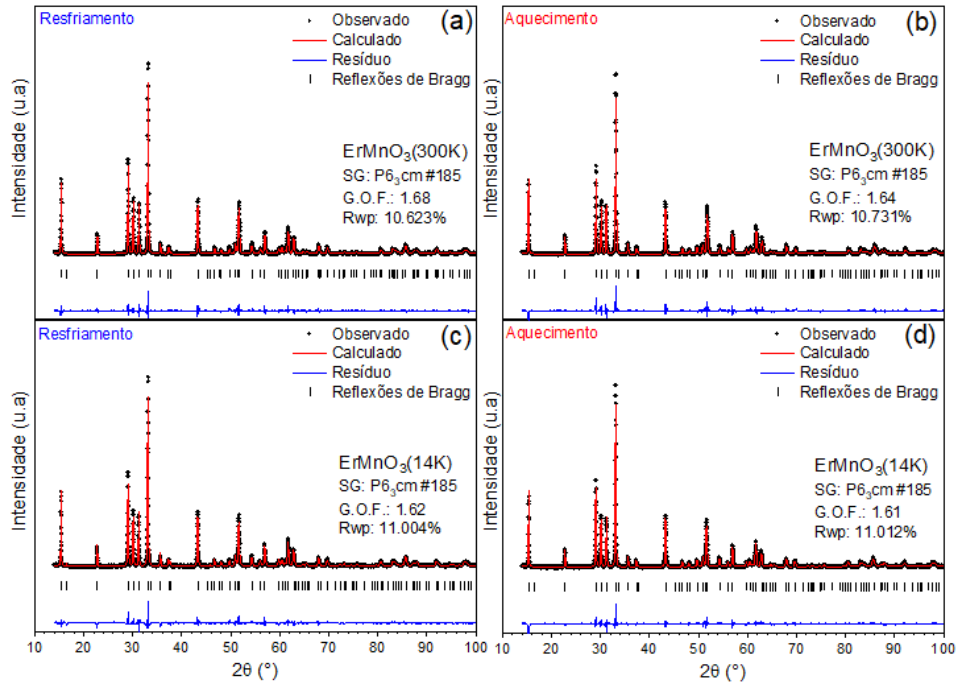
Figura 20: Planos cristalográficos para a manganita h-ErMnO₃ correspondentes aos índices de Miller (110) (a), (111) (b), (004) (c), (112) (d) e (300) (e).



Fonte: Própria Autoria.

Com relação aos refinamentos para baixas temperaturas observamos que houve uma variação pequena nos parâmetros de ajustes nas temperaturas de 300 K e 15 K nas rampas de aquecimento (300 K $\rightarrow$ 14 K) e (14 K $\rightarrow$ 300 K) como mostra a Figura 21. A partir dos dados refinados, observamos que as mudanças estruturais foram muito sutis.

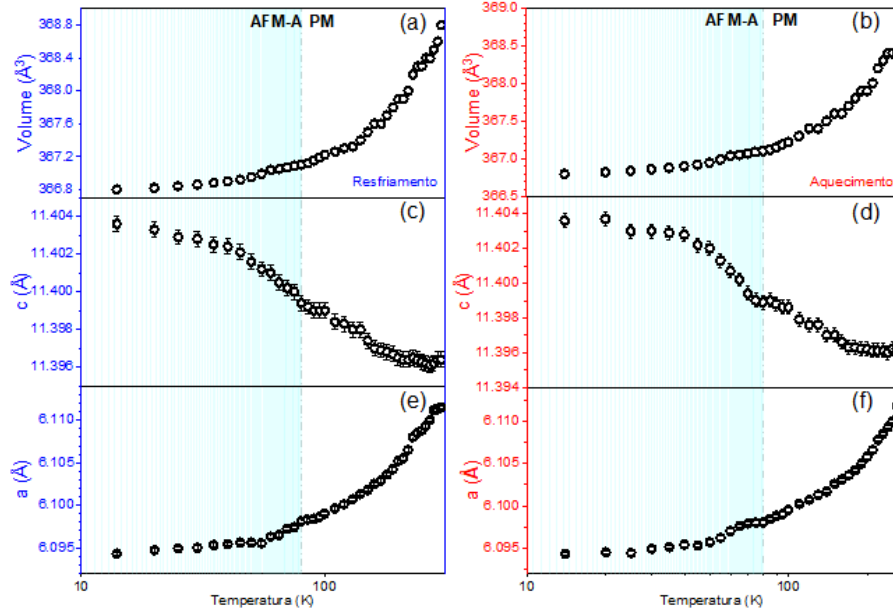
Figura 21: Refinamentos da manganita hexagonal h-ErMnO₃ nas temperaturas 300 K (a) e 14 K (c) na rampa de subida de temperatura além dos difratogramas em 300 K (b) e 14 K (d) na rampa de descida de temperatura.



Fonte: Própria autoria.

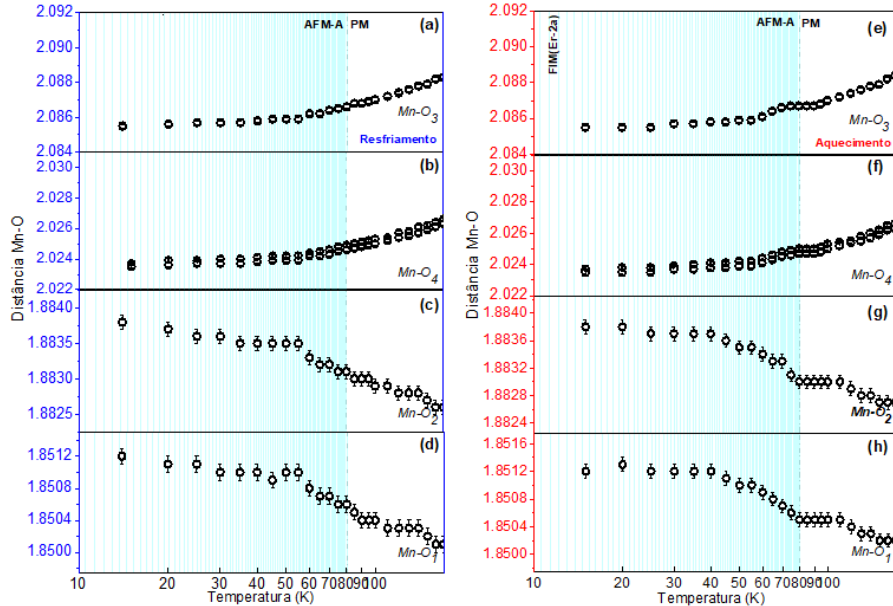
A partir dos dados refinados obtivemos também a evolução dos parâmetros de rede a (Å) e c (Å) volume da célula unitária V (Å³), as distâncias interatômicas Mn-O, Er (4b)-O, Er (2a)-O e a evolução das distorções dodecaedrais (Er(4b)O₇) e bipiramidal tetragonal (MnO₅) nas rampas de aquecimento (14 K → 300 K) e resfriamento (300 K → 14 K) para a manganita h-ErMnO₃ no intervalo de temperatura 14 K < T < 300 K como mostram as Figuras 22, 23, 24, 25 e 26. A escala logarítmica foi usada para melhor visualizar o comportamento dos parâmetros.

Figura 22: Evolução dos parâmetros de rede a (Å) (e)-(f), c (Å) (c)-(d) e do volume da célula unitária V (Å³) (a)-(b) para a manganita h-ErMnO₃ com a temperatura no intervalo 15 K < T < 300 K, nas rampas de aquecimento e resfriamento. A região azul representa o ordenamento AFM-A (T < 80 K) e a região clara representa o ordenamento PM.



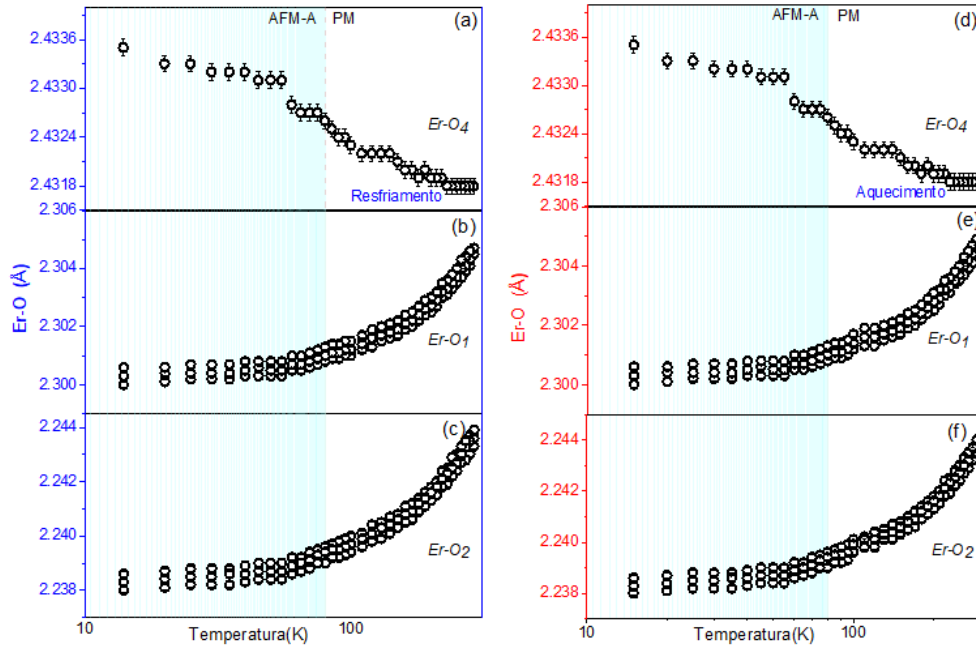
Fonte: Própria autoria.

Figura 23: Evolução das distâncias interatômicas Mn-O com a temperatura para a manganita h-ErMnO₃ com a temperatura no intervalo 14 K < T < 300 K, nas rampas de aquecimento [(e)-(h)] e resfriamento [(a)-(d)]. A região azul representa o ordenamento AFM-A (T < 80 K) e a região clara representa o ordenamento PM.



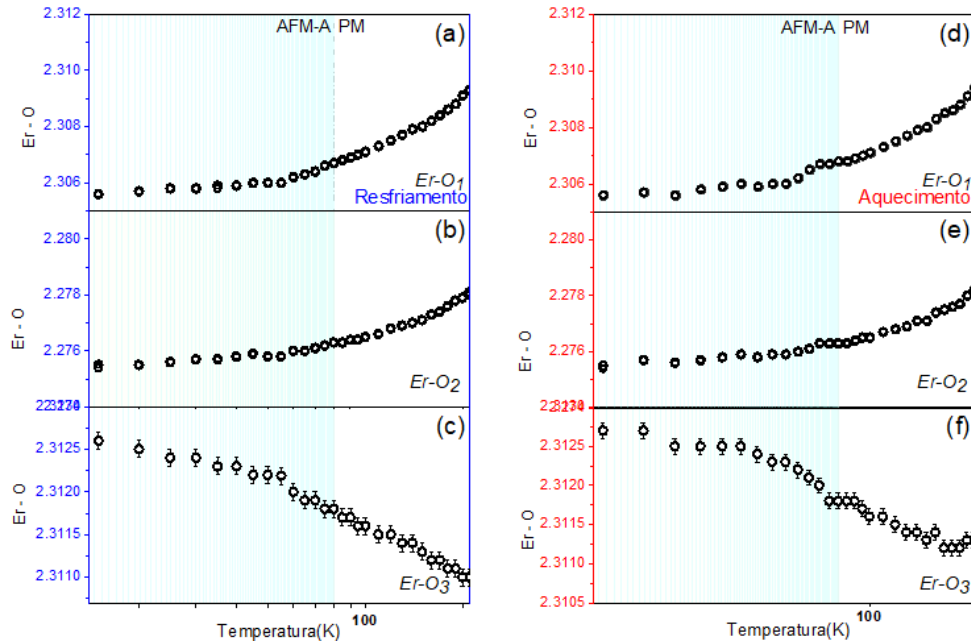
Fonte: Própria Autoria.

Figura 24: Evolução das distâncias interatômicas Er-O (sítio 4b do Er) com a temperatura para a manganita h-ErMnO₃ no intervalo 15 K < T < 300 K, nas rampas de aquecimento [(d)-(f)] e resfriamento [(a)-(c)]. A região azul representa o ordenamento AFM-A (T < 80 K) e a região clara representa o ordenamento PM.



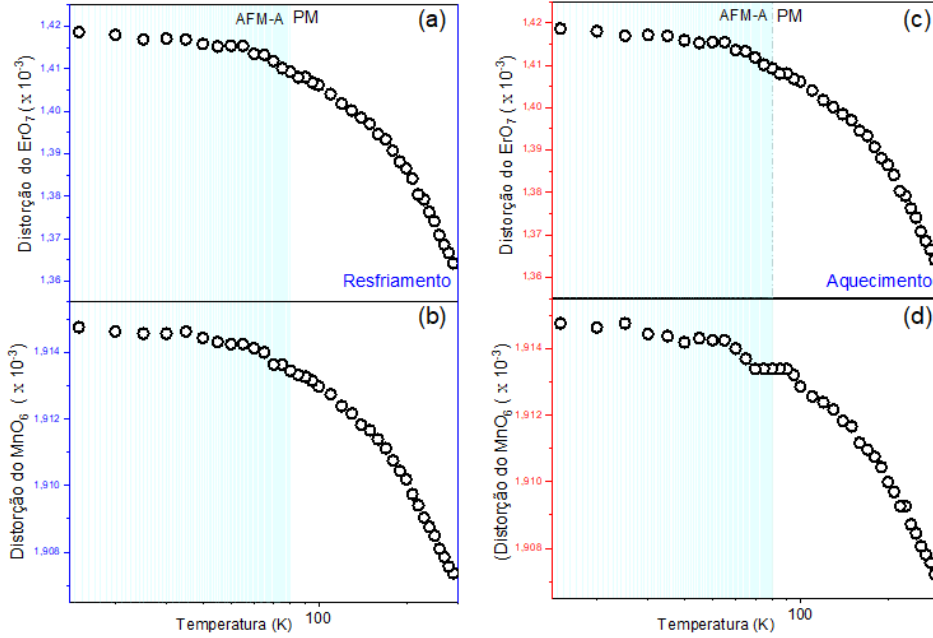
Fonte: Própria autoria.

Figura 25: Evolução das distâncias interatômicas Er-O (sítio 2a do Er) com a temperatura para a manganita h-ErMnO₃ no intervalo 15 K < T < 300 K, nas rampas de aquecimento [(d)-(f)] e resfriamento [(a)-(c)]. A região azul representa o ordenamento AFM-A (T < 80 K) e a região clara representa o ordenamento PM.



Fonte: Própria Autoria.

Figura 26: Evolução das distorções dodecaedrais $[\text{Er}(4b)\text{O}_7]$ e bipiramidal tetragonal (MnO_5) com a temperatura para a manganita h-ErMnO_3 no intervalo $15 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$, nas rampas de aquecimento [(c)-(d)] e resfriamento [(a)-(b)]. A região azul representa o ordenamento AFM-A ($T < 80 \text{ K}$) e a região clara representa o ordenamento PM.



Fonte: Própria autoria.

A partir dos dados de DRX para baixas temperaturas, observamos que na região onde ocorre a transição magnética (AFM) envolvendo os *spins* do Mn, ($T < 80 \text{ K}$) ocorrem desvios nos comportamentos monotônicos do parâmetro de rede a ($\text{\AA}$), c ($\text{\AA}$) e volume da célula unitária V ($\text{\AA}^3$) (Figura 22) correspondendo a uma expansão do policristal ErMnO_3 ao longo da direção c e também desvios nos demais parâmetros de rede. Comportamentos que serão discutidos com mais detalhes na próxima seção. Observamos também, desvios do comportamento monotônicos para as distâncias interatômicas Mn-O, Er-O ao longo da direção c (Figuras 23 e 24), tanto na rampa de subida quanto na de descida de temperatura. Os perfis observados para os alongamentos das ligações Mn-O₁ e Mn-O₂ na direção do eixo c correspondem ao perfil observado para os alongamentos nas ligações Er-O₃ (sítio 2a do Er) e Er-O₄ (sítio 4b do Er) na direção c em todo intervalo de temperatura estudado ($15 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$) nas rampas de descida ($300 \text{ K} \rightarrow 14 \text{ K}$) e subida ($14 \text{ K} \rightarrow 300 \text{ K}$). Como relatado na literatura [83], a ordem ferroelétrica na manganita h-ErMnO_3 está relacionada ao deslocamento do íon Er no eixo c enquanto a ordem magnética (AFM) está conectada aos deslocamentos do íon Mn tanto no plano ab quanto no eixo c . Sendo assim nossos resultados indicam um acoplamento entre os grupos moleculares MnO_5 e ErO_7 desde temperaturas maiores que a temperatura de transição magnética ($T = 80 \text{ K}$) como é sugerido no trabalho do Meier *et al.* [29]. Estes resultados fornecem indícios do surgimento do ordenamento AFM em escala local dos *spins* do Mn já em temperaturas muito maiores que a temperatura de

transição magnética ($T = 80$ K), corroborando hipótese sugerida por Meier *et al.* [29] de os momentos paramagnéticos dos íons Er influenciam os *spins* do Mn.

Os desvios nas distâncias interatômicas são provocados conduzem a pequenas distorções nas redes tetragonal do MnO_6 e dodecaedral do ErO_7 nas rampas de descida de temperatura, onde a distorção se torna mais evidente na rede tetragonal do MnO_6 na rampa de subida de temperatura (Figura 26). Estas distorções foram calculadas com base na equação $\Delta_d = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 \left[\frac{d_i - \langle d \rangle}{\langle d \rangle} \right]^2$ contida na referência [44], que mede o quanto as redes dodecaedrais e tetragonais estão se distorcendo em relação a sua fase mais simétrica em 300 K levando em conta os desvios das ligações em relação à média.

Estes desvios nos comportamentos monotônicos ocorrem na região onde ocorre a contribuição das redes de *spins* do Er (sítio 4b) e Mn (sítio 6c) para as transições magnéticas, onde a rede de *spins* do Er (sítio 4b) participaria da simetria magnética já abaixo da temperatura de Néel ($T < 80$ K) [29]. Estes comportamentos não monotônicos observados nos dados estruturais mostram que a transição magnética apesar de não provocar uma mudança de simetria estrutural na manganita h- ErMnO_3 (P6₃cm), ele provoca algumas anomalias nas distâncias interatômicas.

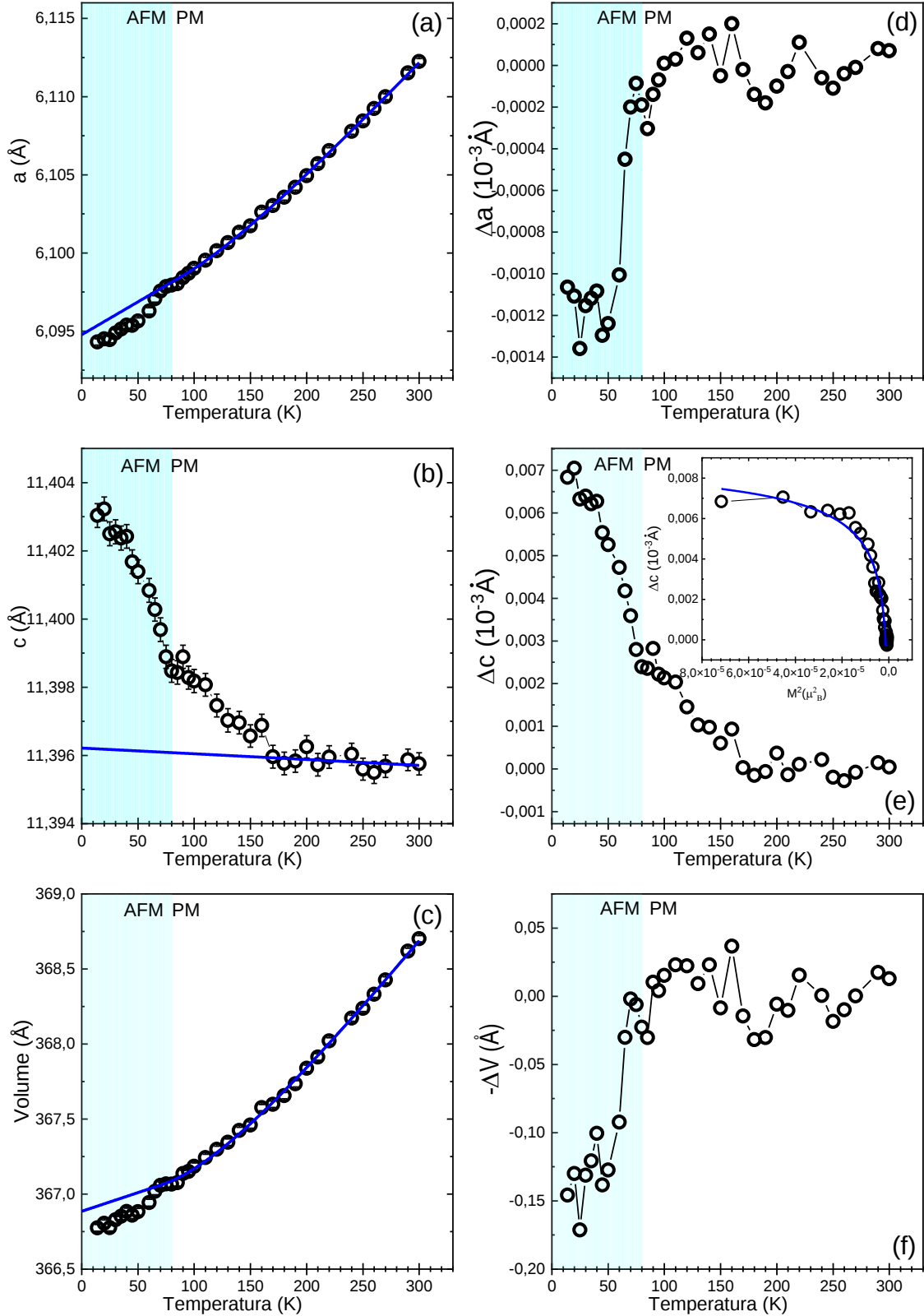
4.1.3 Magnetostrição e expansão térmica negativa

A Figura 27 mostra o comportamento do volume da célula unitária e dos parâmetros de rede em função da temperatura na faixa de 15 a 300 K. A linha sólida representa o ajuste de Einstein-Grüneisen para materiais não magnéticos e funciona como base de comparação para extrair a deformação relacionada a cada parâmetro [84]. O modelo de Einstein-Grüneisen para materiais não magnéticos usados para ajustar o comportamento da rede em altas temperaturas e extrapolados em baixas temperaturas é dado pela seguinte equação [84]:

$$x(T) = x_0 + \frac{E}{e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1}, \quad (4.1)$$

onde $E = 3R\gamma\theta_E/k_B T$ e $\theta_E = \hbar\omega_E/k_B$ é a temperatura de Einstein para o sólido vibrando com frequência angular ω_E . Além disso, calculamos a tensão de rede $\Delta V(T)$, subtraindo os dados experimentais do fundo não magnético.

Figura 27: Comportamento dos parâmetros de rede a (Å) (a), c (Å) (b) e volume da célula unitária V (Å³) (c) em função da temperatura na faixa de $15 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$, para o h-ErMnO_3 : deformação calculada correspondente a cada um dos parâmetros cristalográficos (d-f). O detalhe na parte (e) mostra a correlação quadrática entre a deformação no eixo c e o momento magnético ao quadrado. A região azul representa o ordenamento AFM-A ($T < 80 \text{ K}$) e a região clara representa o ordenamento PM.



Fonte: Própria autoria.

O parâmetro de rede a diminui monotonicamente com a temperatura como esperado até a transição antiferromagnética em 80 K. Abaixo de 80 K, a primeira inflexão aparece, indicando uma contração na direção 110. Além disso, duas inflexões mais sutis na curva estão presentes: a primeira é em torno da temperatura de acoplamento magnetoelétrico relatada em 40 K e a outra em 25 K [56]. Além disso, analisando a deformação resultante (Figura 27 (f)), uma contração abrupta é clara abaixo de 100 K indica que toda a dimensão está se contraindo, indicando uma provável presença de magnetostrição devido ao ordenamento antiferromagnético dos átomos de Mn. O parâmetro de rede c mostra uma variação impressionante de 10 K a 200 K.

Como relatado na literatura [35], observamos uma expansão do eixo c com a diminuição da temperatura como característica do coeficiente negativo de expansão térmica conhecido na h-ErMnO_3 [35]. Essa expansão negativa resulta da rotação dos grupos moleculares bipiramidais do MnO_5 , bem como dos grupos ErO_7 , ao redor do oxigênio compartilhado, causando um encurtamento das ligações Mn-O e Er-O [35]. Analisando a deformação, notamos uma variação abrupta iniciando em torno de 160 K. Abaixo disso, a deformação atinge o pico em torno de 90 K, próximo à transição magnética, e em 40 K e 20 K. Essa evidência indica a presença de acoplamento *spin*-rede, entre o campo magnético das sub-redes de *spins* dos Mn e Er com os parâmetros de rede a e c uma vez que o comportamento destes últimos se desviam da Lei Debye-Grüneisen regular [85]. Assim, ambas as dimensões se acoplam à ordem magnética no h-ErMnO_3 policristalino. Além disso, o volume da célula unitária mostra o comportamento geral da deformação, e indica que o Mn conduz e domina o acoplamento *spin*-rede e os fenômenos de magnetostrição na faixa de temperatura abaixo de 200 K. É importante notar que o acoplamento magnetoelétrico em torno de 40 K requer que os átomos de érbio se acoplem ao deslocamento atômico dos átomos de manganês. O deslocamento dos átomos de érbio ao longo do eixo c é responsável pela formação de um dipolo elétrico na estrutura [7].

Analisando separadamente o comportamento da deformação no plano ab e na direção c (Figura 27(d)-(e)) através dos parâmetros de rede a (Å) e c (Å), respectivamente, vemos claramente uma semelhança do acoplamento de deformação com a magnetização em nível local. A deformação no plano ab tem um perfil quadrático nos intervalos de temperaturas entre 25 K - 40 K e 45 K - 180 K e a deformação no eixo c também apresenta um perfil quadrático no intervalo 15 K - 200 K. A dependência da deformação com a temperatura nestes dois casos evidencia a existência de acoplamentos quadráticos da rede com a magnetização [8]. A existência de múltiplos domínios magnéticos (redes de *spins* do Er e Mn) pode ser entendida como resultado da grande área superficial da amostra policristalina, sendo assim uma forma de ajustar propriedades de deformação na amostra [86].

4.1.4 Espectroscopia de impedância

Com o objetivo de investigar as contribuições do grão e contorno de grão para a condutividade juntamente com anomalias na constante dielétrica ($\epsilon(\omega)$), foram feitas medidas dielétricas em função da temperatura e da frequência nos intervalos $50\text{ K} < T < 300\text{ K}$ e 1 Hz a $7 \times 10^4\text{ KHz}$, respectivamente. Nesse intervalo de frequência, os processos de relaxação estão relacionados as contribuições das cargas espaciais, interfaciais, grãos, contornos de grãos e dipolos moleculares, daí a necessidade de analisarmos o diagrama complexo ($Z'(\omega) \times Z''(\omega)$), que nos permite separar as contribuições do grão e contorno de grão tanto para a constante dielétrica e condutividade. Em cerâmicas policristalinas as propriedades elétricas, constante dielétrica, condutividade, tem contribuições tanto do grão quanto do contorno de grão, dependendo do processo de síntese, essas contribuições podem sofrer variações significativas. O modelo utilizado para representar o comportamento elétrico de materiais cerâmicos é o modelo de *Brick-Layer* onde a estrutura do material é considerada como sendo formada por um conjunto de grãos cúbicos separados por contornos de grãos cúbico. Neste modelo o circuito equivalente utilizado é o CPE (*Constante Phase Element*) onde este consegue contabilizar tanto a distribuição de tempos de relaxação quanto as contribuições dos grãos e contornos do sistema em estudo, ou seja, o CPE é usado no lugar do capacitor em muitos circuitos para compensar a falta de homogeneidade do sistema, em relação aos tempos de relaxação. A impedância característica do CPE é dada por:

$$Z_{CPE}^1 = T(j\omega)^P = T\omega^P \exp\left(\frac{\pi}{2}jP\right), \quad (4.2)$$

onde o parâmetro P encontra-se no intervalo $0 \leq P \leq 1$. Este parâmetro está relacionado com a distribuição de tempos de relaxação.

É feito o ajuste dos elementos CPE's do grão (CPE_{grain}) e dos contornos de grão em série ($CPE_{\text{g.b.}\parallel}$) e em paralelo ($CPE_{\text{g.b.}\perp}$) com relação ao CPE do grão (CPE_{grain}), cada elemento CPE possui 3 parâmetros a serem ajustados, uma resistência, e os parâmetros T e P dando um total de 9 parâmetros a serem ajustados. No entanto, existem alguns vínculos entre esses parâmetros que reduz para 7 o número de parâmetros a serem ajustados. A partir do cálculo dos parâmetros geométricos do modelo de *Brick-Layer*, podemos fazer algumas discussões, como por exemplo o parâmetro geométrico dado pela razão entre a espessura do contorno de grão e do tamanho do grão (δ) é menos de 2% nas temperaturas onde foram feitos os ajustes segundo o modelo de *Brick-Layer*, como mostra a Tabela 3, que está de acordo com nossos resultados de síntese, pois as amostras foram bastante calcinadas levando a grãos com tamanho relativamente grande da ordem micrométrica [87,88]. Esses resultados mostram que a estrutura é bem empacotada. A Tabela 3 mostra os principais parâmetros geométricos obtidos a temperatura ambiente (300K), onde identificamos o fator de forma da pastilha (S_{pellet}), que é dado pela área da pastilha dividida pelo

volume da mesma e os fatores de forma do grão (S_g) e dos contornos de grão em série ($S_{\perp}$) e em paralelo ($S_{\parallel}$) em relação ao grão.

Tabela 3: Tabela com parâmetros geométricos para os intervalos de temperatura 300, 295, 290, 284 e 280K para o h-ErMnO₃.

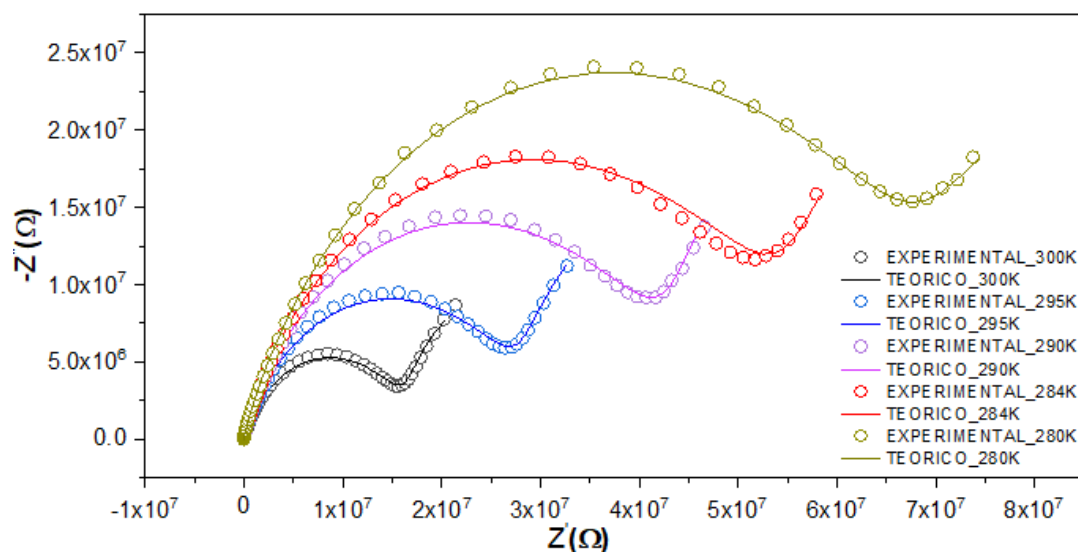
T(K)	δ	S_{pellet} (cm)	S_g (cm)	$S_{\parallel}$ (cm)	$S_{\perp}$ (cm)
300	0,01772	13,273	13,04	762,20	762,20
295	0,01806	13,271	13,30	748,00	748,00
290	0,01834	13,271	13,31	737,00	737,00
284	0,01877	13,273	13,30	720,00	720,00
280	0,01884	13,273	13,30	626,00	626,00

Fonte: Própria autoria.

O fator de forma do grão (S_g) ficou próximo do fator de forma da pastilha (S_{pellet}), isso pode estar relacionado ao fato da amostra ter tamanho do grão micrométrico [88] [87], quando as amostras tem grãos com tamanhos nanométricos é observado uma diferença significativa entre estes parâmetros geométricos.

Usando o modelo de *Brick-Layer*, fizemos os ajustamos das curvas de Cole-cole ($Z'(\omega) \times Z''(\omega)$) da manganita h-ErMnO₃ para as temperaturas 300, 295, 290, 284 e 280 K, conforme mostra a Figura 28. Uma vez que nessas temperaturas observamos o surgimento do segundo semi-arco, pois à medida que a temperatura diminui, esta contribuição, em geral tende a aparecer em frequências maiores que 1 MHz. Os parâmetros obtidos partir dos ajustes das medidas de impedância a temperatura ambiente são mostrados na Tabela 4.

Figura 28: Curvas de Nyquist ($Z'(\omega) \times Z''(\omega)$) com ajuste de Cole-cole utilizando o modelo de *Brick Layer* para o h-ErMnO₃.



Fonte: Própria autoria.

Tabela 4: Parâmetros ajustados para a manganita h-ErMnO₃.

Parâmetros	Valores	Unidade
R_g	$1,7455 \times 10^7$	Ω
T_g	$7,52 \times 10^{-10}$	$\text{nF} \cdot (\text{rad/s})^{1-p_g}$
p_g	0,64643	-
$R_{\parallel} = R_{\perp} T_{\perp} / T_{\parallel}$	$2,899 \times 10^{10}$	$M\Omega$
$T_{\parallel}$	$8,80 \times 10^{-12}$	$\text{pF} \cdot (\text{rad/s})^{1-p_g}$
$p_{\parallel} = p_{\perp} = p_{gb}$	1	-
$R_{\perp}$	$1,77 \times 10^{-7}$	Ω
$T_{\perp}$	0,11264	$\mu\text{F} \cdot (\text{rad/s})^{1-p_g}$

Fonte: Própria autoria.

A partir dos parâmetros ajustados contidos na Tabela 4 a temperatura ambiente, podemos obter as contribuições do grão e dos contornos de grão tanto para a condutividade quanto para a constante dielétrica, mostrados na Tabela 5.

Tabela 5: Tabela com as grandezas elétricas obtidas a partir do modelo de *Brick Layer* para os intervalos de temperatura 300, 295, 290, 284 e 280K para a manganita h-ErMnO₃.

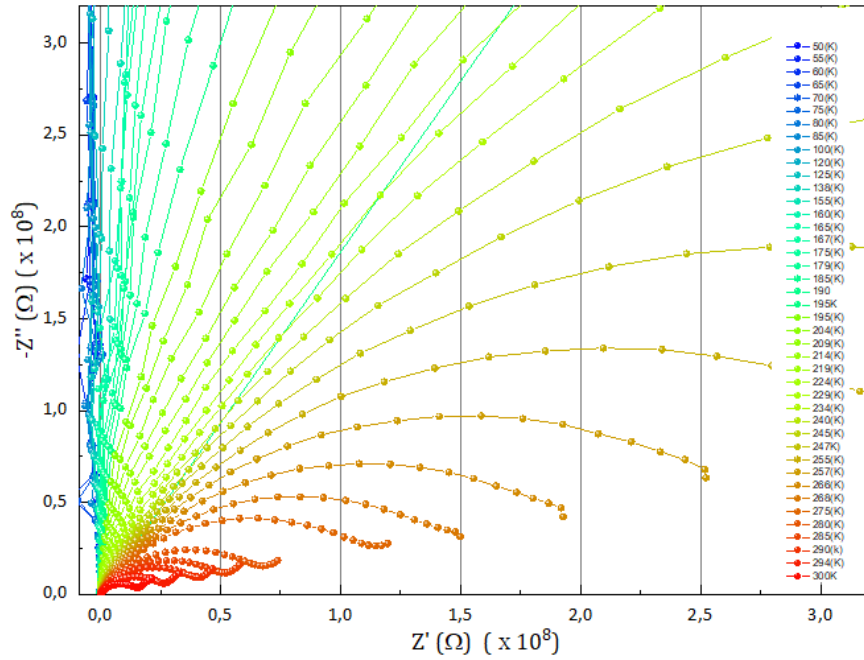
Temperatura (K)	$\sigma_{\text{grão}}$ (S/cm)	$\sigma_{\text{grão contorno}}$ (S/cm)	$\epsilon_{\text{grão}}$ (S/cm)	$\epsilon_{\text{grão contorno}}$ (S/cm)
300	$4,4 \times 10^{-9}$	$7,405 \times 10^{-11}$	$5,98 \times 10^1$	$2,14 \times 10^2$
295	$3,96 \times 10^{-9}$	$4,60 \times 10^{-11}$	$5,84 \times 10^1$	$2,11 \times 10^2$
290	$2,52 \times 10^{-9}$	$2,52 \times 10^{-9}$	$4,54 \times 10^1$	$2,07 \times 10^2$
284	$1,28 \times 10^{-9}$	$2,56 \times 10^{-9}$	$5,73 \times 10^1$	$2,06 \times 10^2$
280	$1,02 \times 10^{-9}$	$2,93 \times 10^{-9}$	$5,72 \times 10^1$	$1,52 \times 10^2$

Fonte: Própria autoria.

Observamos que a condutividade do grão ($\sigma_{\text{grão}}$) é aproximadamente duas vezes maior que a contribuição do contorno de grão ($\sigma_{\text{grão contorno}}$), muito provavelmente devido ao tamanho do grão ser muito maior que o tamanho do contorno de grão como indicado pelos ajustes dos parâmetros geométricos e de acordo com os resultados reportados na literatura para amostras dessa famílias obtidas também pela de síntese de estado sólido [87,88].

Também analisamos o comportamento das propriedades elétricas das cerâmicas policristalinas h-ErMnO₃, tanto em função da temperatura quanto em função da frequência, no intervalo de frequência de 1 Hz a 7×10^4 KHz para isso analisamos primeiramente os gráficos de Cole-Cole ($Z'(\omega) \times Z''(\omega)$) no intervalo de temperatura de $50 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ (Figura 29).

Figura 29: Planos complexos de impedância da manganita hexagonal h-ErMnO₃.



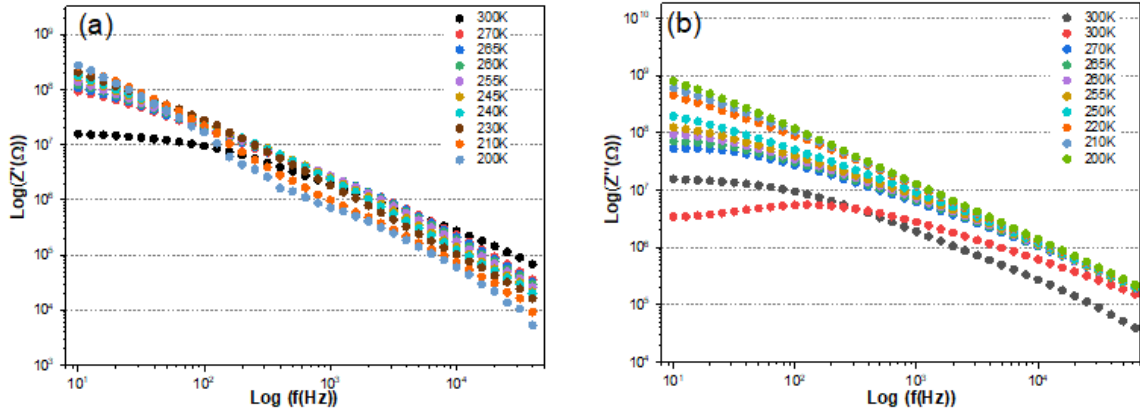
Fonte: Própria autoria.

Observamos, a partir da Figura 29, que, com o aumento da temperatura, os arcos se tornam progressivamente mais semicirculares, favorecendo o aparecimento de um segundo arco para altas frequências.

A presença de dois arcos semicirculares indica que os processos elétricos na cerâmica se referem basicamente à contribuição do grão e do contorno de grão, indicando assim atividades intergranulares dentro da amostra. Além disso, observamos que os diâmetros dos arcos semicirculares se aproximam da origem do plano complexo indicando que as contribuições dos contornos surgem para frequências maiores que 1 MHz.

Em geral existem grandezas elétricas que dependem da geometria da amostra, como por exemplo, a Impedância e Admitância elétrica, e grandezas que independem da geometria, como por exemplo, Módulo elétrico e Constante dielétrica. A partir disso, podemos analisar a influência da geometria nas propriedades físicas das manganitas. O módulo elétrico por exemplo, é uma grandeza elétrica adimensional, dado pela razão entre a impedância da amostra pela impedância da célula vazia, permitindo assim observar algumas propriedades bem particulares que nem sempre são visíveis nos gráficos das demais grandezas elétricas. A Figura 30 mostra as dependências das partes reais (a) e imaginárias(b) da impedância no intervalo de frequência de 1 Hz a 7×10^4 Hz para cada temperatura no intervalo entre $200 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$.

Figura 30: Dependências das partes reais (a) e imaginária (b) da impedância ($\text{Log}(Z') \times \text{Log}(f(\text{Hz}))$), com a frequência, no intervalo de 1 Hz a 7×10^4 Hz para os intervalos de temperatura $200 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ para o h-ErMnO₃.

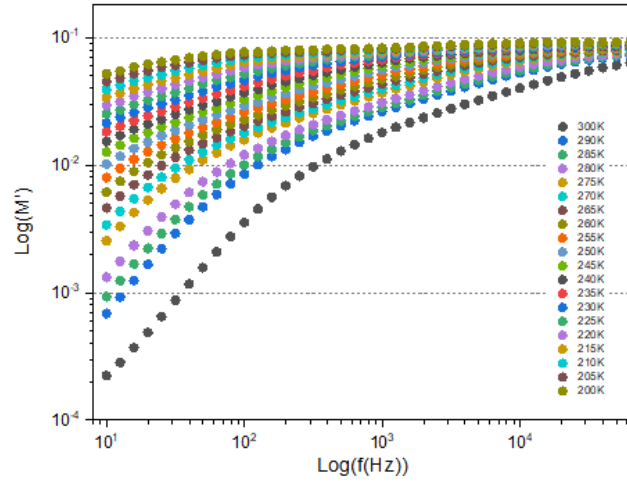


Fonte: Própria autoria.

Observamos a partir da Figura 30 que tanto a parte real quanto a imaginária da impedância diminuem com o aumento da frequência devido ao aumento da condutividade elétrica como veremos mais a frente, a convergência dos valores das partes reais e imaginárias para altas frequências ocorre provavelmente devido a liberação de cargas espaciais como reportado para alguns materiais na literatura [89]. Os valores da impedância saem de valores elevado em 199,92 K ($1,6 \times 10^7 \Omega$) e aumentam com o aumento da temperatura, sendo $5,4 \times 10^8 \Omega$ em 300K. Observamos que no intervalo de frequência estudado a resistência elétrica ($Z'(\Omega)$) por outro lado a reatância ($Z''(\Omega)$) cresce 3 ordens de grandeza indicando um aumento no comportamento Indutivo/Capacitivo. A distribuição da relaxação se desloca para baixas frequências como indica a Figura 30(b) com a diminuição da temperatura, descartando assim o comportamento relaxor para a manganita h-ErMnO₃.

A Figura 31 apresenta a dependência da parte real do módulo elétrico no intervalo de frequência de 1 Hz a 7×10^4 Hz para cada temperatura no intervalo entre $200 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$.

Figura 31: Dependência da parte real do Módulo Elétrico com a frequência ($\text{Log}(M') \times \text{Log } f(\text{Hz})$), no intervalo de 1 Hz a 7×10^4 Hz para cada temperatura no intervalo entre $200 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ para o h-ErMnO_3 .

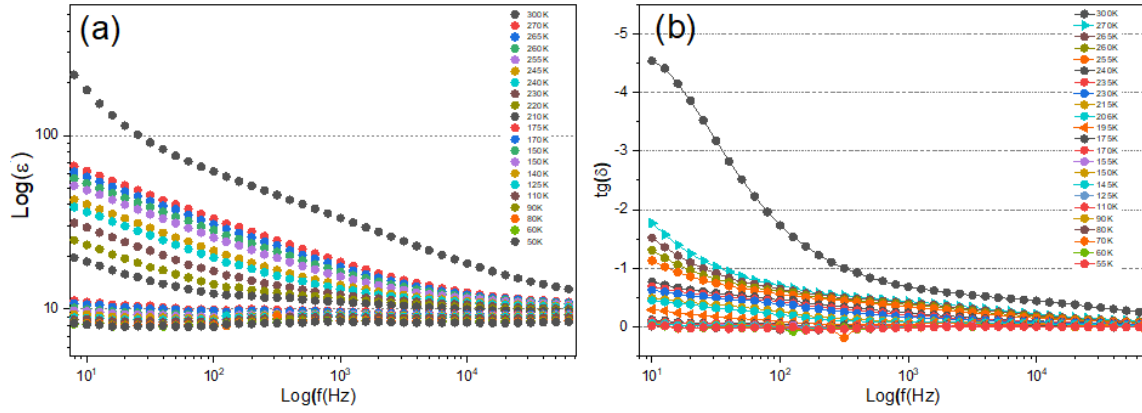


Fonte: Própria autoria.

Observamos, a partir da Figura 31 (a), que a parte real do módulo elétrico mostra uma convergência tendendo a um valor assintótico para altas frequências ($> 10^5 \text{ Hz}$), este comportamento é atribuído a presença de cargas espaciais. Observamos também que a parte real do módulo elétrico aumenta 4 ordens de grandezas em baixas frequências ($< 10^5 \text{ Hz}$), em altas temperaturas altas ($> 240 \text{ K}$) indicando que o material fica mais isolante.

Também analisamos o comportamento da parte real da constante dielétrica (a) e perda dielétrica (b) como observado na Figura 32, onde observamos que de modo geral a parte real da permissividade elétrica, constante dielétricas ($\epsilon'(\omega)$) diminui com o aumento da frequência tendendo a um valor assintótico em altas frequências. Em 300 K , a constante dielétrica exibe um comportamento distinto, decrescendo de valores “colossais” da ordem de 10^2 em frequências mais baixas. Para temperaturas abaixo de 150 K , observamos um comportamento mais linear. Estes comportamentos indicam uma contribuição do processo de Maxwell-Wagner para o processo de relaxação, consistente com a literatura [90] e os outros resultados apresentados.

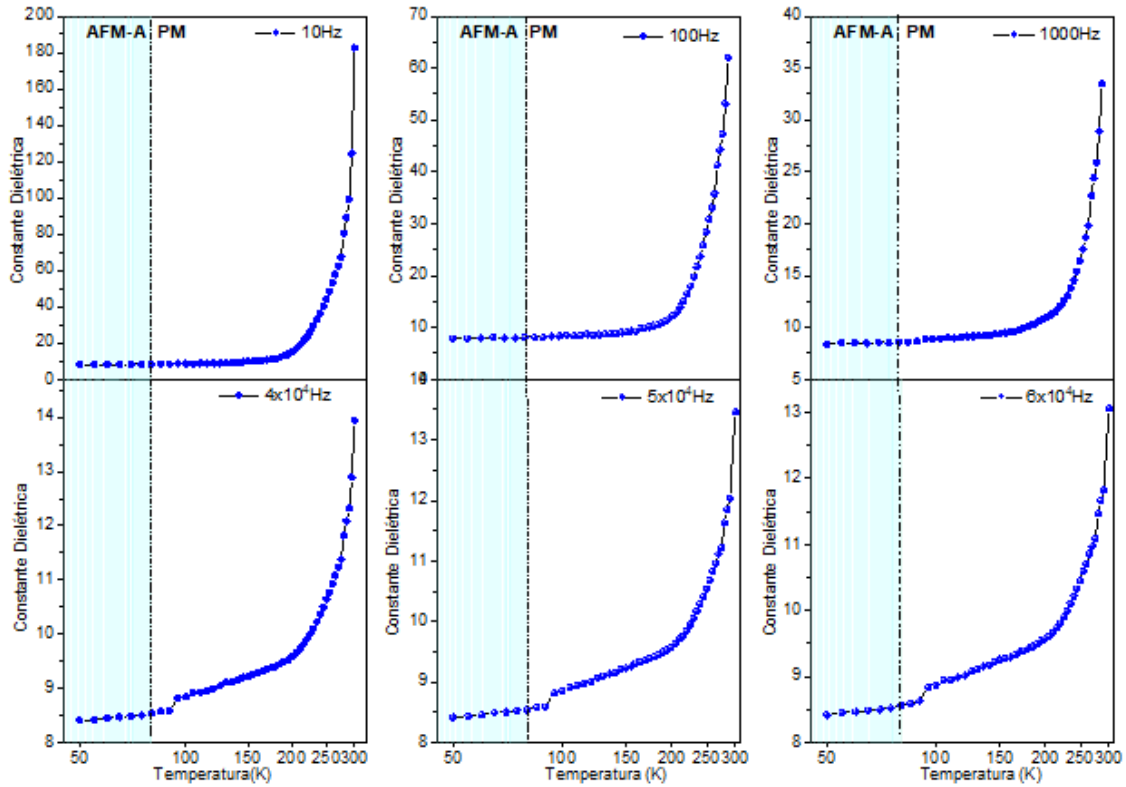
Figura 32: Dependência da parte real da constante dielétrica (a) e perda dielétrica (b) da com a frequência ($\text{Log}(\epsilon') \times \text{Log } f(\text{Hz})$) e ($\text{Log}(\epsilon'') \times \text{Log } f(\text{Hz})$) respectivamente no intervalo de 1 Hz a 7×10^4 Hz para cada temperatura no intervalo entre 50 K < T < 300 K para o h-ErMnO₃.



Fonte: Própria autoria.

Analisamos também a dependência da constante dielétrica com a temperatura no intervalo 50 K < T < 300 K, como mostra a Figura 33 para verificarmos com mais detalhes a existência de anomalias na região magnética abaixo de 80 K.

Figura 33: Dependência com a temperatura da constante dielétrica no intervalo de 10 Hz a 7×10^4 Hz para cada temperatura no intervalo entre 50 K < T < 300 K para o h-ErMnO₃. A região azul representa o ordenamento AFM-A (T < 80 K) e a região clara representa o ordenamento PM.



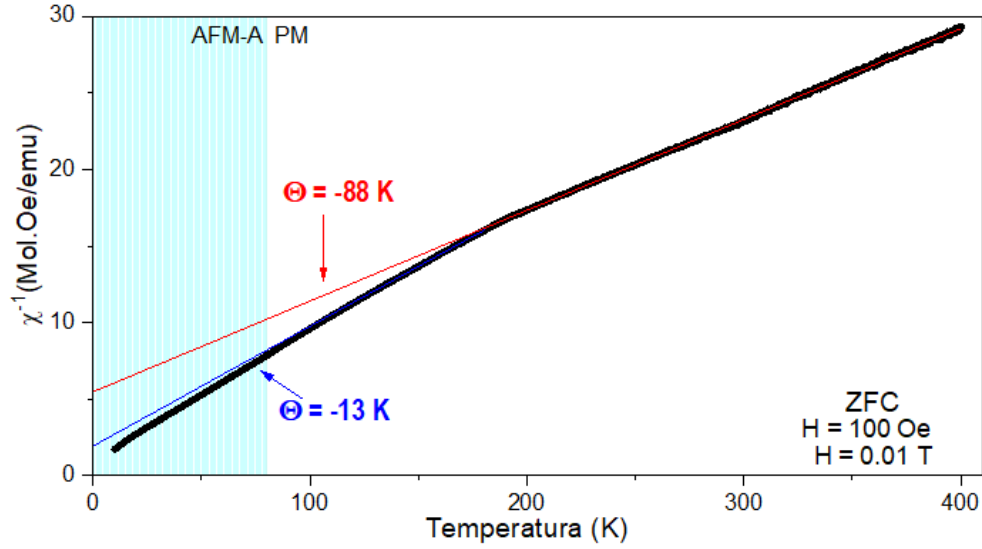
Fonte: Própria autoria.

Obtemos, para os valores de frequência 10, 10^2 , 10^3 , 4×10^4 , 5×10^4 e 6×10^4 Hz, a dependência da constante dielétrica com a temperatura, como mostra a Figura 33. Em geral observamos que para algumas manganitas hexagonais a coexistência simultânea de ordenamentos elétricos e magnéticos abaixo da temperatura de Néel [56] leva ao questionamento de como esses dois parâmetros de ordem interagem mutuamente entre si e como esse acoplamento afeta diferentes propriedades físicas. Por questões de simetria não é permitido um acoplamento linear do parâmetro de ordem magnético e do parâmetro elétrico. No entanto, é permitido um acoplamento de ordem superior mediado pela forte interação *spin*-rede, resultando em anomalias observada em algumas propriedades físicas como por exemplo a constante dielétrica como observado na manganita monocristalina h-YMnO₃, onde observa-se uma anomalia na constante dielétrica na região de ordenamento magnético [48]. Esse resultado fornece um indício de uma correlação entre os ordenamentos magnéticos e elétricos. Observamos nos nossos resultados que existem anomalias no comportamento da constante dielétrica (95 K) próxima a região de ordenamento magnético da manganita h-ErMnO₃ ($T_N = 80$ K), onde essa anomalia surge a partir de 4×10^4 Hz e vai se tornando mais evidente com o aumento da frequência.

4.1.5 Magnetometria

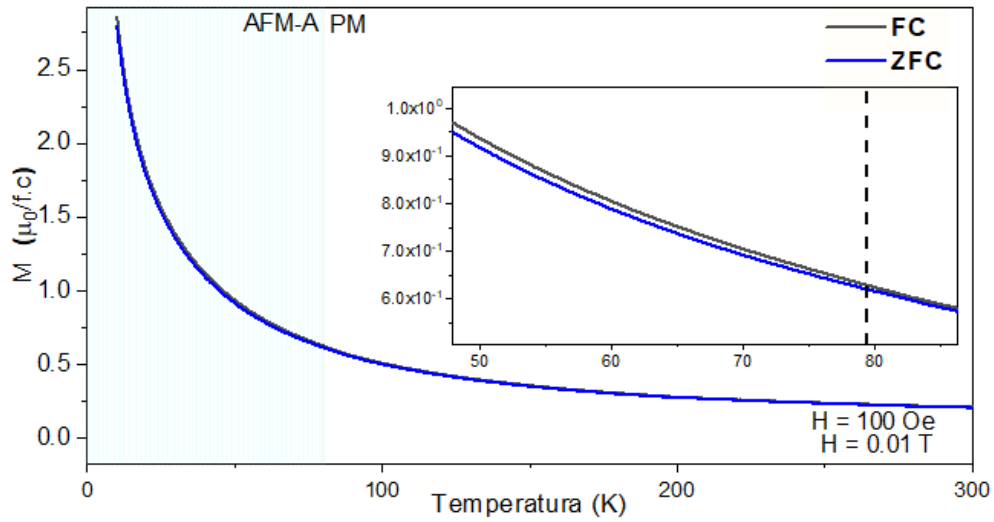
Com o objetivo de estudar as propriedades magnéticas, tais como, temperatura de Néel, tipos de ordenamento magnético (na ausência da técnica de difração de Nêutrons), a reversibilidade das orientações de *spins*, da manganita policristalina hexagonal ErMnO₃, foram realizadas medidas de magnetometria de amostra vibrante, nos procedimentos ZFC (*Zero Field Cooled*) – FC (*Field Cooled*) no intervalo de temperatura $10 \text{ K} < T < 400 \text{ K}$ e com campo de 100 (Oe). Nas medidas ZFC, sem a presença de campo magnético, a amostra passa primeiramente por um processo de desmagnetização e posteriormente ocorre a diminuição da temperatura, logo após esse processo é aplicado um campo de baixa intensidade e são feitas as medidas magnéticas. A medida FC complementa a ZFC, mas o resfriamento é feito com um campo magnético aplicado, da mesma intensidade da usada na medida ZFC. Assim obtivemos as curvas de susceptibilidade magnética (ZFC) e magnetização (ZFC – FC) em função da temperatura ($M \times T$) para a manganita hexagonal ErMnO₃, como mostram as Figuras 34 e 35, onde a magnetização (M) e o campo magnético (H) estão em unidade do CGS (centímetro-grama-segundo).

Figura 34: Curvas de Susceptibilidade Magnética ZFC do ErMnO_3 nos campos 100 Oe. A região azul representa o ordenamento AFM-A ($T < 80$ K) e a região clara representa o ordenamento PM.



Fonte: Própria Autoria.

Figura 35: Dependência da magnetização com a temperatura para a manganita $h\text{-ErMnO}_3$. O detalhe mostra a temperatura em que ocorre a separação entre as curvas ZFC e FC, que caracteriza a transição magnética. A região azul representa o ordenamento AFM-A ($T < 80$ K) e a região clara representa o ordenamento PM.



Fonte: Própria Autoria.

Para a curva de susceptibilidade magnética χ^{-1} (T) (ZFC) no campo magnético de 100 Oe na curva ZFC para a manganita ErMnO_3 (Figura 34), obtivemos os valores da constante de Curie-Weiss (ver Tabela 6) com base na equação de Curie-Weiss para momentos localizados baseada na teoria do campo médio:

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \theta_{CW}}, \quad (4.3)$$

onde C é a constante de Curie e θ_{CW} é a constante de Curie-Weiss.

A Figura 34 mostra o inverso da suscetibilidade magnética na faixa de 10 K e 400 K. Os *spins* antiferromagnéticos do Mn dominam a interação magnética de curto alcance em altas temperaturas (acima de 200 K) [29]. Enquanto os momentos paramagnéticos de Er são ativados localmente em torno de 170 K com diminuição da agitação térmica, a faixa de temperatura entre 170 K e 200 K tem uma intensa competição local entre os *spins* antiferromagnéticos do Mn e os paramagnéticos do Er. Abaixo de 170 K, a contribuição dos *spins* paramagnéticos é grande, causando um deslocamento substancial, de $\theta_{CW} = -88$ K para $\theta_{CW} = -13$ K, para a curva para temperaturas mais altas de Curie-Weiss dada pela extrapolação linear. Em temperaturas muito baixas, os *spins* Er^{3+} se alinham antiferromagneticamente, pois a temperatura Curie Weiss se mantém abaixo de zero. Assim, a ordem magnética global no h-ErMnO₃ é antiferromagnética.

A Figura 35 mostra as curvas FC - ZFC a 100 Oe para h-ErMnO₃. A temperatura de transição da fase PM para a AFM pode ser vista a 80 K, onde ambas as curvas divergem. A temperatura de transição é a mesma amplamente relatada na literatura [48,91–95]. A temperatura de transição da fase paramagnética para a antiferromagnética pode ser vista a 80 K, onde ambas as curvas divergem. A temperatura de transição é a mesma amplamente relatada na literatura.

Tabela 6: Valores dos ângulos de Curie-Weiss.

T(K)	ErMnO ₃ ZFC (100 Oe)
170 K < T < 400 K	$\theta_{CW} = -88$ K
80 K < T < 170 K	$\theta_{CW} = -13$ K
10 K < T < 80 K	$\theta_{CW} = -1,2$ K

Fonte: Própria autoria.

Para o cálculo da magnetização devido aos *spins* usamos a metodologia empregada por Blasse [96] onde usamos a seguinte conversão:

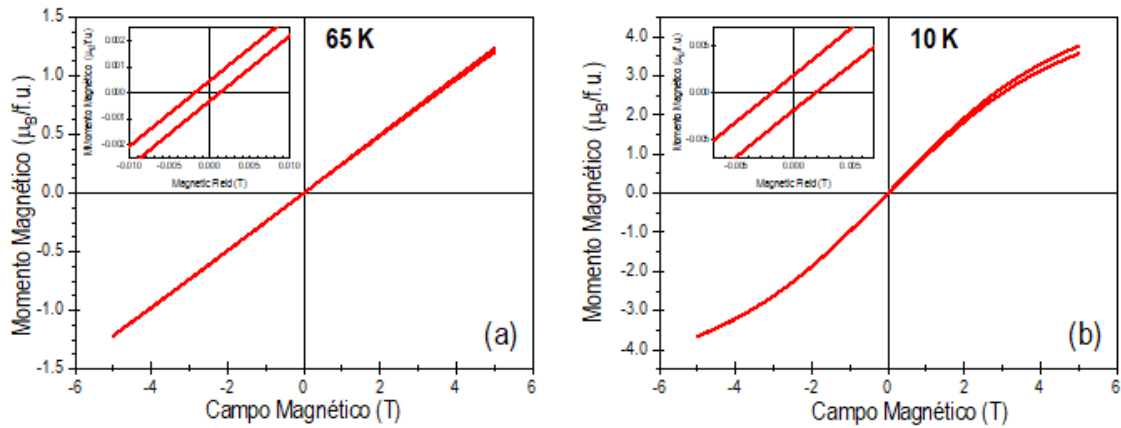
$$\frac{\mu_B}{f.u} = \frac{(\text{Massa Molar})(g)}{6,022 \cdot 10^{23} f.u} \times \frac{\text{emu}}{g} \times \frac{\mu_B}{9,274 \cdot 10^{-21} \text{emu}} , \quad (4.4)$$

na qual o valor da saturação em emu/g deve ser multiplicado pelo magnéton de Bohr (μ_B) em unidades de emu/g e pela massa molar dividida pela constante de Avogrado. Essa abordagem para a magnetização, tanto nas curvas ZFC – FC quanto nas curvas de histerese, nos permite analisar o magnetismo em escala local possibilitando assim uma comparação mais precisa com os resultados de Raman, que é uma técnica de análise local.

A Figura 36(a-b) mostra as curvas de histerese do h-ErMnO₃ a 10 K e 65 K, respectivamente. A curva de histerese da h-ErMnO₃ a 65 K indica a forte ordenação antiferromagnética logo abaixo da temperatura de transição magnética. A histerese muito estreita indica a presença de vários domínios, consistente com a natureza policristalina da amostra.

Curiosamente, podemos observar na curva de histerese a 10 K uma tendência ao ferrimagnetismo fraco, o que pode ser entendido quando se considera o alto grau de frustração magnética dos *spins* presentes na rede devido à sua distribuição triangular, bem como os vários alinhamentos concorrentes entre os *spins* Mn e Er. Nas duas curvas de histerese, ainda é possível observar uma discrepância entre os pontos inicial e final da histerese, indicando a anisotropia magnética do sistema.

Figura 36: Curvas de histerese da manganita h-ErMnO₃, medidas em 10 K (a) e 65 K (b).



Fonte: Própria autoria.

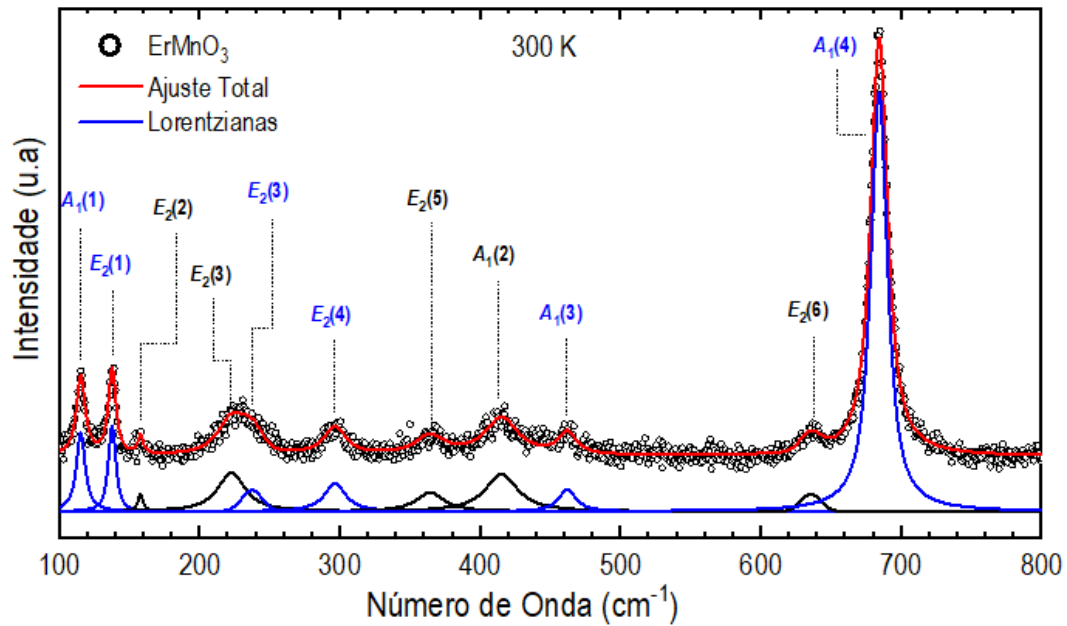
Além disso, podemos observar para a manganita h-ErMnO₃ sob o campo magnético de 100 Oe, que a magnetização ZFC aumenta com a diminuição da temperatura até o valor máximo 2,80 μ_B/(f.u.), respectivamente, enquanto no processo FC ocorre uma diminuição da magnetização a partir do valor máximo 2,85 μ_B/(f.u.) para a manganita h-ErMnO₃. Como podemos observar, para a mesma amostra, os momentos magnéticos ZFC tem sempre valores menores comparados com os momentos magnéticos FC. Isso porque quando as amostras são resfriadas com um campo magnético aplicado (modo FC), este tende a levar uma direção preferencial no alinhamento magnéticos, aumentando a magnetização para valores maiores.

4.1.6 Espectroscopia Raman em temperatura ambiente

Com relação as medidas de espectroscopia Raman a temperatura ambiente, temos como objetivo identificar e classificar as simetrias dos modos vibracionais. Figura 37 mostra o espectro Raman não polarizado medido em temperatura ambiente (T = 300 K) na região 70 < ν < 900 cm⁻¹ para a manganita h-ErMnO₃. De forma geral, os espectros Raman da manganita ErMnO₃ são típicos de perovskitas hexagonais [97,98] mostrando um total de 11 modos, onde a literatura discute com mais detalhes apenas 9 de acordo com a Tabela 7, onde temos a comparação entre algumas frequências dos fônons óticos ativos no Raman entre a manganita h-ErMnO₃ policristalina

e monocristalina. Dentre as vibrações caracterizadas, podemos destacar as de estiramento simétrico A_1 (684 cm^{-1}) que corresponde a vibrações de alongamento dos oxigênios apicais O1 e O2 nas bipirâmides tetragonais [52]. Essas vibrações modulam a polarização ao longo do eixo- z . O modo E_2 (297 cm^{-1}) corresponde ao modo da rede e envolve os deslocamentos dos íons O e Mn e depende da distância Mn-O e da sua constante de força. Os modos A_1 (242 cm^{-1}) envolvem os deslocamentos dos íons terra rara Er e dos oxigênios O. Este modo envolve o deslocamento dos íons terras raras ao longo do eixo- c onde movimentos influenciam nos movimentos dos oxigênios O1 e O2 [52]. Estes dois últimos possuem uma frequência maior para as manganitas monocristalinas comparado com as policristalinas enquanto os modos de estiramento simétricos possuem uma frequência maior para os policristais. Os modos A_1 (139 cm^{-1}) correspondem aos deslocamentos do íon terra rara Er ao longo do plano ab fora de fase enquanto o modo E_2 (118 cm^{-1}) corresponde aos deslocamentos do íon terra rara (Er) ao longo da direção c .

Figura 37: Espectro Raman em temperatura ambiente da manganita h-ErMnO₃.



Fonte: Própria autoria.

Tabela 7: Números de ondas em cm⁻¹ e atribuições de alguns modos Raman da manganita h-ErMnO₃.

ErMnO ₃	ErMnO ₃ [51] [98,99]	Simetria	Vibração
686	684	A ₁ (4)	+ $\tilde{\chi}(\text{O1})$ - $\tilde{\chi}(\text{O2})$
641	592	E ₂ (6)	$x, y(\text{O3})$ - $x, y(\text{O4})$
465	464	A ₁ (3)	$x, y(\text{O1, O2})$ - $x, y(\text{Mn})$
417	430	A ₁ (2)	$\tilde{\chi}(\text{O4, O3})$ - $\tilde{\chi}(\text{Mn})$
366	343	E ₂ (5)	$x, y(\text{O1, O2, O4})$ - $x, y(\text{O4, Mn})$
298	305	E ₂ (4)	$\tilde{\chi}(\text{O2, O1})$ - $x, y(\text{O4})$
232	266	E ₂ (3)	$x, y(\text{Mn})$ - $\tilde{\chi}(\text{O3, O4})$
139	148	E ₂ (1)	$x, y(\text{Er1})$ - $x, y(\text{Er2})$
118	138	A ₁ (1)	+ $\tilde{\chi}(\text{Er1})$ - $\tilde{\chi}(\text{Er2})$

Fonte: Própria autoria.

4.1.7 Espectroscopia Raman em baixas temperatura

Na Figura 38 é mostrado o espectro de fônon da manganita h-ErMnO₃ em função da temperatura, no intervalo de 10 K < T < 230 K para o h-ErMnO₃. Os espectros mostram comportamento típico de estrutura hexagonal P6₃cm, onde conseguimos analisar com mais detalhes 4 modos principais para o h-ErMnO₃ até a temperatura de T = 10 K. Nenhuma evidência de transição de fase estrutural foi observada nos espectros de fônons da manganita h-ErMnO₃, corroborando os resultados de DRX em função da temperatura.

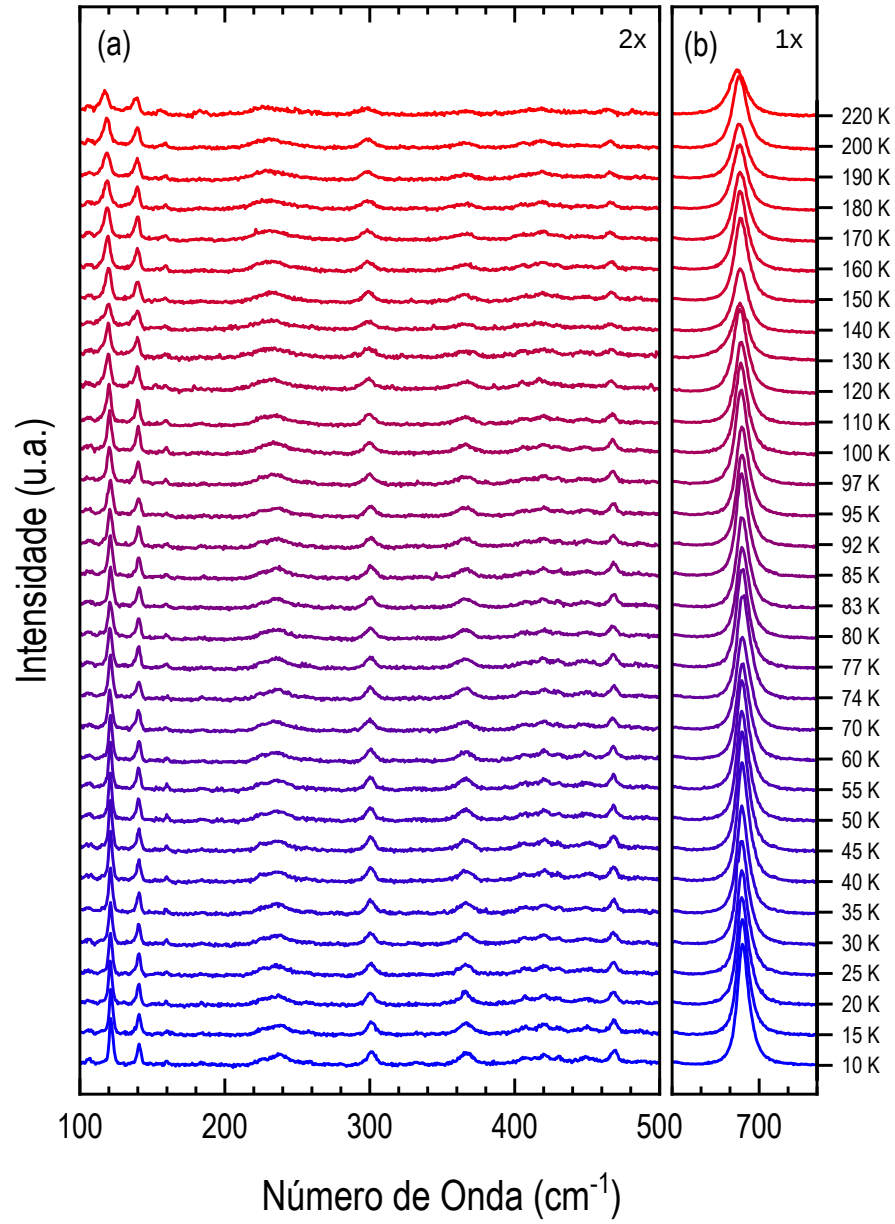
A partir dos ajustes dos espectros Raman obtivemos o comportamento dos fônons óticos com a temperatura para a manganita h-ErMnO₃, como mostra a Figura 39 [41].

Em geral, na ausência de mudanças estruturais significativas espera-se que a redução da célula unitária devido a redução da temperatura do sistema resulte no aumento na energia dos fônons, cuja dependência com a temperatura é expressa pelo modelo proposto por Balkanski [100], onde a contribuição anarmônica da energia do fônon com a temperatura é expressa por:

$$\omega = \omega_0 - C \left[1 + \frac{2}{\exp(\hbar\omega_0/k_B T) - 1} \right] \quad (4.5)$$

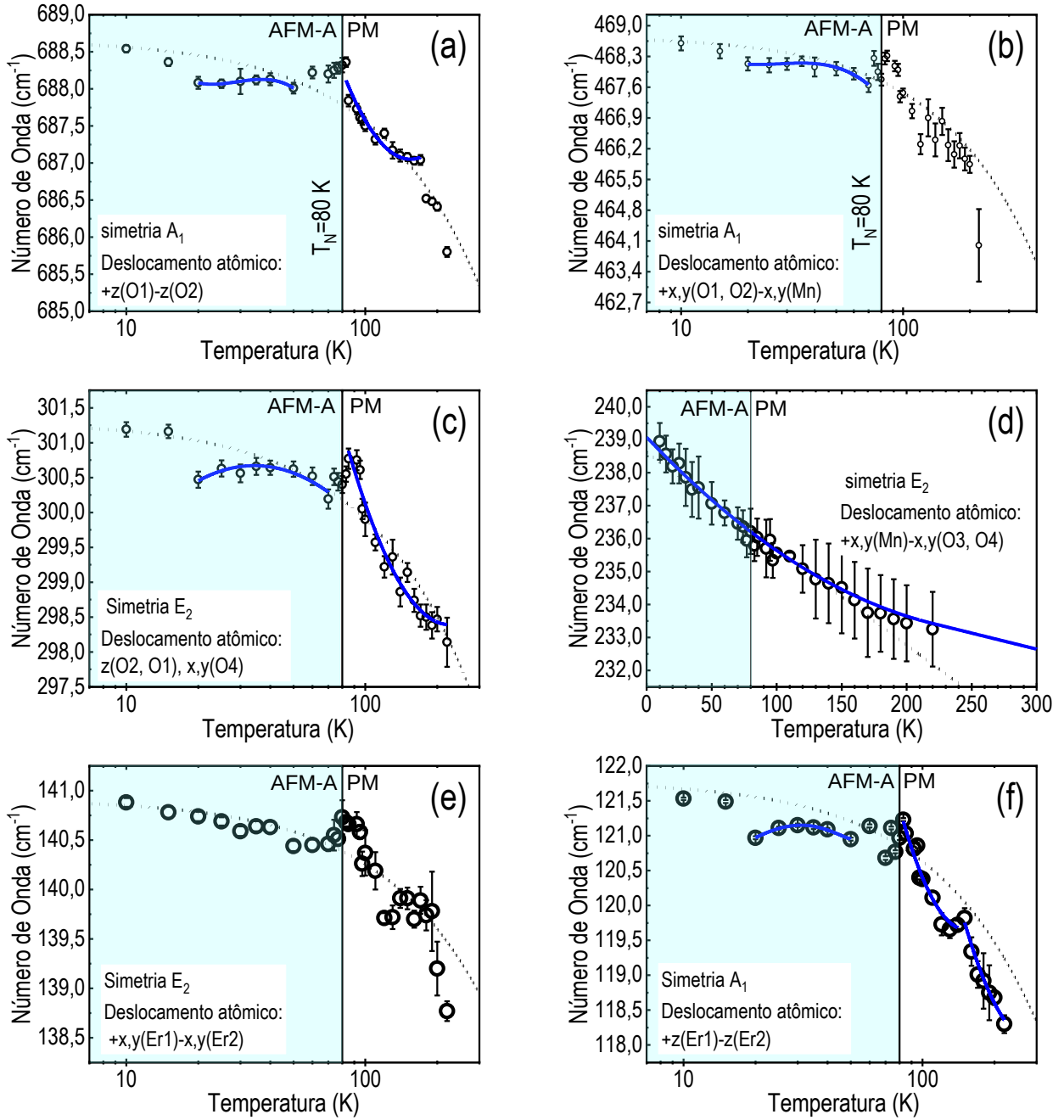
onde C e ω_0 são parâmetros ajustáveis da curva experimental. Assim, na ausência de transição estrutural ou qualquer outra anomalia, o comportamento usual da posição do fônon é exibir uma saturação para uma certa região em baixas temperaturas, a partir da qual a posição decresce monotonicamente.

Figura 38: Espectros Raman no intervalo de temperatura entre 10 K e 220 K da manganita h-ErMnO₃.



Fonte: Própria autoria.

Figura 39: Número de onda versus temperatura para o modo A_1 (686 cm^{-1}): alongamento simétrico do Mn contra O (a), modo A_1 (464 cm^{-1}): alongamento simétrico do Mn contra O (b), modo de rede E_2 (298 cm^{-1}): deslocamento anti-simétrico do Mn contra O (c), e também os modos de rede E_2 (232 cm^{-1}) (d), o modo A_1 (138 cm^{-1}): Er no plano ab (e) e o modo A_1 (118 cm^{-1}): Er na direção c (f) para o h-ErMnO_3 . A linha sólida vertical a 80 K representa a temperatura de transição PM-AFM (T_N). As linhas tracejadas pretas são o ajuste matemático baseado no modelo de Balkanski, e as linhas sólidas azuis são o ajuste quadrático para os modos que acoplam os parâmetros de ordem antiferromagnética e ferroelétrica. A escala linear é usada em (d) para enfatizar a diferença entre o modelo de Balkanski e a correlação quadrática (linha azul contínua) entre o número de onda e a temperatura. A região azul representa o ordenamento AFM-A ($T < 80\text{ K}$) e a região clara representa o ordenamento PM.



Fonte: Própria autoria.

Para analisar em escala local a conexão entre o desvio no comportamento monotônico com as transições isoestruturais usamos a espectroscopia Raman. Observamos que a frequência de

todos os modos (Figura 39) analisados sofre um desvio no comportamento de Balkanski na região paramagnética ($90 \text{ K} < T < 190 \text{ K}$), caracterizados por um endurecimento dos fônons.

Na Figura 39, mostramos a dependência da temperatura do número de onda dos modos selecionados. Os modos observados revelam diversas características que se desviam do comportamento anarmônico usual. Por exemplo, o modo 686 cm^{-1} , que corresponde ao estiramento simétrico dos grupos moleculares MnO_5 [51], é sensível a possíveis mudanças no ordenamento magnético e aos deslocamentos sofridos nos cátions metálicos à medida que a temperatura diminui. Observamos um aumento acentuado no número de ondas para todos os modos com a diminuição temperatura. Ao contrário do observado em monocristais [51], o modo 686 cm^{-1} apresenta um desvio do comportamento monotônico de 170 K que se estende até a temperatura Néel (80 K), caracterizado pelo perfil quadrático do número de onda do fônons. O endurecimento do modo 686 cm^{-1} em torno de 80 K é esperado devido ao ordenamento antiferromagnético da sub-rede de Mn, resultando em sua transição magnética conhecida. No entanto, ao contrário dos monocristais [51], o desvio do comportamento anarmônico usual para os modos vibracionais mostra que os *spins* de Mn influenciam o comportamento dos fônons em temperaturas muito mais altas do que o esperado, em torno de 170 K . Observando os parâmetros da rede, verificamos que a dependência da deformação com a temperatura corresponde ao perfil do modo vibracional no intervalo, evidenciando o acoplamento entre deformação e ordenamento magnético em h-ErMnO_3 , como mostrado na Figura 27. Além disso, algumas peculiaridades ainda aparecem neste intervalo de temperatura: o modo suaviza quase monotonamente até 60 K ; abaixo disso, outro amolecimento entre 50 e 20 K , e depois disso, o modo endurece para a tendência anarmônica esperada. Surpreendentemente, o amolecimento em torno de 50 K ocorre na região onde o acoplamento magnetoelétrico é relatado [56].

Além disso, comparando todos os modos, observamos o mesmo amolecimento nos modos que envolvem deslocamentos de Mn e O e o deslocamento de Er no eixo c. Os modos mais sensíveis são o alongamento antissimétrico (298 cm^{-1}) relativo aos deslocamentos de Mn-O no plano equatorial (x,y[O4]) e no plano apical (z[O1, O2]) e o modo de rede Er (118 cm^{-1}). Devido à crescente interação entre os momentos de *spin* do Mn, que tendem a se ordenar antiferromagneticamente à medida que a temperatura diminui, o modo de estiramento antissimétrico em 298 cm^{-1} é notavelmente mais sensível ao efeito de magnetostrição e reflete a excelente correlação entre 686 e 118 cm^{-1} . Os modos 298 e 118 cm^{-1} começam a se acoplar magneticamente em torno de 200 K , mas com dois inícios diferentes. Ambos seguem dependência quadrática com temperatura de 200 a 80 K , enquanto o modo 118 cm^{-1} apresenta dois regimes: um de 200 a 150 K e outro de 150 a 80 K .

A existência de dois regimes diferentes no acoplamento *spin*-rede na manganita h-ErMnO₃ policristalina, evidenciado pela dependência do número de onda com a temperatura do modo da rede Er (118 cm⁻¹), mostra a ativação dos momentos paramagnéticos Er na sub-rede ferroelétrica. Além disso, a temperatura de ativação do momento paramagnético Er reflete em um endurecimento linear gradual entre 150 e 220 K do fônon de 686 cm⁻¹, que é suscetível ao ordenamento magnético. Abaixo de 150 K, ambos os modos (118 e 686 cm⁻¹) continuam endurecendo quadraticamente até T_N. Abaixo de T_N, alguns pequenos amolecimentos de fônons são observados por meio de espectroscopia de ultrassom ressonante [101]. A renormalização da frequência do fônon com perfil quadrático na sub-rede Mn indica um caso especial de acoplamento de parâmetros de ordem, atribuído a simetrias magnéticas mais restritas e à possibilidade de acoplamento magnetoelétrico quadrático [102]. Ainda assim, o perfil quadrático do amolecimento do fônon da sub-rede de Mn nesta temperatura confirma a proposta de Meier et al. [29] para a interação de sub-redes Mn e Er logo abaixo de T_N. Além disso, o comportamento anarmônico é seguido na faixa de 70 - 45 K. Abaixo de 45 K, observamos uma nova suavização do modo 118 cm⁻¹, que coincide com a suavização do modo 686 cm⁻¹. O amolecimento abaixo de 50 K em ambos os modos coincide com um pico no sinal magnetoelétrico em 44 K [56] e é evidência de alinhamentos ferrimagnéticos transitórios entre as camadas atômicas Er e Mn até 20 K. Abaixo de 20 K, os fônons endurecem devido as inversões de *spin* causadas por frustração magnética e os *spins* realinham antiferromagneticamente até 10 K.

Para analisar com mais detalhes os mecanismos responsáveis pelo acoplamento magnetoelétrico relatado para a manganita h-ErMnO₃ policristalina através da espectroscopia Raman, iremos relacionar os parâmetros de ordem Q com variações na largura de linha do fônon e no quadrado da frequência

$$\Delta\Gamma \propto \Delta\omega^2 \propto AQ^2 + BQ^4 \quad (4.6)$$

onde Γ é a largura de linha do fônon, ω é o número de onda do fônon, Q é o parâmetro de ordem, A e B são as constantes de acoplamento para parâmetros quadráticos e de quarta ordem, respectivamente, com B geralmente pequeno. Além disso, se $\Delta\omega$ for pequeno (<2%), $\Delta\omega^2$ pode ser aproximado por $\Delta\omega^2 \sim \Delta\omega$ [103–105]. Por outro lado, o acoplamento *spin*-rede proposto por Fennie [106] usa um modo ativo IR para acoplar os ordenamentos ferromagnetismo e ferroelétrico na mesma fase, criando um forte estado ferromagnético-ferroelétrico que usa deformação para ajustar os parâmetros de ordem múltipla. Este mecanismo de acoplamento *spin*-fônon foi usado para criar um forte estado ferromagnético-ferroelétrico em filmes finos de EuTiO₃ [107] e propor a magnetoeletricidade em *bulk* em manganitas e ferritas [108]. Este mecanismo *spin*-fônon geral é dado como

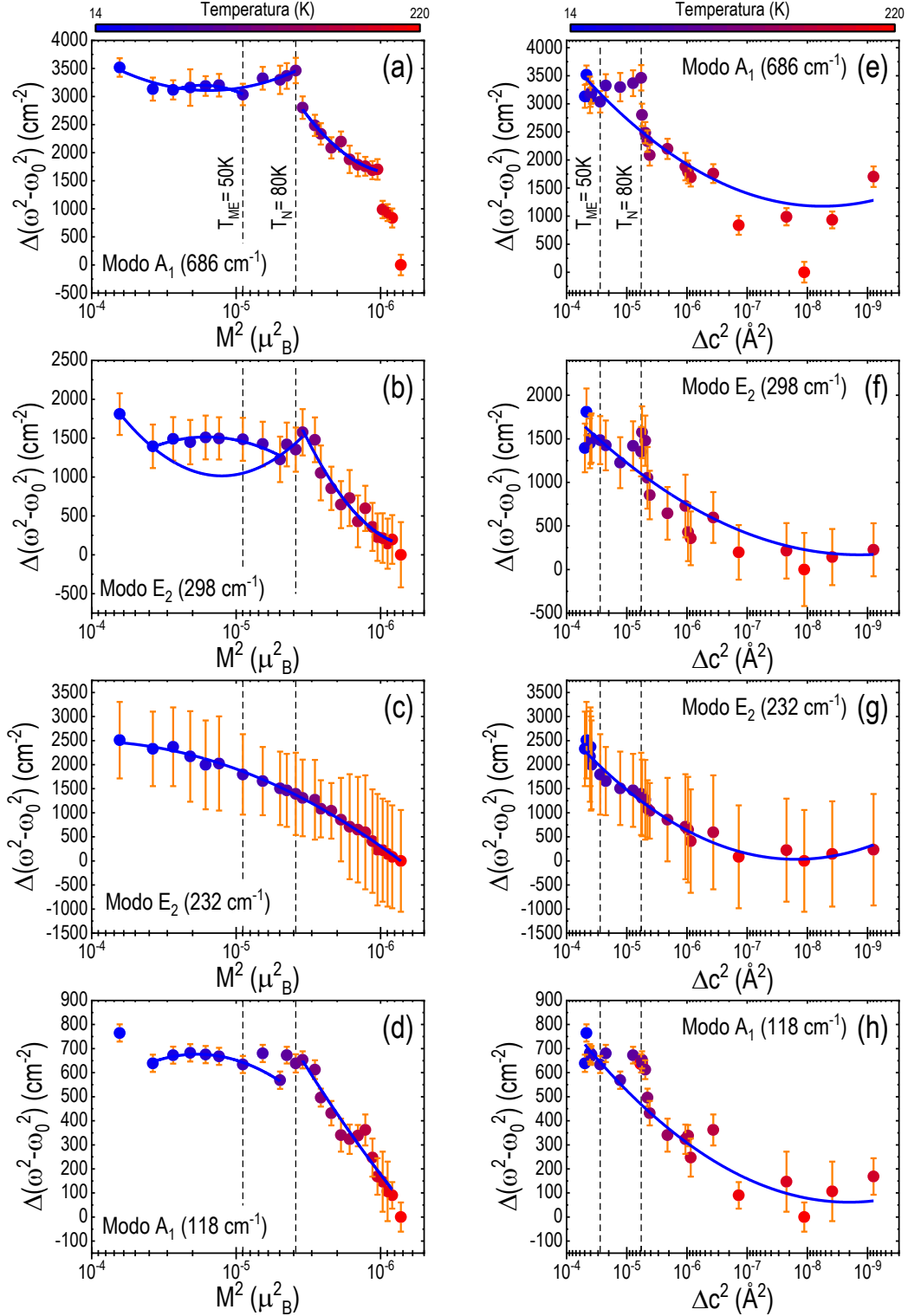
$$\omega^2 = \omega_0^2 - \lambda \langle S_i \cdot S_j \rangle \quad (4.7)$$

onde ω é o número de onda do fônon ativo por IR, ω_0 é a frequência do fônon em 0 K, λ é a constante de acoplamento e é a função de *spin* de correlação entre os *spins* vizinhos mais próximos. Assim, a dependência do número de onda com a temperatura carrega a resposta de magnetização e deformação de parâmetros de ordem múltipla para h-ErMnO₃ e pode ser quadrada separadamente com magnetização e deformação para obter o perfil e sinal constante de acoplamento.

A Figura 40 mostra a dependência com os quadrados de deformação e magnetização da diferença nos quadrados dos números de onda. Podemos observar a convolução das constantes de acoplamento quadráticas presentes em cada modo. As constantes de acoplamento mais notáveis estão relacionadas ao modo E₂ (232 cm⁻¹) ativo por IR e refletem a dependência quadrática pura do ω^2 com ordens magnéticas e elásticas. Olhando para trás, para a dependência do número de onda da temperatura para o modo E₂ (232 cm⁻¹) em toda a faixa de temperatura [Figura 39(d)], presumir-se-ia uma constante de acoplamento $-\lambda^2$ pura como parâmetro de ordem primitiva. Surpreendentemente, as Figura 40(c)–(g) mostram constantes de acoplamento para o modo E₂ (232 cm⁻¹) que diferem no sinal para ordens magnéticas e elásticas. Para toda a dependência magnética, a constante de acoplamento tem a forma $-\lambda^2$, enquanto para a dependência de deformação, a constante de acoplamento apresenta um perfil $-\lambda^2$. Além disso, o modo E₂ (232 cm⁻¹) corresponde aos deslocamentos iônicos relacionados ao modo cristalográfico K₃, representando assim um parâmetro de ordem primitiva.

Uma vez que o modo 232 cm⁻¹ tem simetria E₂ e não leva em conta o acoplamento magnetoelétrico linear [108], a forma alternativa de acoplar a ordem magnética e elétrica é via deformação, como podemos ver na inserção na Figura 27(e). Além da magnetoelétricidade linear ser proibida por simetria para h-ErMnO₃ [109], a formação de fronteiras, devido ao caráter policristalino da amostra, potencializa as interações de interface. Os contornos de grão são interfaces onde encontramos a coexistência de domínios antiferromagnéticos e ferroelétricos na mesma posição [110], que acoplam a deformação à ordem magnética. Este acoplamento permite a existência de termos de simetria de alta ordem, $\lambda^2 eM$ e $\lambda^2 e^2 M^2$, em simetria hexagonal [101–105,110]. Como o parâmetro de ordem polar é essencialmente uma distorção de rede nos polígonos Er-O, a ordem ferroelétrica está fundamentalmente acoplada à deformação, o que torna possível controlar o acoplamento magnetoelétrico em h-ErMnO₃ policristalino através de deformação de rede.

Figura 40: Dependência das diferenças de posição quadrada do modo A_1 (686 cm^{-1}), modo E_2 (298 cm^{-1}), modo E_2 (232 cm^{-1}) e modo A_1 (118 cm^{-1}) com o quadrado de magnetização (a -d) e o quadrado de deformação (e-h), respectivamente, para a manganita h-ErMnO₃. As linhas pretas tracejadas verticais indicam T_N (80 K) e T_{ME} (50 K). As linhas azuis sólidas são os ajustes quadráticos. O modo E_2 também é ativo IR: o modo 298 cm^{-1} é atribuído ao deslocamento antissimétrico do O₄ no plano ab e o O₂ e O₁ em posições apicais contra Mn, enquanto o modo 232 cm^{-1} é atribuído ao deslocamento antissimétrico de O₃ e O₄ contra Mn no plano ab .



Fonte: Própria autoria.

O modo E_2 (232 cm^{-1}) mostra que as ligações equatoriais de Mn-O₃ e Mn-O₄ governam o acoplamento entre a ordem elástica e magnética. Os deslocamentos relativos do Mn e dos átomos de oxigênio O₃ e O₄ no plano xy estão diretamente acoplados à ordem magnética no eixo z através da ponte O₁-Mn-O₂ e à ordem ferroelétrica através das ligações Er-O₃ e Er-O₄. A magnetostrição, gerada a partir da frustração devido à interação magnética de curto alcance dos *spins* Mn³⁺, liga-se à ordem polar Er³⁺ através do acoplamento ferroelétrico-antiferromagnético impulsionado pelos oxigênios equatoriais, permitindo-nos projetar diferentes propriedades e estados fundamentais no h-ErMnO₃ policristalino monofásico [86]. Observando o comportamento dos demais modos na Figura 40, descobrimos que o modo ativo IR E_2 (298 cm^{-1}) apresenta uma excelente correlação com as constantes de acoplamento dos modos ativos Raman A_1 (686 cm^{-1}) e A_1 (118 cm^{-1}). O comportamento geral da constante de acoplamento é o mesmo para os modos 686 , 298 e 118 cm^{-1} e exibe uma competição entre ordens magnéticas e elásticas. Há uma clara convolução das constantes de acoplamento originadas pelas ordens magnética e elástica que refletem na concavidade da curva ω^2 com cada parâmetro.

De 200 K até T_N , esses modos refletem a mesma constante de acoplamento λ^2 devido à forte deformação na rede originada na magnetostrição devido aos *spins* antiferromagnéticos Mn³⁺ dominando a interação magnética de curto alcance em altas temperaturas. Abaixo de T_N , as constantes de acoplamento entre os modos A_1 (686 cm^{-1}) e A_1 (118 cm^{-1}) assumem a mesma forma (λ^2), e a frustração da rede desempenha um papel importante na modulação do alinhamento magnético interplanar dos íons Mn³⁺. Em $T = 50\text{ K}$, esse alinhamento torna-se ferrimagnético, conforme mostrado pela tendência de amolecimento do modo A_1 (686 cm^{-1}). Além disso, os deslocamentos relativos entre os átomos de Mn e O no plano xy e no eixo z no modo E_2 (298 cm^{-1}) correspondem ao modo cristalográfico K_1 investigado por 'Tošić' *et al.* [8] via DFT. O modo K_1 possui acoplamento quadrático com a magnetização para o h-ErMnO₃, conforme mostrado na Figura 40(b).

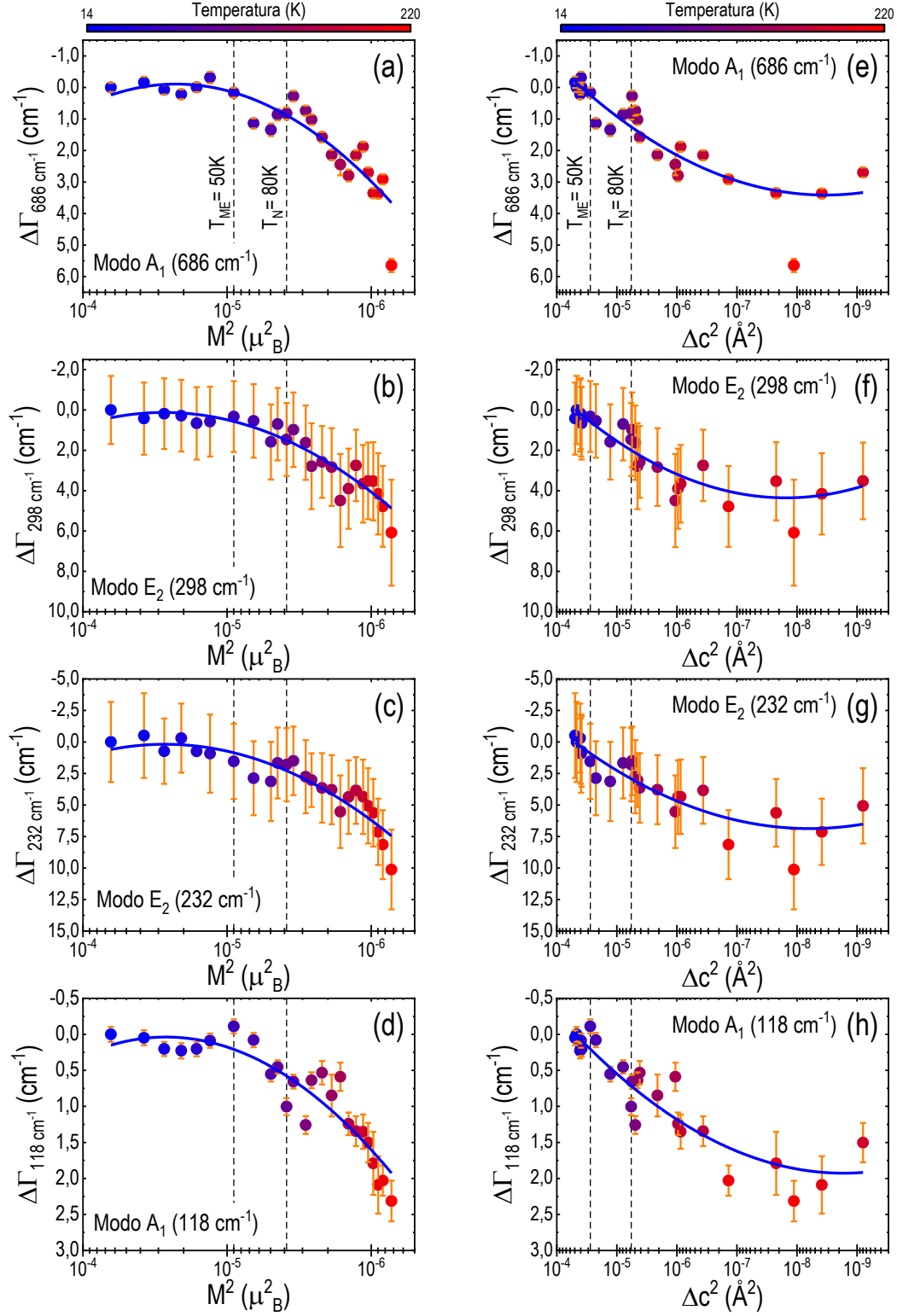
O modo de magnetostrição, E_2 (298 cm^{-1}), acopla com as vibrações do modo A_1 (686 cm^{-1}) do grupo molecular MnO₅ e com a deformação ao longo do eixo c (átomos de Er), e esse acoplamento se estende até baixas temperaturas. Consequentemente, o modo ferroelétrico, A_1 (118 cm^{-1}), que corresponde à formação de dipolos elétricos no sítio Er, acopla-se à magnetização via deformação para gerar o efeito magnetoeletrônico em torno de 50 K. Surpreendentemente no intervalo de 25 a 50K, o modo A_1 (686 cm^{-1}) apresenta uma mudança na tendência geral da constante de acoplamento. Abaixo de 50 K, a constante de acoplamento muda de $+\lambda^2$ para $-\lambda^2$, e o modo A_1 (686 cm^{-1}) começa a se acoplar ao modo A_1 (118 cm^{-1}) através do modo E_2 (298 cm^{-1}) [veja a linha azul sólida na Figura 40, gráfico (b) e (f)]. A existência destes acoplamentos quadráticos

para ordens magnéticas e elásticas permite a ocorrência do acoplamento magnetoelétrico bilinear cruzado para o h-ErMnO₃ monofásico quando a estrutura magnética atinge o ordenamento ferrimagnético na temperatura de transição magnetoelétrica (50 K).

Assim, o acoplamento magnetoelétrico passa a ser mediado por o modo E₂ (298 cm⁻¹) porque liga o magnetismo no ponto xy plano e a deformação no eixo z devido ao O₁, O₂ e deslocamentos de íons O₄ em relação ao Mn. A mediação de deformação do acoplamento magnetoelétrico no h-ErMnO₃ policristalino é possível uma vez que os domínios ferroelétricos sempre coincidem com os domínios antiferromagnéticos [86].

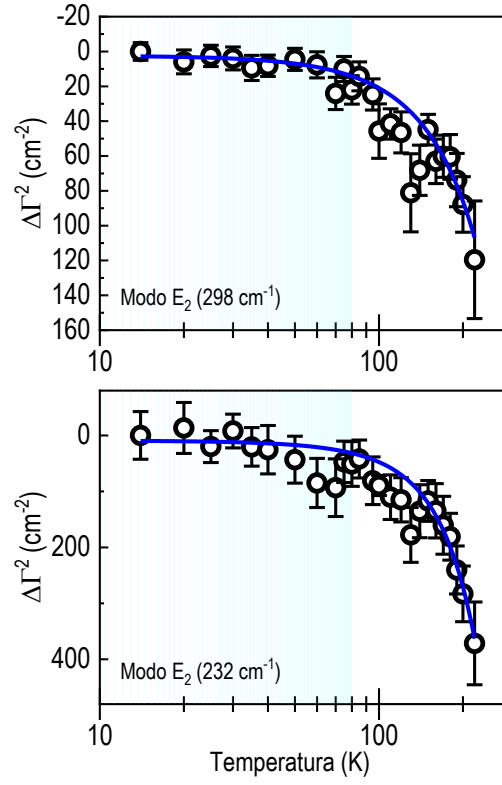
Uma forma alternativa de investigar o acoplamento dos fônons com os ordenamentos magnéticos e elásticos consiste na observação da dependência desses parâmetros com a largura de linha do fônôn. A Figura 41 mostra a dependência da largura de linha do fônôn com a deformação linear e o quadrado da magnetização. Os fônons correspondentes aos números de 118 cm⁻¹ 232 cm⁻¹ e 686 cm⁻¹ sofrem variações nas temperaturas onde ocorrem os ordenamentos magnéticos (80 K) e o sinal magnetoelétrico (50 K). Observamos que a energia do modo 686 cm⁻¹ sofre uma diminuição seguida de um aumento no intervalo 50 K < T < 80 K com o aumento da magnetização e da deformação, enquanto a energia do modo 118 cm⁻¹ aumenta com a magnetização e deformação no mesmo intervalo de temperatura indicando o acoplamento de ambos os fônons e contribuição para o efeito magnetoelétrico. Abaixo de 50 K, as energias dos modos 686 e 118 cm⁻¹ diminuem com aumentando a magnetização, enquanto, para o modo 232 cm⁻¹, a energia diminui com a deformação e a magnetização logo abaixo a temperatura Néel, persistindo até T = 25 K. Por outro lado, a energia do modo 298 cm⁻¹ permanece estável para variações de magnetização e deformação em todo o intervalo de temperatura, indicando que o modo 298 cm⁻¹ atua como uma ponte para transmissão de energia da vibração do modo 232 cm⁻¹ para os outros fônons. Além disso, notamos que através da dependência do número de onda com a magnetização e deformação dos parâmetros de ordem e considerações de simetria também é permitida a existência de acoplamento de quarta ordem (termo BQ⁴), o que sugere a existência do efeito piezomagnetoelétrico [27] na manganita h-ErMnO₃ policristalina (Figura 42).

Figura 41: Dependência da largura de linha dos modos A_1 (686 cm^{-1}), E_2 (298 cm^{-1}), E_2 (232 cm^{-1}) e modo A_1 (118 cm^{-1}) na magnetização quadrado (a) – (d) e o quadrado de deformação (e) – (h), respectivamente, para a manganita h-ErMnO₃. As linhas pretas tracejadas verticais indicam as temperaturas de Néel ($T_N = 80\text{ K}$) e do sinal magnetoelétrico TME (50 K). As linhas azuis sólidas são os ajustes quadráticos.



Fonte: Própria autoria.

Figura 42: A dependência da largura de linha do fônon relacionada aos parâmetros de ordem com a temperatura para o h-ErMnO₃. A linha azul sólida representa um ajuste polinomial de 4ª ordem: $CQ^0 + AQ^2 + BQ^4$. As grandezas dos coeficientes no ajuste de cada modo são: $Q^0=10^0$, $A=10^{-3}$ e $B=10^{-9}$ para o modo 298 cm⁻¹, e $Q^0=10^1$, $A=10^{-3}$ e $B=10^{-7}$ para o modo 232 cm⁻¹. Esta boa correlação sugere o modo infravermelho ativo 232 cm⁻¹ como um caminho potencial para explorar e projetar o efeito piezomagnetoelétrico na manganita h-ErMnO₃.



Fonte: Própria autoria.

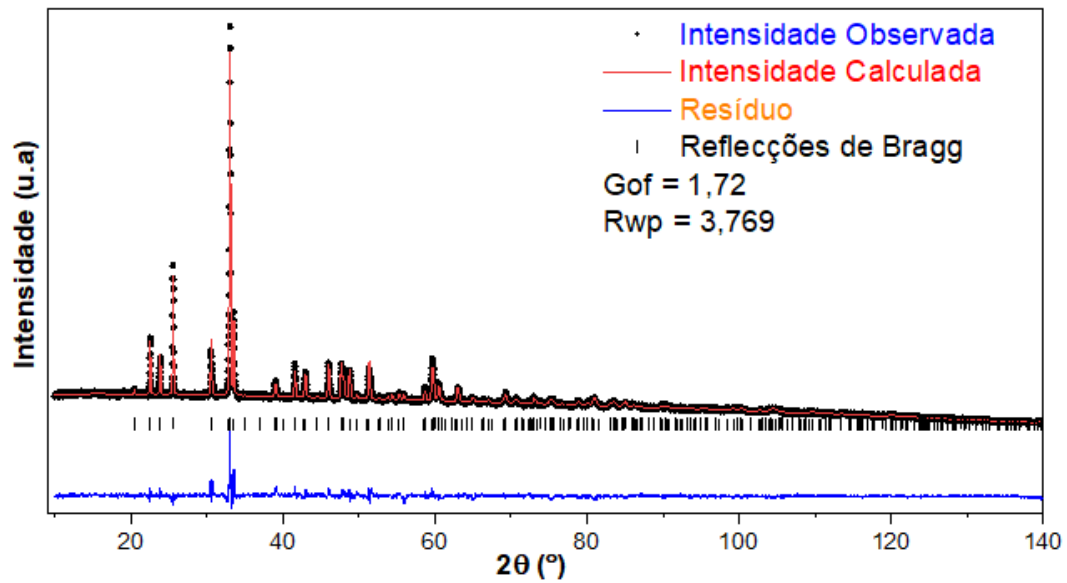
4.2 Manganita o-EuMnO₃

Neste Capítulo apresentamos e discutiremos os resultados obtidos de DRX e Raman a temperatura ambiente ($T = 300$ K), onde além de confirmarmos a obtenção da estrutura desejada, iremos classificar os modos vibracionais para a manganita hexagonal o-EuMnO₃. Posteriormente será apresentada os resultados de DRX, Magnetometria e Raman em função da temperatura para o o-EuMnO₃ onde discutiremos o comportamento dos parâmetros estruturais, magnéticos e vibracionais em baixas temperaturas. Através dos resultados obtidos será feita uma análise inédita e completa da correlação entre os parâmetros estruturais, Raman e magnéticos. Tais resultados fornecem evidências de distorções estruturais, decorrentes do efeito Jahn-Teller cooperativo, distorções rotacionais e acoplamento magnetostrictivo. Tais efeitos estruturais quando analisados juntamente com o acoplamento *spin*-fônon e as interações magnéticas, obtidas a partir dos dados vibracionais e magnéticos, permitem um entendimento inicial sobre as funções de correlação *spin-spin* responsáveis pelos ordenamentos incomensuráveis. Este estudo é essencial devido a dificuldade relatada nos trabalhos em obter a configuração de *spins* na região de temperatura $10\text{ K} < T < 300\text{ K}$. A identificação dos tipos de ordenamentos magnéticos presentes no o-EuMnO₃ se faz necessária para uma investigação sobre possíveis acoplamentos entre ordens magnéticas e elétricas. Além disso o amolecimento dos fônons em conjunto com o comportamento estrutural, fornecem evidências de contribuição de polarons para o efeito termoelétrico observado para o o-EuMnO₃.

4.2.1 Difração de raios-X em temperatura ambiente

A Figura 43 mostra o difratograma da estrutura da manganita EuMnO₃ também depois de se garantir que a reação havia sido concluída como discutido na seção 3.1, onde observamos o padrão experimental, o padrão calculado, o resíduo, os picos Bragg juntamente com os fatores de qualidade do refinamento. A estruturas foi refinada utilizando os dados reportados pelas referências [111,112] para monocristais de EuMnO₃. Os resultados do refinamento confirmam a presença de uma única fase de estrutura Ortorrômbica e grupo espacial Pnma. Os parâmetros de rede e os fatores de qualidades são apresentados nas Tabela 8. Comparando-se os resultados obtidos neste trabalho com os relatados pelas referências acima citada, notamos que as diferenças entre os parâmetros de rede também são menores que 1%. Em consequência observamos uma boa concordância entre os parâmetros de rede refinados neste trabalho e os reportados na literatura. A célula unitária da estrutura monofásicas é mostrada na Figura 44 onde observamos que, como já discutido na Seção 1.3.2, os íons de manganês estão localizados no centro dos octaedros que compartilham seus vértices.

Figura 43: Padrão de difração da estrutura da manganita o-EuMnO₃.



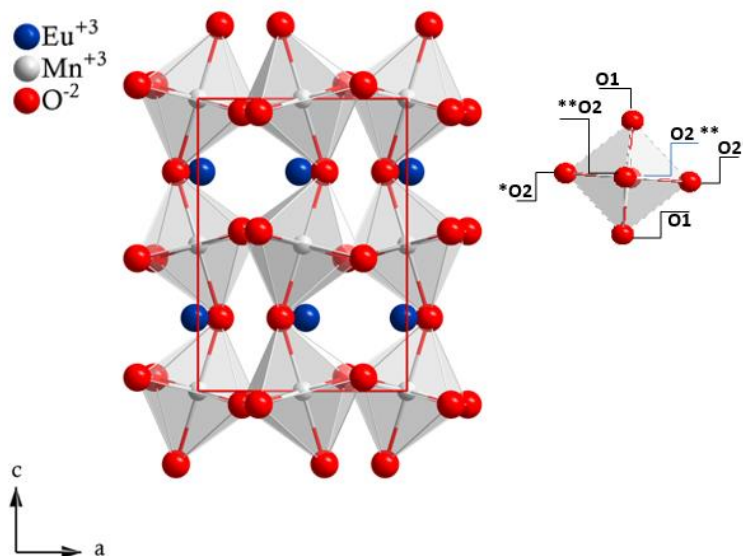
Fonte: Própria autoria.

Tabela 8: Parâmetros de rede e fatores de qualidade do refinamento para a manganita o-EuMnO₃ em comparação com os valores reportados na referência [112].

a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (deg)	β (deg)	γ (deg)
5,34017(22)	5,84752 (23)	7,46422 (30)	90	90	90
Elemento	Sítio de Wickoff	X	y	z	U_{iso} (Å) ²
Eu ³⁺	4c	0,98413	0,07883	0,25000	0,015
Mn ³⁺	4b	0,50000	0,00000	0,00000	0,017
O ²⁻ (1)	4c	0,10523	0,46654	0,25000	0,054
O ²⁻ (2)	8d	0,70972	0,31155	0,04636	0,054
Volume (Å) ³			R _{Bragg} (%)	Rwp (%)	χ^2
232,977(21)			3,553	3,769	1,72

Fonte: Própria autoria.

Figura 44: Células unitárias da manganita o-EuMnO₃ (Pnma) obtida através do refinamento.



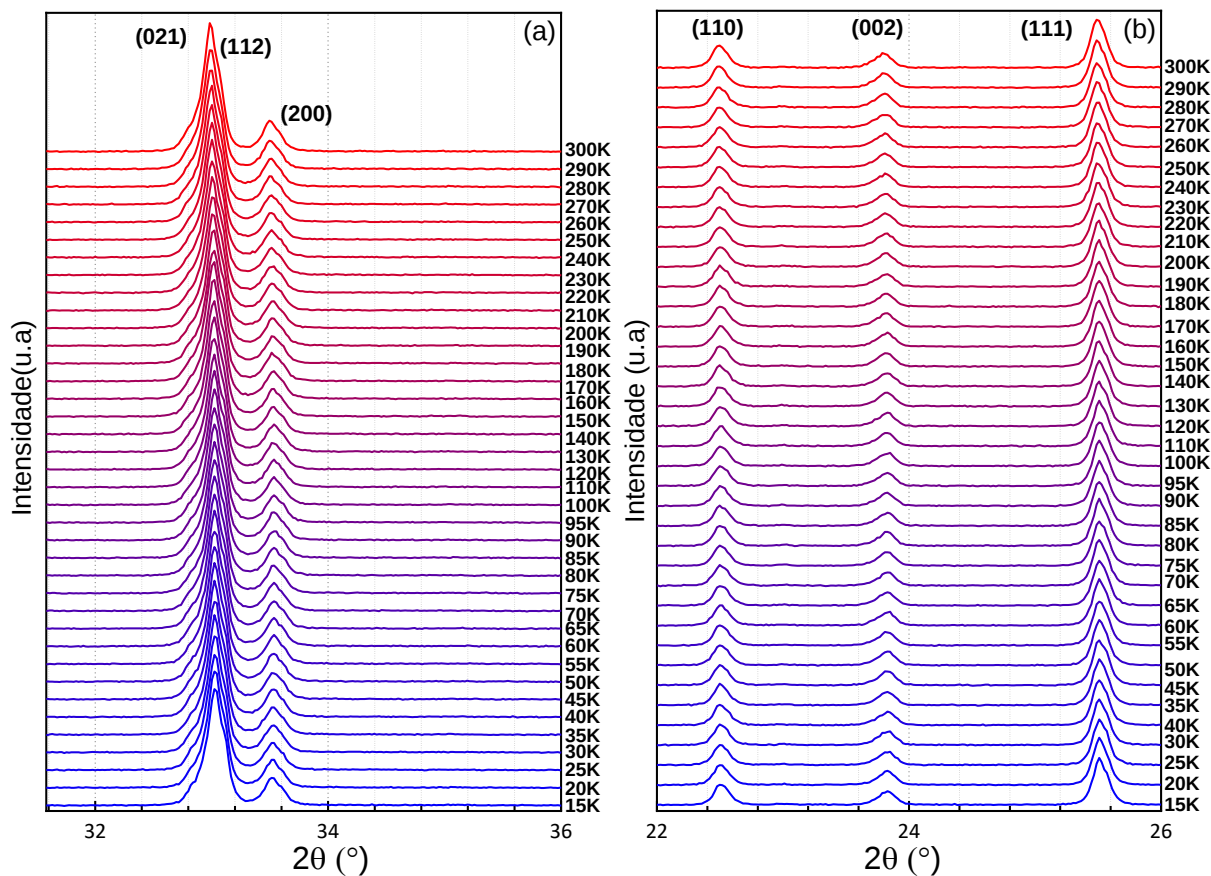
Fonte: Própria autoria.

A célula unitária pode ser visualizada como sendo formada por octaedros MnO₆ que compartilham os oxigênios das extremidades, criando desta forma um arranjo tridimensional. Percebemos ainda que os íons terra rara (Eu³⁺) fica rodeado por doze átomos de oxigênios formando assim uma estrutura do tipo cubo-octaedral.

4.2.2 Difração de raios-X em baixas temperaturas

Para confirmarmos a presença ou ausência de transições de fases estruturais na manganita ortorrômbica o-EuMnO₃ bem como ter indícios do acoplamento *spin*-rede, foram realizadas medidas de difração de raio-X em função da temperatura na rampa de descida (300 K → 14 K) de temperatura para o como mostra Figura 45. Em uma análise preliminar, com base apenas na observação dos difratogramas, observamos a ausência de transições de fase estruturais de primeira ordem para a manganita o-EuMnO₃, no entanto, observamos algumas anomalias em alguns parâmetros estruturais como será discutido. Com relação aos refinamentos para baixas temperaturas, observamos que houve uma variação pequena nos parâmetros de ajustes nas temperaturas de 300 K e 14 K na rampa de resfriamento (300 K→14 K) para a manganita o-EuMnO₃, como mostra a Figura 45.

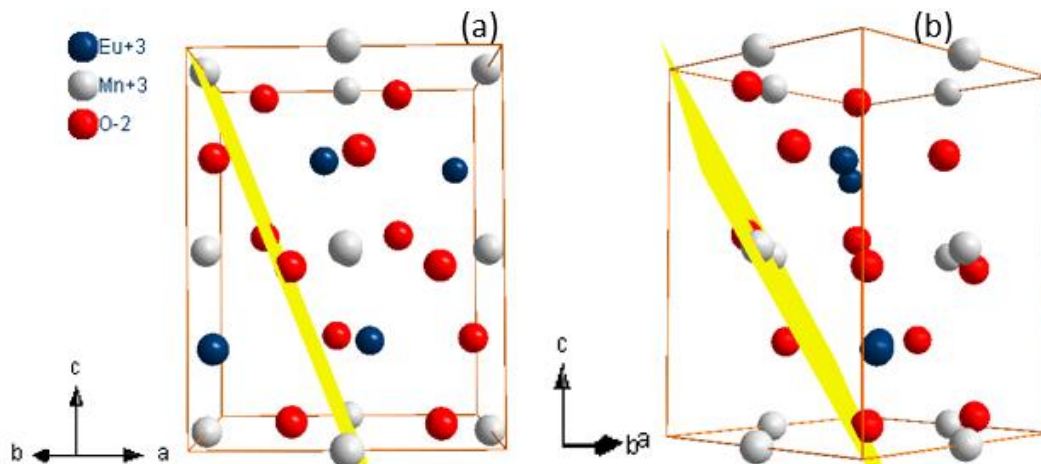
Figura 45: Difratomogramas em função da temperatura da manganita o-EuMnO₃ nos intervalos de temperatura 15 K < T < 300 K em intervalos de 10 em 10 K até 100 K e abaixo de 100 K em intervalos de 5 em 5 K.



Fonte: Própria autoria.

Cada um dos picos em um difratograma corresponde a difração do feixe de raios-x por um determinado conjunto de planos do cristal que estão a uma mesma distância teoricamente. Cada conjunto de planos é identificado através dos índices de Miller hkl (reflexões hkl). Em geral, o que observamos em nosso difratograma é um deslocamento de alguns picos para ângulos maiores com a diminuição da temperatura, como exemplo o pico correspondente a reflexão do plano (021), enquanto o pico correspondente a reflexão do plano (111) se desloca para ângulos menores com a diminuição da temperatura, como destacado na Figura 45, sendo que ambos os planos envolvem átomos de Manganês (Mn) e Oxigênio (O), como mostra a Figura 46.

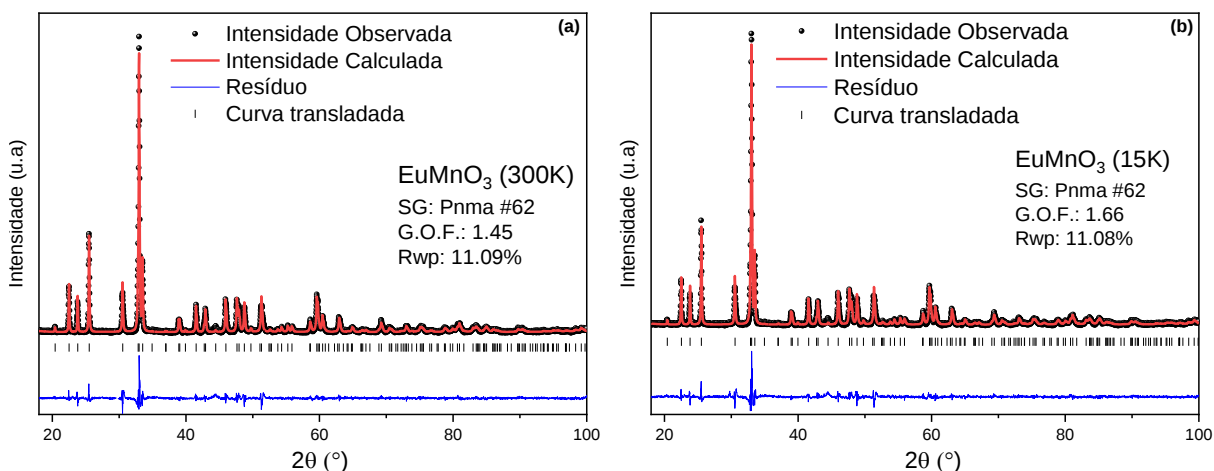
Figura 46: Planos cristalográficos da manganita o-EuMnO₃ correspondentes aos índices de Miller (a) (0 2 1) e (b) (1 1 1).



Fonte: Própria autoria.

A partir dos dados refinados, observamos que as mudanças estruturais são sutis, não é possível identificar alterações na estrutura octaedral no intervalo medido (Figura 47).

Figura 47: Refinamentos dos difratogramas da manganita o-EuMnO₃ nas temperaturas 300 K (a) e 14 K (b) na rampa de descida de temperatura.



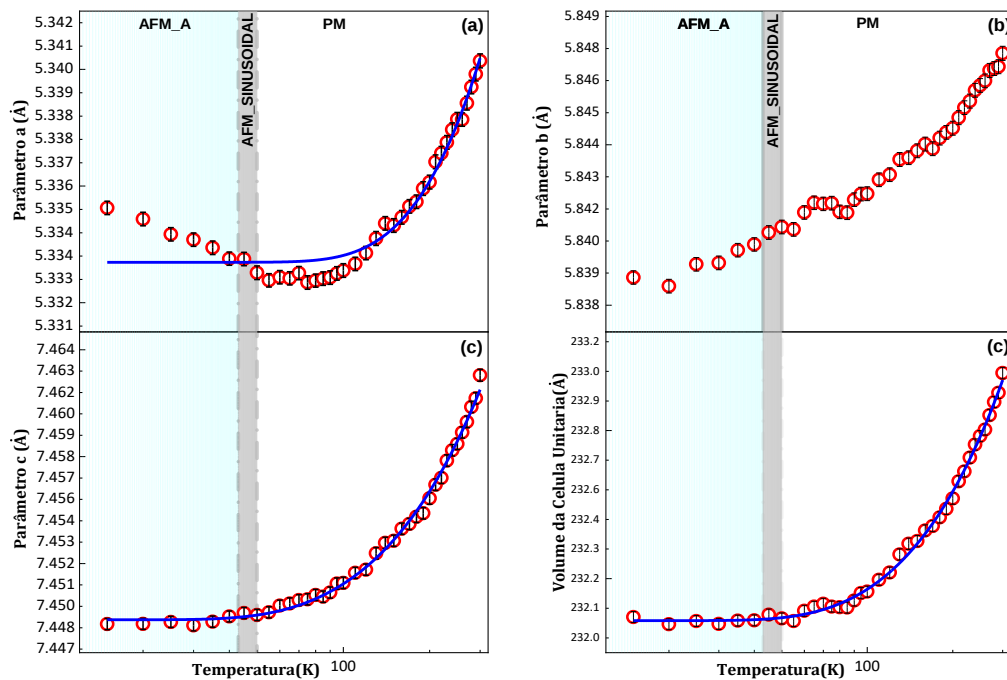
Fonte: Própria autoria.

A Figura 48 mostra o comportamento dos parâmetros de rede e volume da célula unitária em função da temperatura na faixa de 15 a 300 K. A linha sólida representa o ajuste de Einstein-Grüneisen para materiais não magnéticos já apresentado no estudo do h-ErMnO₃.

O parâmetro de rede a (Å), diminui monotonicamente com a temperatura como esperado até a temperatura de 120 K. Abaixo de 120 K, a primeira inflexão aparece, indicando uma contração na direção [100]. Além disso, outra inflexão na curva está presente em 55 K indicando uma

expansão na direção [010] abaixo de 55 K. Esta expansão ocorre próximo a temperatura de ordenamento incomensurável do tipo AFM-sinusoidal ($43 \text{ K} < T < 51 \text{ K}$) relatada nos diagramas de fases obtidos por e também nas curvas de calor específico obtidas por. Esta expansão permanece na região de ordenamento AFM-A ($T < 43 \text{ K}$).

Figura 48: Evolução dos parâmetros de rede a (Å), b (Å), c (Å) e do volume da célula unitária V (Å³) com a temperatura para a manganita o-EuMnO₃, onde temos as regiões ordenamento PM ($T > 51 \text{ K}$), ordenamento AFM-SIN ($43 \text{ K} < T < 51 \text{ K}$), e as regiões de ordenamento AFM-A ($T < 43 \text{ K}$). A linha azul representa o ajuste de Einstein-Grüneisen para materiais não magnéticos e funciona como base de comparação para extrair a deformação relacionada aos parâmetros de rede a (Å), c (Å) e do volume da célula unitária V (Å³).



Fonte: Própria autoria.

Devido à ausência de qualquer mudança estrutural observada em nossos dados de DRX em função da temperatura, atribuímos esse comportamento de expansão na direção [100] aos ordenamentos magnéticos relacionados nas referências [31] [58]. Entre os prováveis ordenamentos magnéticos possíveis, um que corresponderia aos nossos resultados seria o ordenamento ferromagnético (FM) na direção [100] uma vez que tanto o ordenamento sinusoidal quanto AFM-A, envolveria uma competição entre os ordenamentos AFM e FM. Este resultado é bastante interessante, devido à dificuldade relatada em alguns trabalhos em obter a configuração de *spins* para o o-EuMnO₃ em temperaturas abaixo de 300 K. O conhecimento da configuração dos ordenamentos magnéticos é muito importante pois permite entender como esses ordenamentos se relacionam e se acoplam com a polarização elétrica [31,32].

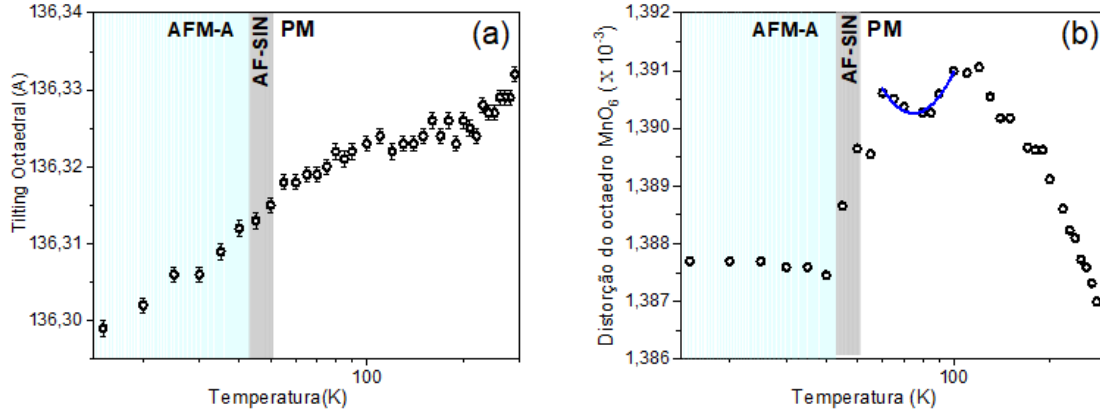
Em relação ao parâmetro b (Å), observamos um desvio da curva de Einstein-Grüneisen abaixo de 120 K, ocorrendo na região onde nossos dados de medidas magnéticas revelam interações AFM de curto alcance, evidenciando efeito magnetostrictivo correspondendo a uma expansão seguida de contração. Tal comportamento ocorre na região é relatado um forte efeito termoelétrico para o o-EuMnO₃ ($T < 125$ K) [113]. Como a origem da energia termoelétrica do o-EuMnO₃ ainda é objeto de discussão, o efeito magnetostrictivo juntamente com os dados da distorção octaedral (Figura 49) sugerem a existência de polarons, o que seria consistente com as discussões dos resultados das medidas de entropia e elétricas feitas no trabalho do Nagajara *et al.* [113]. O volume da célula unitária em função da temperatura também evidencia expansão e contração abaixo de 120 K reforçando a discussão acima.

A partir dos dados de DRX refinados, também analisamos as distâncias interatômicas e ângulos de *tilting* do octaedro envolvendo os íons de manganês e oxigênio (Mn-O), para o o-EuMnO₃, como mostra a Figura 49, pois estas distâncias e ângulos estão intimamente relacionadas com as interações magnética [72] [114]. Observamos, a partir da Figura 50, que o comportamento das distâncias Mn-O para a manganita o-EuMnO₃ apresentou alguns desvios no comportamento monotômico para a distâncias interatômicas Mn-O₂ (1) e Mn-O₂ (2) no plano ab no intervalo de temperaturas $55 \text{ K} < T < 85 \text{ K}$. Estes comportamentos foram similares aos observados para os parâmetros de rede. Além disso obtivemos também a evolução da distorção dos octaedros MnO₆ baseados na equação abaixo:

$$\Delta_d = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left[\frac{d_n - d_{T=300\text{K}}}{d_{T=300\text{K}}} \right]^2 \quad (4.8)$$

contida na referência [67], que mede o quanto as redes octaedral está se distorcendo em relação a sua fase mais simétrica em 300 K levando em conta os desvios das ligações em relação à média, quanto o ângulo de *tilting* octaedral, como mostra a Figura 49. Estes parâmetros estruturais são importantes pois seus valores refletem as interações magnéticas responsáveis pela estrutura de *spin* exibida pela manganita o-EuMnO₃.

Figura 49: Evolução dos ângulos de *tilting* octaedral O-Mn-O(a) ao longo da direção c e das distorções no octaedro MnO_6 com a temperatura para a manganita o- EuMnO_3 , onde temos as regiões que apresentam ordenamento PM ($T > 51\text{K}$) (cor azul), ordenamento AFM-SIN ($43\text{ K} < T < 51\text{ K}$) (cor cinza), e as regiões de ordenamento AFM-A ($T < 43\text{ K}$).



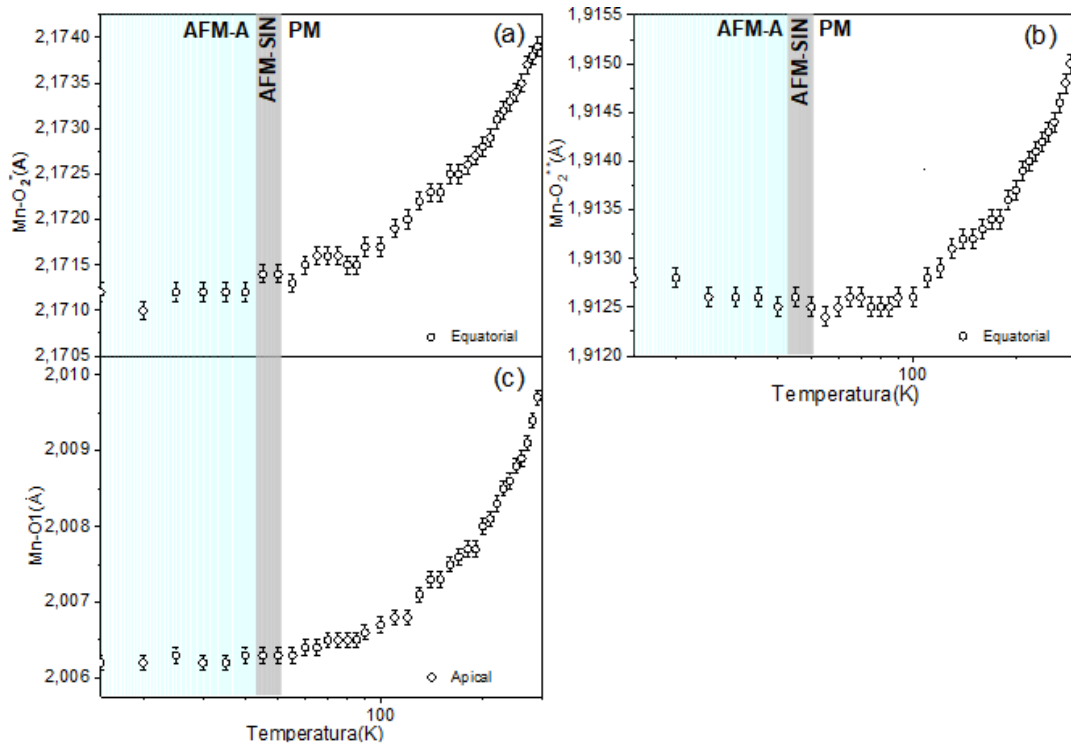
Fonte: Própria autoria.

Observamos, a partir da Figura 50, que ocorrem expansões e contrações nas distâncias interatômicas Mn-O equatoriais, tanto na região magnética, onde ocorre ordenamento AFM-A, abaixo de 43 K, quanto na região PM. Esse comportamento é consistente com um ordenamento magnético mais forte no plano ab, compatível com os ordenamentos relatados para outras manganitas ortorrômbricas [30,115,116] e dado a ausência de transições de fase de primeira ordem. Além disso, as contrações e expansões na região paramagnética ($T < 100\text{ K}$), evidenciam a distorção Jahn-Teller, que conduziriam o ordenamento orbital já relatado para outras manganitas ortorrômbricas [44,67,117,118].

Observamos que a distorção octaedral aumenta com a diminuição da temperatura, que está consistente com a diminuição da inclinação octaedral (Figura 49). Porém, abaixo de 100 K, sofre um desvio do comportamento esperado, coincidindo com a região de temperatura onde ocorrem as contrações e expansões nas distâncias interatômicas Mn-O equatoriais (Figura 50). Estes comportamentos são indícios de ordenamento orbital uma vez que nenhuma anomalia na simetria estrutural é reportada para a manganita o- EuMnO_3 . Observamos que a distorção octaedral sofre uma diminuição na região magnética, isto é, o ordenamento orbital torna a distorção um pouco mais simétrica. Este resultado fornece um indício experimental para a contribuição do ordenamento orbital para a renormalização das frequências dos fônons tanto na região magnética, como já reportado na literatura para outras manganitas dessa família [53,54], quanto na região acima da região magnética. Além disso a distorção octaedro MnO_6 iniciada em já abaixo de 120 K é consistente com a hipótese de existência de polarons [113] pois estes são relacionados a distorções da rede cristalina. Nossos resultados inéditos de DRX em função da temperatura, reforça a hipótese de que os polarons estariam relacionados a energia termoelétrica relatada para o

o-EuMnO₃ [119]. Também observamos que a distorção do octaedro MnO₆ apresenta diferentes comportamentos nas duas regiões magnéticas. Na região com ordenamento incomensurável AFM-SIN (43 K < T < 51 K), ocorre uma diminuição da distorção e na região com ordenamento antiferromagnética AFM-A (T < 43 K) a distorção sofre um aumento. Tais comportamentos fortalecem a hipótese de competição entre interações entre ordenamentos ferro e antiferromagnética [30–32,120] uma vez que as distâncias interatômicas envolvendo os íons de Mn sofrem expansões e compressões nessa faixa de temperatura (T < 100 K).

Figura 50: Evolução das distâncias interatômicas Mn-O com a temperatura para a manganita o-EuMnO₃, onde temos as regiões ordenamento PM (T > 51K), ordenamento AFM-SIN (43 K < T < 51 K), e as regiões de ordenamento AFM-A (T < 43 K).

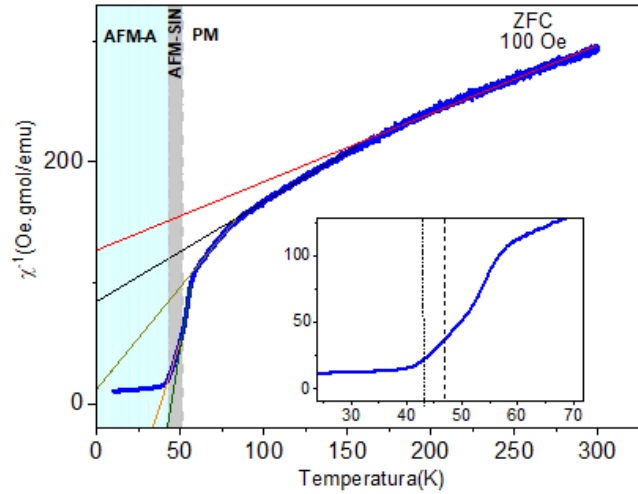


Fonte: Própria autoria.

4.2.3 Magnetometria

Para a manganita o-EuMnO₃, obtivemos a curva de susceptibilidade magnética $\chi^{-1}(T)$ (ZFC) no campo magnético de 100 Oe (Figura 51), as curvas de magnetização M(T) (ZFC-FC) (Figura 52) no intervalo de temperatura 10 K < T < 400 K, bem como as curvas de histerese envolvendo a magnetização M em função do campo magnético externo H para as temperaturas 10 K, 50 K e 300 K (Figura 53). A Tabela 9 mostra os valores da constante de Curie-Weiss na curva ZFC para o campo de 100 Oe, segundo a equação de Curie-Weiss (Eq. (4.3)).

Figura 51: Curvas de Susceptibilidade Magnética ZFC da manganita o-EuMnO₃ sob campo magnético de 100 Oe.



Fonte: Própria autoria.

Tabela 9: Tabela com os valores da constante de Curie-Weiss para a manganita o-EuMnO₃.

T(K)	EuMnO ₃ ZFC (100 Oe)
163 K < T < 300 K	$\theta_{CW} = -221,60$
87 K < T < 154 K	$\theta_{CW} = -103,08$
83 K < T < 60 K	$\theta_{CW} = -72,60$
41 K < T < 60 K	$\theta_{CW} = 44,50$
50 K < T < 41 K	$\theta_{CW} = 38,20$

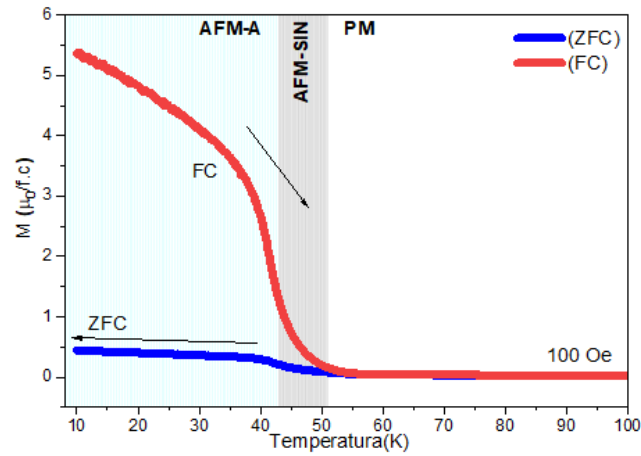
Fonte: Própria autoria.

A curva de susceptibilidade (Figura 51) magnética foi ajustada de acordo com a equação de Curie-Weiss (Eq. (4.3)). A partir dos ajustes obtemos os valores de θ_{CW} que serve de parâmetro indicativo do tipo de ordenamento magnético presente em escala local. Os valores negativos de θ_{CW} no intervalo de temperatura 83 K < T < 300 K evidenciam a presença de ordenamento AFM envolvendo os *spins* do Mn, em escala local, em temperatura muito maiores que as temperaturas de transições magnéticas relatadas na literature [31,72,75]. No entanto, para temperaturas abaixo de 60 K observamos uma mudança no sinal dos valores de θ_{CW} de negativo para positivo indicando a predominância de ordenamento FM dos *spins* do Mn em escala local.

T. Goto *et al.* [75] e T. Kimura *et al.* [72], em seus diagramas de fases obtidos para uma série de manganitas ortorrômbicas, sugerem que abaixo de 60 K ocorrem ordenamentos incomensuráveis [30,31,75,121] que envolvem competição entre interações de primeiros (FM) e segundos vizinhos (AFM). Nossos resultados evidenciam uma interação mais forte entre os primeiros vizinhos, o que pode gerar um desequilíbrio nas interações AFM, gerando ordenamentos magnéticos mais complexos.

As medidas das magnetizações $M(T)$ (ZFC-FC) (Figura 52) mostram uma transição magnética na região de temperatura ($43 \text{ K} < T < 51 \text{ K}$), onde observamos um aumento da magnetização, para o campo magnético de 100 Oe, na região magnética. Este aumento é compatível com a predominância das interações de curto alcance FM, como já discutimos acima. As medidas de histerese magnéticas mostram um laço de histerese já em 300 K indicando interações magnéticas, em caráter local, já em temperatura ambiente e estas aumentam com a diminuição da temperatura como seria esperado, em 10 K, como mostra a, observa-se um grande laço de histerese indicando uma forte predominância de interações FM. Estes resultados indicam a presença de interações entre primeiros e segundos vizinhos FM e AFM, respectivamente.

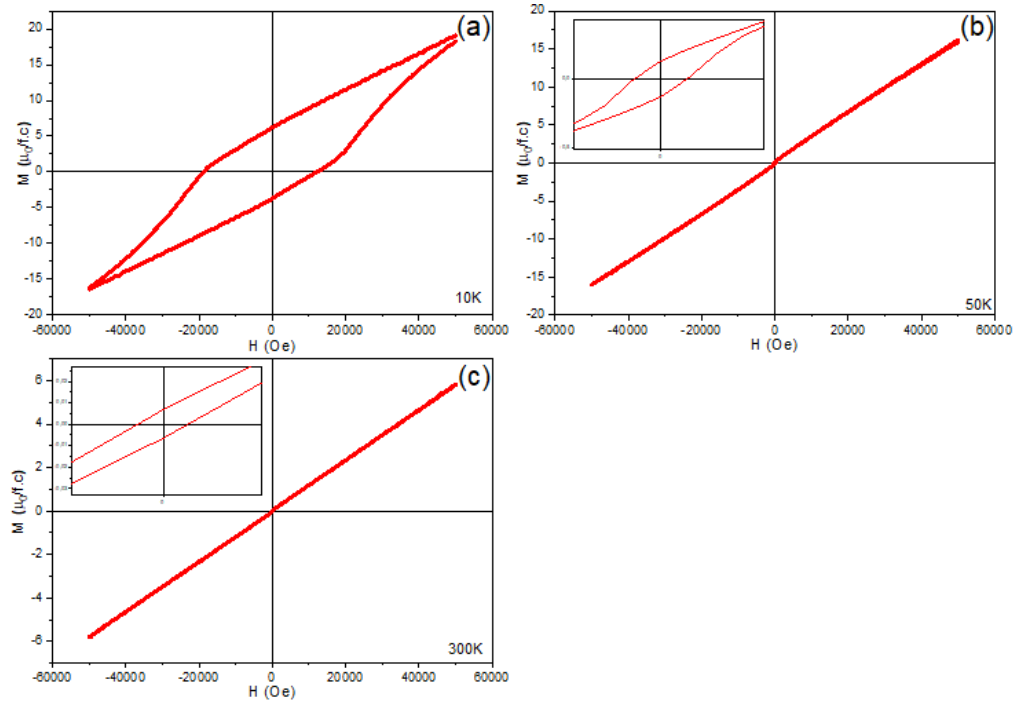
Figura 52: Dependência do momento magnético com a temperatura no intervalo $10 \text{ K} < T < 400 \text{ K}$ para a manganita o-EuMnO₃ sob campo magnético de 100 (Oe).



Fonte: Própria autoria.

A presença de interações FM justificaria as expansões e contrações nos parâmetros de rede a (Å) e b (Å) indicando uma maior interação magnética do plano ab .

Figura 53: Curvas de histerese ($M \times H$) da manganita o-EuMnO₃, medidas em 10 K (a), 50 K (b) e 300 K (c).

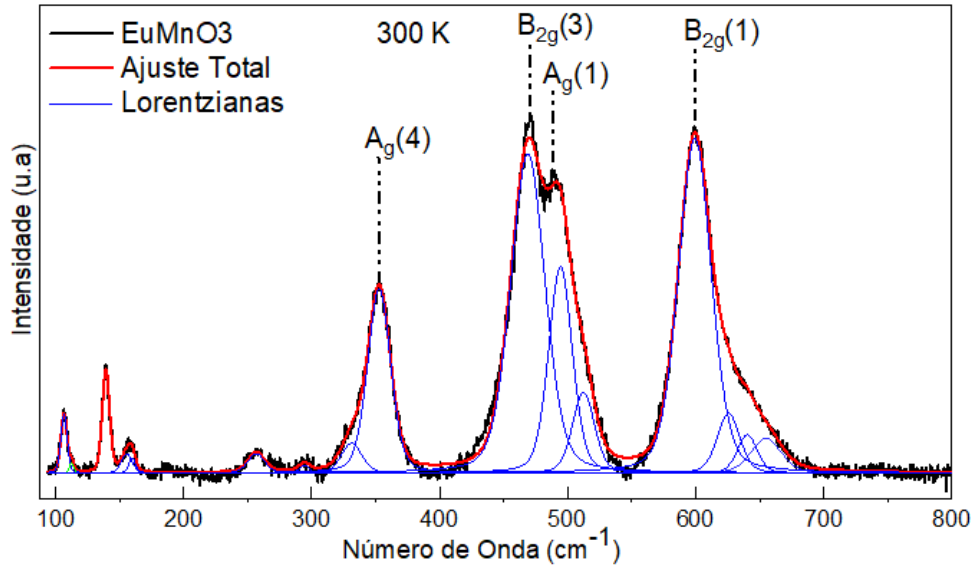


Fonte: Própria autoria.

4.2.4 Espectroscopia Raman em temperatura ambiente

Nesta seção, apresentaremos e discutiremos os resultados experimentais das medidas de espectroscopia Raman a temperatura ambiente ($T = 300$ K) com objetivo identificar e classificar os fônons óticos em termos de resultados previamente reportados na literatura. A Figura 54 mostra os espectros Raman não polarizados medidos em temperatura ambiente ($T = 300$ K) na região $70 < \nu < 900 \text{ cm}^{-1}$ para a manganita ortorrômbica o-EuMnO₃. De forma geral, estes espectros são típicos das perovskitas simples mostrando um total de 14 modos vibracionais, onde a princípio, devido à falta de teoria de grupos para alguns modos, identificamos e analisamos 4 modos mais detalhadamente identificados, de acordo com a Figura 54, os modos $B_{2g}(1)$ e $A_g(1)$ correspondem respectivamente as vibrações de estiramento simétrico e assimétrico dos octaedros MnO₆ [25,53,122,123] nos planos ab. Essas vibrações somente os oxigênios se movem ao longo das ligações Mn-O-Mn, enquanto todos os cátions permanecem em repouso. Neste caso, as frequências correspondentes são determinadas majoritariamente pelas forças das ligações Mn-O. Os modos $B_{2g}(3)$ e $A_g(4)$, correspondem a inclinações dos octaedros MnO₆ [25,53,122,123], enquanto os modos da rede (modos com frequências abaixo de 200 cm^{-1}) muito provavelmente envolvem os deslocamentos dos íons terras raras.

Figura 54: Espectro Raman em temperatura ambiente da manganita o-EuMnO₃.



Fonte: Própria Autoria.

Tabela 10: Números de ondas em cm⁻¹ e atribuições de alguns modos Raman da manganita o-EuMnO₃.

EuMnO ₃ (cm ⁻¹)	EuMnO ₃ [122] [25]	Simetria	Vibração
604	567	B _{2g} (1)	Estiramento simétrico dos oxigênios
497	505	A _g (1)	Estiramento antissimétrico dos oxigênios
474	494	B _{2g} (3)	Rotações fora de fase do MnO ₆ no eixo <i>a</i>
358	334	B _{1g} (4)	Rotações em fase do MnO ₆ no eixo <i>a</i>
250	234	A _g (2)	Rotações em fase do MnO ₆ no eixo <i>b</i>
161	162	B _{2g}	Deslocamento do Eu no eixo <i>a</i>
141	145	B _{3g}	Vibração do Eu no eixo <i>b</i>
110	104	A _g	Vibrações do Eu e do O ₁ no eixo <i>a</i>

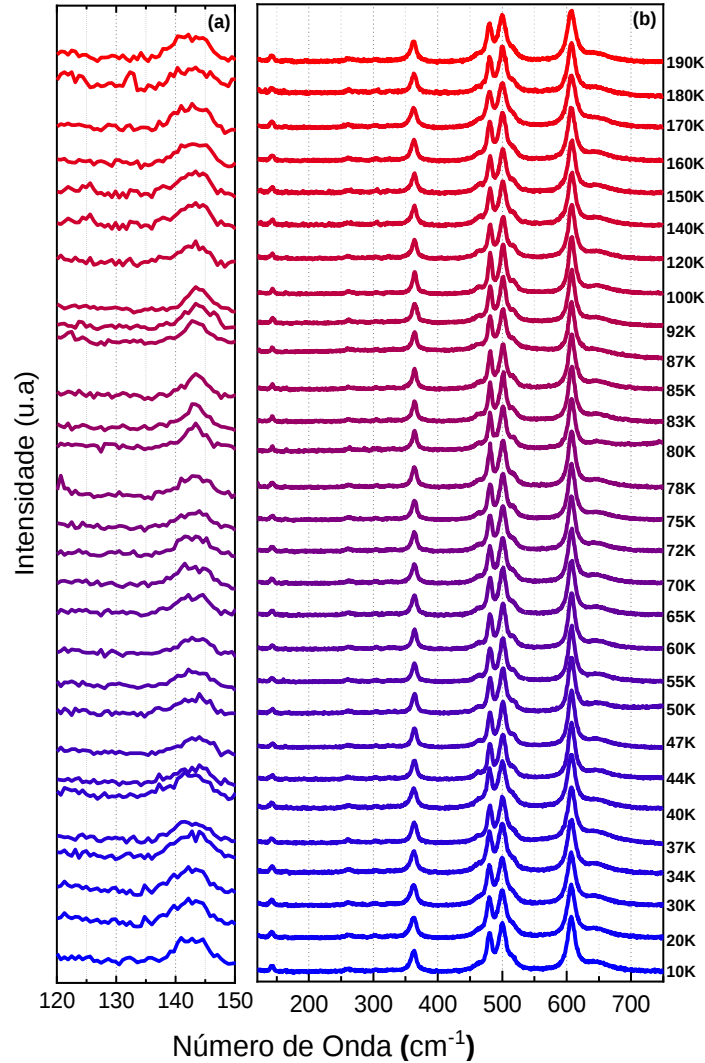
Fonte: Própria autoria.

4.2.5 Espectroscopia Raman em baixas temperatura

Nesta seção, apresentaremos e discutiremos os resultados experimentais das medidas de espectroscopia Raman em função da temperatura com objetivo de analisar comportamento dos fônons óticos e suas relações com o ordenamento magnético e os dados inéditos de distorções estruturais, na tentativa de entender como estes mecanismos influenciam e se acoplam aos ordenamentos incomensuráveis e, também, entender os parâmetros que levam ao efeito termoelétrico relatado na literatura. Na Figura 55 são mostrados os espectros de fônons não polarizados da manganita o-EuMnO₃ em função da temperatura, no intervalo de 10 K < T < 190 K. Os espectros mostram comportamentos típicos de estruturas ortorrômbicas Pnma (D_{2h}¹⁶-62), exibindo 9 modos principais até a temperatura de T = 10 K. Porém, por causa da qualidade dos espectros, conseguimos analisar com mais detalhes apenas os 4 modos mais intensos. Nenhuma

evidência de transição de fase estrutural foi observada nos espectros de fônons das manganitas corroborando com os resultados de difração de raios X em função da temperatura.

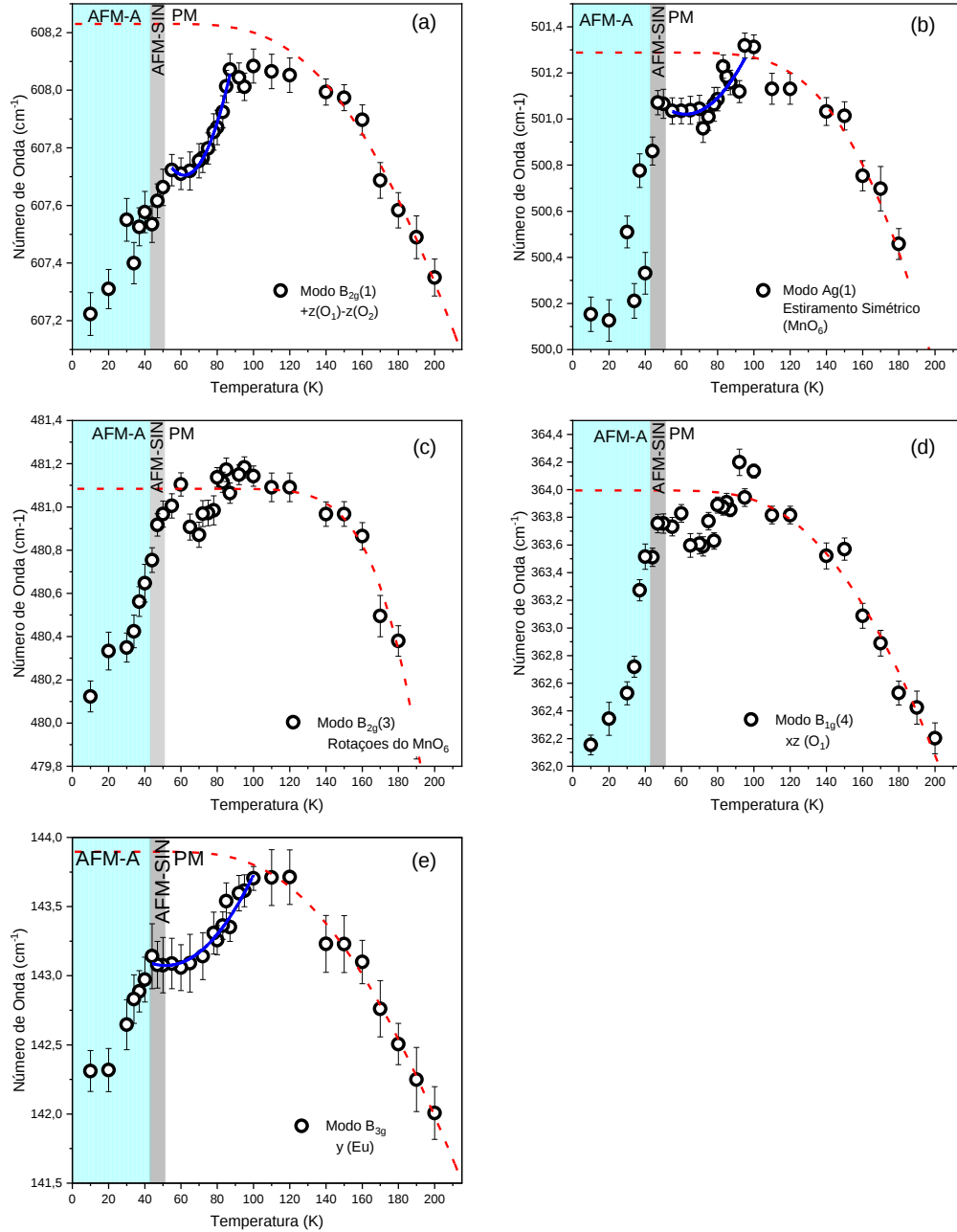
Figura 55: Espectro Raman da manganita o-EuMnO₃ no intervalo de temperatura entre 10 K e 190 K. (a) Região expandida em torno do modo em 140 cm⁻¹ e (b) espectro completo.



Fonte: Própria Autoria.

A partir dos ajustes dos espectros Raman obtivemos o comportamento dos fônons óticos com a temperatura no intervalo $10 \text{ K} < T < 190 \text{ K}$ para a manganita ortorrômbica o-EuMnO₃ (Figura 56), onde as siglas AFM-A, AFM-SIN e PM referem-se aos ordenamentos magnéticos antiferromagnético tipo A, antiferromagnético sinusoidal e paramagnética, respectivamente. Tais ordenamentos são reportados para as manganitas ortorrômbicas que apresentam uma moderada distorção octaedral [72,116], em relação as demais manganitas com a mesma simetria, que é o caso da manganita o-EuMnO₃. As análises dos modos também foram feitas com base na normalização em relação ao parâmetro C obtido a partir do ajuste de Balkanski [100].

Figura 56: Dependência do número de onda $B_{1g}(1)$ (a), $A_g(1)$ (b), $B_{2g}(3)$ (c), $A_g(4)$ (d) e $B_{2g}(e)$ no intervalo de temperatura $10\text{ K} < T < 200\text{ K}$ para o o-EuMnO_3 . As regiões azuis representam o ordenamento AFM-A ($T < 43\text{ K}$), as regiões cinzas representam o ordenamento AFM-SIN ($43\text{ K} < T < 51\text{ K}$) e as regiões claras representam de ordenamento PM. As linhas tracejadas vermelhas são os ajustes matemáticos baseado no modelo de Balkanski, e as linhas sólidas azuis são o ajuste quadrático para os modos $B_{2g}(1)$ e B_{3g} que acoplam com a distorção octaedral.



Fonte: Própria Autoria.

Observamos que as frequências de todos os modos (Figura 56) analisados sofrem desvios substanciais do comportamento puramente anarmônico (curva tracejada baseada na teórica de Balkanski) já na região paramagnética, indicando a presença de dois amolecimentos dos fônons

abaixo de 100 K. Comportamentos também observados por Issing, S. *et al.* [78] e semelhante ao observado para outras manganitas dessa família [53,123,124]. Para eles, os desvios observados na região de ordenamento paramagnético (PM) podem estar relacionados a flutuações de *spins*. Essa sugestão também é compartilhada pelos autores J. Laverdière *et al.* [123] e W. S. Ferreira *et al.* [58] que também observaram comportamento semelhante para algumas manganitas ortorrômbicas que apresentam a mesma simetria do o-EuMnO₃.

Como discutido na seção 4.2.3, nossos resultados de medidas magnéticas evidenciam a presença de ordenamento ferromagnético em escala local já em 300 K. Sendo assim as flutuações de *spins* sugeridas pelos autores citados anteriormente podem estar ligadas ao ordenamento ferromagnético em escala local. No entanto J. Laverdière *et al.* [123] não observou um amolecimento tão significativo para os modos de simetria B_{2g}(1), A_g(1) e A_g(3) o-EuMnO₃ monocristalino comparado com os amolecimentos observados para a o-EuMnO₃ policristalino em estudo nesse trabalho. Tal diferença entre nossos resultados e os observados por J. Laverdière *et al.* [123] pode estar relacionado ao caráter policristalino devido a formação de fronteiras, o que pode estar potencializando as interações FM entre os grãos.

Como o íon responsável pelo ordenamento magnético o intervalo estudado (10K < T < 300 K) corresponde ao Mn, podemos representar o *spin* do Mn por:

$$\vec{S}_i = \frac{\vec{M}}{4\mu_B} + \Delta\vec{S}, \quad (4.9)$$

onde $\vec{M}$ é a magnetização média da subrede do MnO₆ e $\Delta\vec{S}$ é a flutuação devido a efeitos térmicos e quânticos consequência da teoria do campo molecular. Nesse caso, observamos que as maiores variações da frequência de vibração na região paramagnética ocorreram para os modos de simetria B_{2g}(1) ($\Delta\omega \sim 0.349 \text{ cm}^{-1}$) e A_g(1) ($\Delta\omega \sim 0.268 \text{ cm}^{-1}$) comparado com os modos de simetrias B_{2g}(3) ($\Delta\omega \sim 0.23 \text{ cm}^{-1}$) e B_{1g}(4) ($\Delta\omega \sim 0.242 \text{ cm}^{-1}$). Essas variações da frequência para os modos de simetria B_{2g}(1) e A_g(1) na região paramagnética, estão inseridas dentro do intervalo onde observamos uma contração na direção *a* (Å) (70 K < T < 120 K) e um pico na direção *b* (Å) (54 K < T < 80 K). Estes resultados reforçam nossa sugestão de um ordenamento magnético mais forte em escala local no plano *ab* já ocorrendo em temperaturas maiores que as de transições magnética, uma vez que as simetria B_{2g}(1) e A_g(1) envolvem a vibração de estiramento simétrico e antissimétrico dos oxigênios no plano *ab* em relação aos modos de simetria B_{2g}(3), B_{1g}(4) que envolvem vibrações fora desse plano.

Na região paramagnética, observamos que os modos correspondentes as simetrias B_{2g}(1), A_g(1) e B_{3g} possuem suavizações das suas frequências caracterizadas por perfis quadráticos, onde essa se assemelha a uma transição de fase de primeira ordem [125,126] indicando um acoplamento

mais forte para esses modos, que envolvem as ligações Mn-O. Além disso, era de se esperar uma influência maior para o modo $A_g(1)$, que envolve as vibrações de estiramento antissimétrico, comparado aos outros modos, no entanto, observamos que este modo apresenta uma variação bem próxima ao modo $A_g(4)$, que envolve as rotações do octaedro MnO_6 devido a uma possível sobreposições entre estes modos. As suavizações com perfis quadrático apresentadas pelos modos $B_{2g}(1)$ e $A_g(4)$ na região paramagnética um pouco acima da região magnética ($T < 100$ K) indicam um acoplamento mais forte para estes fônons, que estão diretamente relacionados as subredes do Mn responsável tanto pelo ordenamento orbital quanto aos ordenamentos de *spins*. A princípio estas suavizações das suas frequências ocorrem na região de distorção octaedral (Figura 49) e anomalias nas distancias Mn-O (Figura 50) indicando uma contribuição orbital para a suavizações das frequências. Este comportamento é compatível com a existência de polarons uma vez que estes correspondem a deformações da rede acopladas com os fônons.

Observamos esta dependência quadrática no comportamento dos fônons também foi observada nas medidas de calor específico ($C \sim T^2$) feitas para o $LaMnO_3$ e o $o-EuMnO_3$ nas respectivas regiões de ordenamento modulados dos *spins* do Mn entre os planos antiferromagnéticos $T < 8$ K e 35 K $< T < 41$ K indicando um acoplamento dos fônons com o ordenamento magnético para estas estruturas. Para o nosso caso, esse perfil de suavizações das frequências pode estar indicando um forte acoplamento da vibração da subrede do Mn tanto com o início do ordenamento incommensurável, que provavelmente já se inicia acima de 51 K, quanto com o ordenamento orbital, pois estes estão diretamente relacionados a subrede do Mn.

A suavização da frequência de todos os modos relatados ocorre na região onde é relatado uma significativa variação na energia termoelétrica do $o-EuMnO_3$ [113] (80 K $< T < 160$ K). Neste intervalo de temperatura de temperatura tanto as frequências dos fônons quanto a distorção octaedral são caracterizados por um perfil quadrático, indicando um acoplamento entre a rede e os fônons. Este Acoplamento reforçaria a sugestão feita por Nagajara *et al.* [113] de que os pólarons estariam provocando o aumento na energia termoelétrica do $o-EuMnO_3$.

Com relação ao segundo desvio dos comportamentos anarmônicos na frequência dos fônons, observamos que ela ocorre na região onde ocorre os ordenamentos incommensuráveis e AFM-A envolvendo os *spins* do Mn ($T < 51$ K) [31,72]. A manganita $o-EuMnO_3$, como discutido, pertence a famílias das manganitas moderadamente distorcidas [31,72]. Nessa classe de manganitas ocorre uma forte frustração nas interações entre os primeiros e segundos vizinhos dos *spins* do Mn, ordenados ferromagneticamente e antiferromagneticamente, respectivamente, gerando ordenamentos onde as intensidades dos *spins* formam uma estrutura colinear e ordenada de acordo com os resultados de difração de nêutrons para o $HoMnO_3$ [30], $TbMnO_3$ [116] e $TmMnO_3$ [120],

onde estes ordenamentos incomensuráveis se concentram ou no plano bc [30,116] ou no plano ac [120]. Para o EuMnO_3 não é reportado até o momento nenhum resultado que confirme o tipo de ordenamento magnético envolvendo os *spins* do Mn, porém, observamos que na região ordenamento AFM-A ocorre uma mudanças de frequências com perfil linear para os modos de simetria $B_{2g}(1)$, $A_g(1)$ e B_{3g} indicando um forte acoplamento *spin*-fônons uma vez que neste intervalo de temperatura não observamos anomalias no comportamento da distorção octaedral relacionado ao ordenamento orbital. Como as simetrias vibracionais $B_{2g}(1)$, $A_g(1)$ e B_{3g} envolve as vibrações no plano ac , este comportamento pode ser mais um indício de que os ordenamentos dos *spins* do Mn estão contidos no plano ac .

Nossos resultados também apoiam contribuições do acoplamento *spin*-rede, uma vez que também observamos anomalias no parâmetro a (Å) e b (Å) no mesmo intervalo de temperatura onde são observadas as correlações AFM-A de *spins*.

5 Conclusões

Em conclusão, investigamos as propriedades estruturais, magnéticas e vibracionais da manganitas ortorrômbica EuMnO_3 e hexagonal ErMnO_3 usando as técnicas de difração de raios-X (DRX), magnetometria, espectroscopia Raman e dielétrica. Os dados estruturais e vibracionais obtidos, respectivamente, via difração de raios X e Raman são consistentes com as simetrias ortorrômbica de grupo espacial Pnma (D_{2h}^{16} -62) e hexagonal de grupo espacial $\text{P6}_3\text{cm}$ (C_{6v}^3 -185) para as manganitas EuMnO_3 e ErMnO_3 , respectivamente. Os dados de difração de raios X em função da temperatura para ambas as manganitas, mostram que apesar de não haver mudança de simetria em função da temperatura nos intervalos estudados, ocorrem desvios nos comportamentos monoatômicos tanto dos parâmetros de rede quanto das distâncias interatômicas. Estas informações são inéditas para ambas as manganitas, uma vez dados estruturais em função da temperatura são escassos para estas manganitas, o que nos permitiu analisar com mais detalhes a causa das fortes renormalizações das frequências dos fônons e evidências de transições isoestruturais. Além disso, nossos resultados de DRX para a manganita EuMnO_3 dão indícios de ordenamento orbital da rede associadas a distorção Jahn-Teller e observamos também, a partir dos dados estruturais, comportamentos consistentes com os ordenamentos magnéticos dos *spins* do Mn no plano ac , resultado este interessante uma vez que a literatura reporta dificuldade na obtenção da orientação dos *spins* para o EuMnO_3 .

Os dados de magnetometria mostram evidências de interações FM e AFM dando indícios da presença de interações incomensuráveis para a manganita EuMnO_3 , assim como, as outras

manganitas com raios iônicos do íon terra rara próximo. Estes resultados são importantes, pois não são reportadas informações sobre as orientações de *spin* na região estudada neste trabalho.

Em relação a manganita ErMnO_3 , os dados de DRX dão indícios da participação das redes de *spins* do Mn^{3+} (sítio 6c) e Er^{3+} (sítio 4b) ao contrário do que é reportado para as manganitas hexagonais ReMnO_3 (Re = Y, Dy, Ho, Tm, Yb e Lu) que indicam somente a participação da rede de *spins* do Mn^{3+} (sítio 6c) para a simetria magnética.

Os dados das medidas dielétricas para a manganita h- ErMnO_3 policristalina nos permitiram investigar com mais detalhes as contribuições dos grãos e contornos de grão para a condutividade elétrica, resultados importantes uma vez que os poucos resultados existentes na literatura se concentram em amostras monocristalinas. Além disso, as medidas dielétricas mostraram anomalias na constante dielétrica nas proximidades da região magnéticas, anomalias estas que junto com resultados de magnetometria sugerem a existência de acoplamento magnetoelétrico para o ErMnO_3 .

Os dados de Raman para a manganita EuMnO_3 dão indícios de contribuição do ordenamento orbital para a renormalização da frequência dos fônons na região paramagnética além das correlações de *spins* já reportadas e de acoplamento entre a parte orbital e de *spin*, onde na região magnética ocorre predominância do acoplamento *spin*-fônon baseados nos dados de distorção da subrede MnO_6 relacionado ao ordenamento orbital. A renormalização com perfil quadrático do modo $A_g(1)$, contido no plano *ac*, na região magnética indica um forte acoplamento com o ordenamento magnético, comportamento consistente com o ordenamento dos *spins* no plano *ac*. Também observamos uma correlação entre o perfil do modo de translação da rede (142 cm^{-1}) e o perfil da distorção octaedral ($160 \text{ K} < T < 80 \text{ K}$), caracterizados pelo perfil quadrático. Esta correlação corrobora experimentalmente a proposta do Nagajara et. Al para contribuição do polarons para efeito termoelétrico observado para o o- EuMnO_3 .

Com relação ao h- ErMnO_3 demonstramos o acoplamento entre parâmetros de múltiplas ordens e sua interação com o efeito magnetoelétrico. Uma alta resposta de magnetostrição é demonstrada através do modelo de Einstein-Grüneisen. A análise magnética revelou o antiferromagnetismo local em altas temperaturas devido aos *spins* Mn, enquanto os momentos paramagnéticos Er são ativados em uma escala local $\sim 200 \text{ K}$ e influenciaram o ordenamento magnético local até 10 K . A espectroscopia Raman investigou os deslocamentos dos íons correspondentes aos parâmetros de relacionados aos modos em 118 , 298 e 686 cm^{-1} onde detectamos o acoplamento *spin*-rede em sub-redes Mn e Er sem evidência de quebra de simetria. Esses modos mostraram uma intrincada dependência do número de ondas com a temperatura devido a vários mecanismos simultâneos em baixas temperaturas. Contrariamente, o modo 232 cm^{-1}

¹ mostrou uma clara dependência quadrática do número de onda com a temperatura, um parâmetro de ordem primária acoplado à deformação e à magnetização.

6 Conclusões Perspectivas

Trabalhos futuros baseados nesta tese podem ser executados para extrair mais informações relevantes das manganitas estudadas nesta tese bem como outras manganitas já sintetizadas, por exemplo:

- Refazer as medidas elétricas da manganita h-ErMnO₃ para confirmar os resultados obtidos;
- Realizar um estudo das propriedades elétricas da manganita o-EuMnO₃, com o objetivo de investigar a origem do acoplamento termoelétrico relatado;
- Investigar as propriedades estruturais, magnéticas e vibracionais das manganitas ortorrômbicas o-NdMnO₃ e o-GdMnO₃ e hexagonais h-YbMnO₃ e h-YMnO₃ já sintetizadas.

7 Publicação Decorrente da Tese

- A. Correa, D. A. B. Barbosa, A. S. de Menezes, C. L. Valente-Rodrigues, Surender Kumar Sharma, and C. C. Santos Strain-mediated magnetoelectricity probed by Raman spectroscopy in h-ErMnO₃. PHYSICAL REVIEW B. Aceito em 8 de junho de 2023

8 Referências

- [1] A. D. J. W. Navrotsky, *Perovskite: A Structure of Great Interest to Geophysics and Materials Science* (Allerican Geophysical Union, Washington D.C, 1989).
- [2] T. Saha-Dasgupta, *Double Perovskites with 3d and 4d/5d Transition Metals: Compounds with Promises*, Mater. Res. Express **7**, (2019).
- [3] A. Hossain, P. Bandyopadhyay, and S. Roy, *An Overview of Double Perovskites $A_2B'B''O_6$ with Small Ions at A Site: Synthesis, Structure and Magnetic Properties*, J. Alloys Compd. **740**, 414 (2018).
- [4] A. S. Bhalla, R. Y. Guo, and R. Roy, *The Perovskite Structure - a Review of Its Role in Ceramic Science and Technology*, Mater. Res. Innov. **4**, 3 (2000).
- [5] L. A. Khalam, H. Sreemoolanathan, R. Ratheesh, P. Mohanan, and M. T. Sebastian, *Preparation, Characterization and Microwave Dielectric Properties of $Ba(B'Nb_{1/2}(1/2))O_3$ [$B' = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Yb$ and In] Ceramics*, Mater. Sci. Eng. B-Solid State Mater. Adv. Technol. **107**, 264 (2004).
- [6] K. P. Chandra, K. AmarNath, A. R. Kulkarni, and K. Prasad, *Rietveld Refinement of Perovskite $Ba(Re[Sub\ 1/2]Nb[Sub\ 1/2])O[Sub\ 3]$; $Re \equiv Pr, Nd, Sm, Gd$ and Dy Ceramics*, in *Recent Trends in Applied Physics and Material Science* (2013), pp. 1001–1002.
- [7] W. Li, L. Ning, and P. A. Tanner, *Double Perovskite Structure: A Vibrational and Luminescence Investigation Providing a Perspective on Crystal Field Strength.*, J. Phys. Chem. A **116**, 7337 (2012).
- [8] A. Dias, L. A. Khalam, M. T. Sebastian, C. William, C. W. A. Paschoal, and R. L. Moreira, *Chemical Substitution in $Ba(RE_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ ($RE = La, Nd, Sm, Gd, Tb$, and Y) Microwave Ceramics and Its Influence on the Crystal Structure and Phonon Modes*, Chem. Mater. **18**, 214 (2006).
- [9] R. Zurmühlen et al., *Dielectric Spectroscopy of $Ba(B_{1/2}B'_{1/2})O_3$ Complex Perovskite Ceramics: Correlations between Ionic Parameters and Microwave Dielectric Properties. I. Infrared Reflectivity Study (1012–1014 Hz)*, J. Appl. Phys. **77**, 5341 (1995).
- [10] L. A. Khalam and M. T. Sebastian, *Microwave Dielectric Properties of $Sr(B'_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ [$B' = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Er, Yb$, and In] Ceramics*, Int. J. Appl. Ceram. Technol. **3**, 364 (2006).
- [11] P. Kumar, *Dielectric Relaxation in Complex Perovskite Oxide $Sr(Gd_{0.5}Nb_{0.5})O_3$* , Mater. Sci. Appl. **03**, 369 (2012).
- [12] R. Ratheesh, M. Wöhlecke, B. Berge, T. Wahlbrink, H. Haeuseler, E. Rühl, R. Blachnik, P. Balan, N. Santha, and M. T. Sebastian, *Raman Study of the Ordering in $Sr(B[Sub\ 0.5][Sup\ 1]Nb[Sub\ 0.5])O[Sub\ 3]$ Compounds*, J. Appl. Phys. **88**, 2813 (2000).
- [13] L. A. Khalam and M. T. Sebastian, *Low Loss Dielectrics in the $Ca(B'Nb_{1/2}(1/2))O_3$ [$B' = Lanthanides, Y$] System*, J. Am. Ceram. Soc. **90**, 1467 (2007).

-
- [14] H. Ikawa and M. Takemoto, *Products and Microwave Dielectric Properties of Ceramics with Nominal Compositions $(Ba_{1-x}Ca_x)(B_{1/2}B'_{1/2})O_3$ ($B = Y^{3+}, Nd^{3+}, Gd^{3+}$; $B' = Nb^{5+}, Ta^{5+}$)*, Mater. Chem. Phys. **79**, 222 (2003).
- [15] José Figueiredo, *Notas de Física Do Estado Sólido*, Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade do Algarve, 2006.
- [16] A. Dias, L. A. Khalam, M. T. Sebastian, M. M. Lage, F. M. Matinaga, and R. L. Moreira, *Raman Scattering and Infrared Spectroscopy of Chemically Substituted Sr_2LnTaO_6 ($Ln = Lanthanides, Y, and In$) Double Perovskites*, Chem. Mater. **20**, 5253 (2008).
- [17] A. N. Radhakrishnan, P. P. Rao, K. S. M. Linsa, M. Deepa, and P. Koshy, *Influence of Disorder-to-Order Transition on Lattice Thermal Expansion and Oxide Ion Conductivity in $(Ca(x)Gd(1-x))(Zr(1-x)M(x))_2O_7$ Pyrochlore Solid Solutions.*, Dalton Trans. **40**, 3839 (2011).
- [18] E. F. V. de Carvalho, *Propriedades Estruturais e de Bulk de Cerâmicas Dielétricas $Ba_2BiM_5O_6$ Investigadas Utilizando Simulações Estáticas*, Universidade Federal do Maranhão, 2007.
- [19] D. L. Rousseau, R. P. Bauman, and S. P. S. Porto, *Normal Mode Determination in Crystals*, J. Raman Spectrosc. **10**, 253 (1981).
- [20] H. D. Megaw, *Crystal Structure of Double Oxides of the Perovskite Type*, Proceedings of the Physical Society.
- [21] A. M. Glazer, *Simple Ways of Determining Perovskite Structures*, Acta Crystallographica Section A.
- [22] D. A. B. Barbosa, *Síntese e Caracterização Vibracional de Perovskitas Complexas Com Estequiometria $A(Ni_{1/3}B^{2/3})O_3$ Com $A = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$; e $B = Nb^{5+}, Ta^{5+}$* , Universidade Federal do Maranhão, 2011.
- [23] E. F. B. R. Nd and E. F. F. Rat, *On the Crystal Structure of the Manganese (III) Trioxides of the Heavy Lanthanides and Yttrium * Manganese (III)*, 957 (1963).
- [24] I. Iliescu, M. Boudard, L. Rapenne, O. Chaix-Pluchery, and H. Roussel, *MOCVD Selective Growth of Orthorhombic or Hexagonal $YMnO_3$ Phase on $Si(1\ 0\ 0)$ Substrate*, Appl. Surf. Sci. **306**, 27 (2014).
- [25] M. Iliev and M. Abrashev, *Raman Spectroscopy of Orthorhombic Perovskitelike And* , Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **57**, 2872 (1998).
- [26] M. Baldini, T. Muramatsu, M. Sherafati, H. K. Mao, L. Malavasi, P. Postorino, S. Satpathy, and V. V. Struzhkin, *Origin of Colossal Magnetoresistance in $LaMnO_3$ Manganite*, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. **112**, 10869 (2015).
- [27] R. Mahendiran, S. Tiwary, A. Raychaudhuri, T. Ramakrishnan, R. Mahesh, N. Rangavittal,

-
- and C. Rao, *Structure, Electron-Transport Properties, and Giant Magnetoresistance of Hole-Doped Systems*, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **53**, 3348 (1996).
- [28] H. Sim, J. Oh, J. Jeong, M. D. Le, and J. G. Park, *Hexagonal RMnO₃: A Model System for Two-Dimensional Triangular Lattice Antiferromagnets*, Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater. **72**, 3 (2016).
- [29] D. Meier, H. Ryll, K. Kiefer, B. Klemke, J.-U. Hoffmann, R. Ramesh, and M. Fiebig, *Mutual Induction of Magnetic 3d and 4f Order in Multiferroic Hexagonal ErMnO₃*, Phys. Rev. B **86**, 184415 (2012).
- [30] A. Muñoz, M. T. Casáis, J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, J. L. Martínez, and M. T. Fernández-Díaz, *Complex Magnetism and Magnetic Structures of the Metastable HoMnO₃ Perovskite*, Inorg. Chem. **40**, 1020 (2001).
- [31] T. Kimura, G. Lawes, T. Goto, Y. Tokura, and A. P. Ramirez, *Magnetoelectric Phase Diagrams of Orthorhombic RMnO₃ (R=Gd, Tb, and Dy)*, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **71**, 1 (2005).
- [32] D. Senff, N. Aliouane, D. N. Argyriou, A. Hiess, L. P. Regnault, P. Link, K. Hradil, Y. Sidis, and M. Braden, *Magnetic Excitations in a Cycloidal Magnet: The Magnon Spectrum of Multiferroic TbMnO₃*, J. Phys. Condens. Matter **20**, (2008).
- [33] C. Zener, *Interaction between the D-Shell in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure*, Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
- [34] J. Volger, *Further Experimental Investigations on Some Ferromagnetic Oxidic Compounds of Manganese with Perovskite Structure*, Physica **20**, 49 (1954).
- [35] N. E. Massa, L. del Campo, K. Holldack, A. Canizarès, V. Ta Phuoc, P. Kayser, and J. A. Alonso, *H-ErMnO₃ Absorbance, Reflectivity, and Emissivity in the Terahertz to Mid-Infrared from 2 to 1700 K: Carrier Screening, Fröhlich Resonance, Small Polarons, and Bipol*, Phys. Rev. B **102**, 134305 (2020).
- [36] S. Lee et al., *Giant Magneto-Elastic Coupling in Multiferroic Hexagonal Manganites.*, Nature **451**, 805 (2008).
- [37] Y. T. Wang, C. W. Luo, and T. Kobayashi, *Understanding Multiferroic Hexagonal Manganites by Static and Ultrafast Optical Spectroscopy*, Adv. Condens. Matter Phys. **2013**, (2013).
- [38] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, *Multiferroic and Magnetoelectric Materials.*, Nature **442**, 759 (2006).
- [39] F. Thöle, A. Keliri, and N. A. Spaldin, *Concepts from the Linear Magnetoelectric Effect That Might Be Useful for Antiferromagnetic Spintronics*, J. Appl. Phys. **127**, (2020).
- [40] P. G. De Gennes, *Effects of Double Exchange in Magnetic Crystals*, Phys. Rev. **118**, 141 (1960).

-
- [41] E. O. Wollan and W. C. Koehler, *Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite-Type Compounds $[(1-x)\text{La}, x\text{Ca}]\text{MnO}_3$* , Phys. Rev. **100**, 545 (1955).
 - [42] P. W. Anderson and H. Hasegawa, *Considerations on Double Exchange*, Phys. Rev. **100**, 675 (1955).
 - [43] G. H. Jonker and J. H. Van Santen, *Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure*, Physica **16**, 337 (1950).
 - [44] M. Tachibana, T. Shimoyama, H. Kawaji, T. Atake, and E. Takayama-Muromachi, *Jahn-Teller Distortion and Magnetic Transitions in Perovskite RMnO_3 ($\text{R}=\text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{and Lu}$)*, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **75**, 2 (2007).
 - [45] M. Daghofer, A. M. Oleś, and W. Von Der Linden, *Orbital Polarons versus Itinerant Eg Electrons in Doped Manganites*, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **70**, 1 (2004).
 - [46] V. Cataudella, G. De Filippis, and G. Iadonisi, *Coexistence of Large and Small Polarons in Manganites*, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **63**, 1 (2001).
 - [47] C. P. Holfeld, F. Löser, M. Sudzius, K. Leo, P. G. Radaelli, and S. W. Cheong, *Crossover from Large to Small Polarons across the Metal-Insulator Transition in Manganites*, Phys. Rev. Lett. **81**, 878 (1998).
 - [48] B. Lorenz, *Hexagonal Manganites— (RMnO_3) : Class (I) Multiferroics with Strong Coupling of Magnetism and Ferroelectricity*, ISRN Condens. Matter Phys. **2013**, 1 (2013).
 - [49] X. Fabrèges, S. Petit, I. Mirebeau, S. Pailhès, L. Pinsard, A. Forget, M. T. Fernandez-Diaz, and F. Porcher, *Spin-Lattice Coupling, Frustration, and Magnetic Order in Multiferroic RMnO_3* , Phys. Rev. Lett. **103**, 1 (2009).
 - [50] H. Fukumura, N. Hasuike, H. Harima, K. Kisoda, K. Fukae, T. Takahashi, T. Yoshimura, and N. Fujimura, *Spin-Coupled Phonons in Multiferroic YbMnO_3 Epitaxial Films by Raman Scattering*, J. Phys. Conf. Ser. **92**, (2007).
 - [51] J. Vermette, S. Jandl, and M. M. Gospodinov, *Raman Study of Spin-Phonon Coupling in ErMnO_3* , J. Phys. Condens. Matter **20**, (2008).
 - [52] S. Mansouri, S. Jandl, J. Laverdière, P. Fournier, A. A. Mukhin, V. Y. Ivanov, and A. M. Balbashov, *Magnetic and Micro-Raman Studies of Hexagonal- DyMnO_3* , J. Phys. Condens. Matter **25**, 0 (2013).
 - [53] S. Mansouri, S. Jandl, A. Mukhin, V. Y. Ivanov, and A. Balbashov, *A Comparative Raman Study between PrMnO_3 , NdMnO_3 , TbMnO_3 and DyMnO_3* , Sci. Rep. **7**, 1 (2017).
 - [54] J. Xu, J. H. Park, and H. M. Jang, *Orbital-Spin-Phonon Coupling in Jahn-Teller-Distorted LaMnO_3 : Softening of the 490 and 610 cm^{-1} Raman-Active Modes*, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **75**, 10 (2007).

-
- [55] R. I. Thomson, T. Chatterji, C. J. Howard, T. T. M. Palstra, and M. A. Carpenter, *Elastic Anomalies Associated with Structural and Magnetic Phase Transitions in Single Crystal Hexagonal YMnO₃*, J. Phys. Condens. Matter **26**, 045901 (2014).
 - [56] N. Iwata and K. Kohn, *Magnetoelectric Effect and Rare Earth Magnetic Ordering of ErMnO₃*, Ferroelectrics **219**, 161 (1998).
 - [57] T. Chatterji, P. F. Henry, and B. Ouladdiaf, *Neutron Diffraction Investigation of the Magneto-Elastic Effect in LaMnO₃*, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **77**, 2 (2008).
 - [58] W. S. Ferreira et al., *Spin-Phonon Coupling and Magnetoelectric Properties: EuMnO₃ versus GdMnO₃*, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **79**, 1 (2009).
 - [59] B. B. Van Aken, T. T. M. Palstra, A. Filippetti, and N. A. Spaldin, *The Origin of Ferroelectricity in Magnetoelectric YMnO₃*, Nat. Mater. **3**, 164 (2004).
 - [60] A. Filippetti and N. A. Hill, *Coexistence of Magnetism and Ferroelectricity in Perovskites*, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **65**, 1 (2002).
 - [61] A. Modi, R. K. Thakur, R. Thakur, and N. K. Gaur, *Magnetic Transport Behavior of Multiferroic GdMnO₃*, AIP Conf. Proc. **1661**, 87 (2015).
 - [62] A. Somvanshi and S. Husain, *Study of Structural, Dielectric and Optical Properties of NdMnO₃*, AIP Conf. Proc. **1953**, 1 (2018).
 - [63] J. Appl, F. Jona, G. Shl, D. Hadzi, and J. Chem, *Refere~ces 1*), 27 (1963).
 - [64] *No Title*, **9**, 93 (1964).
 - [65] V. Sharma, A. McDannald, M. Staruch, R. Ramprasad, and M. Jain, *Dopant-Mediated Structural and Magnetic Properties of TbMnO₃*, Appl. Phys. Lett. **107**, (2015).
 - [66] L. Chaix et al., *Magneto- to Electroactive Transmutation of Spin Waves in ErMnO₃*, Phys. Rev. Lett. **112**, (2014).
 - [67] J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casais, and M. T. Fernández-Díaz, *Evolution of the Jahn-Teller Distortion of MnO₆ Octahedra in RMnO₃ Perovskites (R = Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y): A Neutron Diffraction Study*, Inorg. Chem. **39**, 917 (2000).
 - [68] J. Kanamori, *Superexchange Interaction and Symmetry Properties of Electron Orbitals*, J. Phys. Chem. Solids **10**, 87 (1959).
 - [69] N. Fuchikami, E. L. Bominaar, and R. Block, *Effect of Jahn-Teller Distortion on the Exchange Interactions in KCuF₃. Two Model Studies*, Phys. B+C **150**, 285 (1988).
 - [70] J. B. Goodenough, *Metallic Oxides*, Prog. Solid State Chem. **5**, 145 (1971).
 - [71] P. W. Anderson, *Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction*, Phys. Rev. **79**, 350 (1950).
 - [72] T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, T. Takahashi, K. Ishizaka, and Y. Tokura,

-
- Distorted Perovskite with Eg1 Configuration as a Frustrated Spin System*, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **68**, 3 (2003).
- [73] M. Schiebl, A. Shuvaev, A. Pimenov, G. E. Johnstone, V. Dziom, A. A. Mukhin, V. Y. Ivanov, and A. Pimenov, *Order-Disorder Type Critical Behavior at the Magnetoelectric Phase Transition in Multiferroic DyMnO₃*, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **91**, (2015).
- [74] Y. M. Mukovskii, G. Hilscher, H. Michor, and A. M. Ionov, *Magnetic Properties, Resistivity, and Heat Capacity of EuMnO₃ and Eu_{0.7}A_{0.3}MnO₃ (A=Ca, Sr) Compounds*, J. Appl. Phys. **83**, 7163 (1998).
- [75] T. Goto, T. Kimura, G. Lawes, A. P. Ramirez, and Y. Tokura, *Ferroelectricity and Giant Magnetocapacitance in Perovskite Rare-Earth Manganites*, Phys. Rev. Lett. **92**, 257201 (2004).
- [76] W. S. Ferreira, J. A. Moreira, A. Almeida, J. P. Araújo, P. B. Tavares, T. M. Mendonca, P. S. Carvalho, and S. Mendonça, *Dielectric and Magnetic Properties of ReMnO₃ (Re = Eu, Gd) Ceramics*, Ferroelectrics **368**, 107 (2008).
- [77] J. Laverdière, S. Jandl, A. A. Mukhin, V. Y. Ivanov, V. G. Ivanov, and M. N. Iliev, *Spin-Phonon Coupling in Orthorhombic RMnO₃ (R=Pr,Nd,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Ho,Y): A Raman Study*, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **73**, 1 (2006).
- [78] S. Issing, A. Pimenov, V. Y. Ivanov, A. A. Mukhin, and J. Geurts, *Composition-Dependent Spin-Phonon Coupling in Mixed Crystals of the Multiferroic Manganite Eu_{1-x}XYMnO₃ (0≤x≤0.5) Studied by Raman Spectroscopy*, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **81**, 1 (2010).
- [79] P. Kumar, S. Saha, C. R. Serrao, A. K. Sood, and C. N. R. Rao, *Temperature-Dependent Infrared Reflectivity Studies of Multiferroic TbMnO₃: Evidence for Spin-Phonon Coupling*, Pramana - J. Phys. **74**, 281 (2010).
- [80] A. S. Gibbs, K. S. Knight, and P. Lightfoot, *High-Temperature Phase Transitions of Hexagonal YMnO₃*, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **83**, 1 (2011).
- [81] M. Isobe, N. Kimizuka, M. Nakamura, and T. Mohri, *Structure of YbMnO₃*, Acta Crystallogr. Sect. C **47**, 423 (1991).
- [82] C. L. Teske, *Inorganic Papers*, 163 (2006).
- [83] S. H. Skjærvø, Q. N. Meier, M. Feygenson, N. A. Spaldin, S. J. L. Billinge, E. S. Bozin, and S. M. Selbach, *Unconventional Continuous Structural Disorder at the Order-Disorder Phase Transition in the Hexagonal Manganites*, Phys. Rev. X **9**, 031001 (2019).
- [84] J. Park et al., *Doping Dependence of Spin-Lattice Coupling and Two-Dimensional Ordering in Multiferroic Hexagonal Y_{1-x}Lu_xMnO₃ (0≤x≤1)*, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **82**, 1 (2010).
- [85] C. J. Howard, B. J. Campbell, H. T. Stokes, M. A. Carpenter, and R. I. Thomson, *Crystal and*

-
- Magnetic Structures of Hexagonal YMnO₃*, Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater. **69**, 534 (2013).
- [86] E. Bousquet, M. Dawber, N. Stucki, C. Lichtensteiger, P. Hermet, S. Gariglio, J.-M. Triscone, and P. Ghosez, *Improper Ferroelectricity in Perovskite Oxide Artificial Superlattices*, Nature **452**, 732 (2008).
- [87] K. Tanwar, F. Anjum, A. K. Shukla, and T. Maiti, *Role of Structural Distortion on Thermoelectric Aspects of Heavily Sr²⁺ Doped GdMnO₃*, J. Appl. Phys. **124**, 2 (2018).
- [88] A. V. Nazarenko, A. V. Pavlenko, and K. G. Abdulvakhidov, *Structure, the Grain Structure, and the Dielectric Properties of Ceramics of Solid Solutions YCu_xMn_{1-x}O₃*, Phys. Solid State **63**, 492 (2021).
- [89] M. C. Castro, C. W. D. A. Paschoal, F. C. Snyder, and M. W. Lufaso, *Relaxations in Ba₂BiSbO₆ Double Complex Perovskite Ceramics*, J. Appl. Phys. **104**, 0 (2008).
- [90] A. Ruff et al., *Frequency Dependent Polarisation Switching in H-ErMnO₃*, Appl. Phys. Lett. **112**, (2018).
- [91] J. D. Song, C. Fan, Z. Y. Zhao, F. B. Zhang, J. Y. Zhao, X. G. Liu, X. Zhao, Y. J. Liu, J. F. Wang, and X. F. Sun, *Magnetization, Specific Heat, and Thermal Conductivity of Hexagonal ErMnO₃ Single Crystals*, **174425**, 41 (2017).
- [92] Y. Chen et al., *Domain Structure and Multiferroic Properties of Epitaxial Hexagonal ErMnO₃ Films*, J. Alloys Compd. **821**, 3 (2020).
- [93] J. R. Sahu, A. Ghosh, A. Sundaresan, and C. N. R. Rao, *Multiferroic Properties of ErMnO₃*, Mater. Res. Bull. **44**, 2123 (2009).
- [94] M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Fröhlich, A. V. Goltsev, and R. V. Pisarev, *Observation of Coupled Magnetic and Electric Domains*, Nature **419**, 818 (2002).
- [95] B. Raneesh, A. Saha, D. Das, and N. Kalarikkal, *Structural and Magnetic Properties of Geometrically Frustrated Multiferroic ErMnO₃ Nanoparticles*, J. Alloys Compd. **551**, 654 (2013).
- [96] G. Blasse, *Ferromagnetic Interactions in Non-Metallic Perovskites*, J. Phys. Chem. Solids **26**, 1969 (1965).
- [97] H. Fukumura, S. Matsui, H. Harima, K. Kisoda, T. Takahashi, T. Yoshimura, and N. Fujimura, *Raman Scattering Studies on Multiferroic YMnO₃*, J. Phys. Condens. Matter **19**, (2007).
- [98] M. Iliev, H. Lee, and V. Popov, *Raman- and Infrared-Active Phonons in Hexagonal: Experiment and Lattice-Dynamical Calculations*, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **56**, 2488 (1997).
- [99] H. Fukumura, S. Matsui, H. Harima, K. Kisoda, T. Takahashi, T. Yoshimura, and N. Fujimura, *Raman Scattering Studies on Multiferroic YMnO₃*, J. Phys. Condens. Matter **19**, 365239

-
- (2007).
- [100] M. Balkanski, R. F. Wallis, and E. Haro, *Anharmonic Effects in Light Scattering Due to Optical Phonons in Silicon*, Phys. Rev. B **28**, 1928 (1983).
 - [101] C. M. Fernandez-Posada, C. R. S. Haines, D. M. Evans, Z. Yan, E. Bourret, D. Meier, and M. A. Carpenter, *Magnetoelastic Properties of Multiferroic Hexagonal ErMnO₃*, J. Magn. Magn. Mater. **554**, 169277 (2022).
 - [102] A. P. Levanyuk and D. G. Sannikov, *Improper Ferroelectrics*, Sov. Phys. - Uspekhi **17**, 276 (1974).
 - [103] D. Yang, G. I. Lampronti, C. R. S. Haines, and M. A. Carpenter, *Magnetoelastic Coupling Behavior at the Ferromagnetic Transition in the Partially Disordered Double Perovskite La₂NiMnO₆*, Phys. Rev. B **100**, 014304 (2019).
 - [104] E. Salje, C. Schmidt, and U. Bismayer, *Structural Phase Transition in Titanite, CaTiSiO₅: A Raman Spectroscopic Study*, Phys. Chem. Miner. **19**, 502 (1993).
 - [105] E. K. H. Salje and U. Bismayer, *Phase Transitions : A Hard Mode Spectroscopy : The Concept and Applications*, Phase Transitions **63**, 1 (1997).
 - [106] C. J. Fennie and K. M. Rabe, *Magnetic and Electric Phase Control in Epitaxial EuTiO₃ from First Principles*, Phys. Rev. Lett. **97**, 267602 (2006).
 - [107] C. Wu, Q. Liu, B. Qi, H. Zhang, Y. Liu, and V. G. Harris, *Memory Characteristics of Room-Temperature Multiferroic Hexaferrite Sr₃Co₂Fe₂₄O₄₁*, IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci. **714**, 4 (2021).
 - [108] H. Das, A. L. Wysocki, Y. Geng, W. Wu, and C. J. Fennie, *Bulk Magnetoelectricity in the Hexagonal Manganites and Ferrites*, Nat. Commun. **5**, 1 (2014).
 - [109] M. Giraldo, Q. N. Meier, A. Bortis, D. Nowak, N. A. Spaldin, M. Fiebig, M. C. Weber, and T. Lottermoser, *Magnetoelectric Coupling of Domains, Domain Walls and Vortices in a Multiferroic with Independent Magnetic and Electric Order*, Nat. Commun. **12**, 1 (2021).
 - [110] C. C. Homes et al., *A Universal Scaling Relation in High-Temperature Superconductors*, Nature **430**, 539 (2004).
 - [111] A. Modi and N. K. Gaur, *Structural, Electrical and Magnetic Phase Evolution of Cr Substituted GdMn_{1-x}Cr_xO₃ (0 ≤ x ≤ 0.2) Manganites*, J. Alloys Compd. **644**, 575 (2015).
 - [112] Y. Chen, H. Yuan, G. Li, G. Tian, and S. Feng, *Crystal Growth and Magnetic Property of Orthorhombic RMnO₃ (R=Sm-Ho) Perovskites by Mild Hydrothermal Synthesis*, J. Cryst. Growth **305**, 242 (2007).
 - [113] B. S. Nagaraja, A. Rao, P. Poornesh, and G. S. Okram, *Effect of Rare Earth Ionic Radii on Structural, Electric, Magnetic and Thermoelectric Properties of REMnO₃ (RE = Dy, Gd, Eu and Sm)*

-
- Manganites*, J. Supercond. Nov. Magn. **31**, 2271 (2018).
- [114] J. Kanamori, P. W. Anderson, and J. B. Goodenough, *Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites $[La,M(II)]MnO_3$* , Phys. Rev. **79**, 564 (1950).
 - [115] H. Y. Hwang, S. W. Cheong, P. G. Radaelli, M. Marezio, and B. Batlogg, *Lattice Effects on the Magnetoresistance in Doped $LaMnO_3$* , Phys. Rev. Lett. **75**, 914 (1995).
 - [116] 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, *Magnetic Inversion Symmetry Breaking and Ferroelectricity in $TbMnO_3$* , Phys. Rev. Lett. **95**, 27 (2005).
 - [117] Y. Murakami et al., *Resonant X-Ray Scattering from Orbital Ordering in $LaMnO_3$* , Phys. Rev. Lett. **81**, 582 (1998).
 - [118] D. Sánchez, J. A. Alonso, and M. J. Martínez-Lope, *Neutron-Diffraction Study of the Jahn-Teller Transition in $PrMnO_3$* , J. Chem. Soc. Dalt. Trans. 4422 (2002).
 - [119] R. Mahendiran, S. Tiwary, A. Raychaudhuri, R. Mahesh, and C. Rao, *Thermopower and Nature of the Hole-Doped States in LaM and Related Systems Showing Giant Magnetoresistance*, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **54**, R9604 (1996).
 - [120] V. Y. Pomjakushin et al., *Evidence for Large Electric Polarization from Collinear Magnetism in $TmMnO_3$* , New J. Phys. **11**, (2009).
 - [121] M. Mochizuki and N. Furukawa, *Microscopic Model and Phase Diagrams of the Multiferroic Perovskite Manganites*, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **80**, 1 (2009).
 - [122] R. Choithrani, M. N. Rao, S. L. Chaplot, N. K. Gaur, and R. K. Singh, *Lattice Dynamics of Manganites $RMnO_3$ ($R = Sm, Eu$ or Gd): Instabilities and Coexistence of Orthorhombic and Hexagonal Phases*, New J. Phys. **11**, (2009).
 - [123] J. Laverdière, S. Jandl, A. A. Mukhin, V. Y. Ivanov, V. G. Ivanov, and M. N. Iliev, *Spin-Phonon Coupling in Orthorhombic $RMnO_3$ ($R=Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y$): A Raman Study*, Phys. Rev. B **73**, 214301 (2006).
 - [124] R. Vilarinho, A. Almeida, J. da Silva, J. Oliveria, M. Sá, P. Tavares, and J. Moreira, *Dzyaloshinskii–Moriya Nature of Ferroelectric Ordering in Magnetoelectric $Gd_{1-x}Y_xMnO_3$ System*, Solid State Commun. **208**, 34 (2015).
 - [125] J. Holakovský, *A New Type of the Ferroelectric Phase Transition*, Phys. Status Solidi **56**, 615 (1973).
 - [126] U. Bismayer, *Hard Mode Raman Spectroscopy and Its Application to Ferroelastic and Ferroelectric Phase Transitions*, Phase Transitions **27**, 211 (1990).
 - [127] A. N. Demina, V. A. Cherepanov, A. N. Petrov, and M. V. Klokova, *Phase Equilibria and Crystal Structures of Mixed Oxides in the $La - Mn - Ni - O$ System*, **41**, 736 (2005).
 - [128] T. K. Mandal, *Rietveld Refinement on XRD and TEM Study of Nanocrystalline $PbZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$*

-
- Ceramics Prepared with a Soft Chemistry Route*, Mater. Sci. Pol. **33**, 18 (2015).
- [129] B. H. O'Connor and M. D. Raven, *Application of the Rietveld Refinement Procedure in Assaying Powdered Mixtures*, Powder Diffr. **3**, 2 (1988).
- [130] L. B. Mccusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louër, and P. Scardi, *Rietveld Refinement Guidelines*, J. Appl. Crystallogr. **32**, 36 (1999).
- [131] *São Luís - MA 2015*, **2**, (2015).
- [132] *Jessica A.Oliveira R..Pdf*.
- [133] N. Fahmi, B. Mokhtar, D. Manager, and C. Information, *WELCOME EXHIBITING VISITING VISITOR ATTRACTIONS TRAVEL & ACCOMMODATION MEDIA ZONE ABOUT US Phyto Biznet Sdn Bhd Stand : MP04 Functional Food for Thought Online Media Partner 2013 Media Partners Industry News 2013 Supporters Call for Associations Exhibitor*, 1 (2014).
- [134] J. R. Macdonald and a J. Wiley, *Theory , Experiment , And* (n.d.).
- [135] E. Dielétrica, B. Bitao, and E. Dielétrica, *Espectroscopia Dielétrica Aplicada à Perovskita Complexa Ba 2 BiTaO 6*, (2010).
- [136] M. R. Shoar Abouzari, F. Berkemeier, G. Schmitz, and D. Wilmer, *On the Physical Interpretation of Constant Phase Elements*, Solid State Ionics **180**, 922 (2009).
- [137] E. N. Silva, *Ancia*, (2005).
- [138] M. Wang, T. Wang, S. Song, M. Ravi, R. Liu, and S. Ji, *Enhanced Multiferroic Properties of YMnO3 Ceramics Fabricated by Spark Plasma Sintering along with Low-Temperature Solid-State Reaction*, Materials (Basel). **10**, 1 (2017).
- [139] P. Taylor, M. C. Sekhar, and N. V. Prasad, *Ferroelectrics Dielectric , Impedance , Magnetic and Magnetoelectric Measurements on YMnO 3*, 37 (n.d.).
- [140] H. Mitsutake, R. J. Poppi, and M. C. Breitzkreitz, *Raman Raman Imaging Imaging Spectroscopy: Spectroscopy: History, History, Fundamentals Fundamentals and Current and Current Scenario Scenario of the Oftechnique the Technique*, J. Braz. Chem. Soc. **30**, 2243 (2019).
- [141] *Clenilton Costa Dos Santos Fônons Nos Sistemas RVO 4 e La 1- x Ce x PO 4 Fortaleza Clenilton Costa Dos Santos Fônons Nos Sistemas RVO 4 e La 1- x Ce x PO 4*, (2006).
- [142] *Sala - Fundamentos Da Espectroscopia Raman e No Infravermelho - 2a Ed.*
- [143] D. L. a. De Faria, L. G. C. Santos, and N. S. Gonçalves, *Uma Demonstração Sobre o Espalhamento Inelástico de Luz: Repetindo o Experimento de Raman*, Quim. Nova **20**, 319 (1997).
- [144] W. Baltensperger and J. S. Helman, *Influence of Magnetic Order in Insulators on the Optical Phonon Frequency*, Helv. Phys. Acta **41**, 668 (1968).
- [145] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Cengage Learning, New York, 1976).

9 Apêndice

9.1 Método cerâmico de altas temperaturas

O primeiro passo no processo de síntese pelo método cerâmico de altas temperaturas consiste em estipular a reação estequiométrica. Feito o balanceamento da reação, o passo seguinte consiste na realização da moagem por várias horas. A moagem tem como função, promover a homogeneização do tamanho das partículas envolvidas na reação diminuindo as distâncias de difusão do íon necessária à reação de síntese, além de promover a mistura dos mesmos. Álcool Polivinílico (PVA) algumas vezes pode ser utilizado usado durante a moagem como aglutinante. Em alguns casos é necessária a eliminação do líquido remanescente; para isso, é realizada a secagem dos reagentes (óxidos terras raras) antes da moagem. Esta secagem é necessária no caso dos reagentes óxidos de terras raras devido sua alta higroscopia, ou seja, estes reagentes hidratam-se ao absorver água do ambiente, quanto maior o tempo de exposição ao ar maior a quantidade de hidróxido presente no pó em vez de óxido. Isto compromete a estequiometria do produto sinterizado, daí a necessidade da secagem dos reagentes óxidos de terras raras antes do processo de síntese [127].

Em geral para estipularmos uma rampa de calcinação é realizada a técnica de análise térmica diferencial nos reagentes. Esta técnica é importante, pois permite obter respostas térmicas para a reação, onde são verificadas as temperaturas ideais para calcinação.

O processo de calcinação consiste na queima dos reagentes, ou seja, no fornecimento de energia térmica para promover uma maior interação e difusão entre os reagentes. Experimentalmente, a calcinação é realizada da seguinte forma: colocam-se os reagentes em um cadinho de alumínio, em seguida em um forno. Em alguns casos durante a queima dos reagentes é colocado ar dentro do forno, para que a atmosfera em seu interior fique razoavelmente oxigenada. Isso garante que a estequiometria seja obedecida, caso contrário poderia ter a formação de subfase (fase incompleta) ou fase espúria (fases desconhecidas).

Após a calcinação é realizada a sinterização do material. Para isso é feito o pastilhamento do mesmo, que consiste na compressão dos reagentes em uma pastilha. Neste caso, os reagentes são colocados dentro de um pastilhador e prensados com auxílio de uma prensa uniaxial. Esse procedimento tem como função diminuir a distância de difusão do íon necessária à reação, reduzindo os buracos entre as partículas reagentes, promovendo uma maior densificação do material.

Após a prensagem das amostras, as mesmas são novamente submetidas a outro tratamento térmico conhecido como sinterização. Nesse caso as temperaturas são maiores que as

utilizadas no processo de calcinação. Antes de realizarmos a sinterização colocamos uma pequena quantidade de massa de sacrifício em cima de uma superfície de alumina; em seguida a pastilha prensada é colocada em cima da “massinha”. Isso porque acima de $T = 1100 \text{ K}$, a reação da alumina ($P_F = 933,15 \text{ K}$) com a pastilha poderia causar a contaminação do material, então a função da massa de sacrifício é garantir que a pastilha fique intacta. Feito isto, tampa-se a amostra com um cadinho de platina e utiliza-se novamente um forno controlado para realizar o aquecimento.

As sínteses dos compostos estudados neste trabalho foram realizadas pelo método cerâmico de alta temperatura. Cada uma destas preparações foi sempre cuidadosamente elaborada, padronizando todas as etapas. As moagens foram realizadas em cada etapa a fim de alcançarmos satisfatório contato entre grãos para obtermos o máximo de difusão. Os reagentes (carbonatos e/ou óxidos) foram misturados e homogeneizados em um almofariz de ágata, a seguir a mistura foi transferida para um cadinho de alumina introduzida no forno aquecido. As relações estequiométricas para estes compostos, tomando como base óxidos dos cátions envolvidos, foram sempre 1/2:1/2:1 para as amostras. Para cada composto foi testado em diferentes temperaturas até obter fases livres de impurezas. Os processos de moagem e de mistura são muito importantes para esse método para obter uma combinação íntima de reativos levando a uma obtenção de um produto com maior pureza através desta síntese foram obtidos resultados muito bons, embora, em alguns casos, as temperaturas finais terem sido muito elevadas ($T = 1300 \text{ K}$).

9.2 Difração de raio-X

A difração de raios X pelos cristais resulta de um processo em que os raios X são espalhados pelos elétrons dos átomos do cristal, sem mudança de comprimento de onda. Um feixe difratado é produzido por espalhamento apenas quando algumas condições geométricas, expressas pela lei de Bragg, são satisfeitas. Para mais detalhes sobre o processo de geração de raios X, lei de Bragg e processo de refinamento Rietveld é indicado a leituras das seguintes referências [128–132] que tratam desses assuntos de forma detalhada.

9.3 Espectroscopia dielétrica

A espectroscopia dielétrica (impedância) baseia-se na interação elétrica entre os dipolos do material e o campo elétrico aplicado a esse. Basicamente, mensuramos o fluxo de corrente elétrica que atravessa a amostra, a partir do qual determinamos os valores das grandezas elétricas, das quais trataremos em detalhes nas próximas seções. O interesse nessa espectroscopia reside na apreciação dessas grandezas, bem como suas dependências funcionais com a frequência do campo aplicado. A técnica possui as seguintes vantagens: fácil manuseio, instrumentos de relativo baixo custo, uso de softwares dedicados de alto nível etc. Seu leque de aplicações estende-se aos materiais

cerâmicos, cristais, polímeros, semicondutores, biomateriais, nanomateriais dentre outros. Abordaremos a seguir os aspectos conceituais da técnica. Para um estudo mais detalhado da espectroscopia dielétrica é recomendado a leitura das seguintes referências [56,133–139] que tratam do assunto de forma mais detalhada.

9.4 Espectroscopia Raman

O efeito Raman ocorre quando a radiação eletromagnética incide sobre uma determinada amostra e através da análise da radiação espalhada podemos obter informações sobre a propriedades vibracionais da mesma. Para um estudo detalhado do espalhamento Raman é indicado a leitura das seguintes referências [19,137,140,141] que tratam desse assunto de forma detalhada.

9.5 Teoria de grupos para as manganitas o-EuMnO₃ e h-ErMnO₃

Em geral o uso da teoria de grupos é necessário para prever se um modo é ativo no Raman ou infravermelho. Para um modo vibracional ser ativo na espectroscopia Raman é necessário que ocorra variação em pelo menos uma componente do tensor polarizabilidade com relação a um modo normal de vibração ($d\alpha_{ij}/dq$). No caso do espalhamento Raman o tensor de polarizabilidade tem seis componentes: α_{xx} , α_{yy} , α_{zz} , α_{xy} , α_{xz} e α_{yz} [142,143]. Portanto, o cálculo do número de modos vibracionais no centro da primeira zona de Brillouin em termos das representações irredutíveis dos grupos pontuais é realizado usando-se o método de análise do grupo fator, proposto por Rousseau *et al.* [19].

Os resultados da teoria de grupos para as estruturas das perovskitas simples, objeto de estudo, estão mostrados na Tabela 9.1. Fonte de referência não encontrada. e na Tabela 9.2. Fonte de referência não encontrada., onde as duas primeiras colunas correspondem as espécies de átomos e suas respectivas simetria e ocupações de sítios (na notação de *Wyckoff*) na célula unitária. A terceira coluna mostra a distribuição dos graus de liberdade em termos das representações irredutíveis dos grupos fatores. Para cada grupo espacial, são fornecidos separadamente as distribuições dos modos vibracionais que são ativos nas espectroscopias Raman (Γ_{Raman}) e infravermelho ($\Gamma_{\text{Infravermelho}}$), assim como os modos silenciosos ($\Gamma_{\text{Silenciosos}}$) e acústicos ($\Gamma_{\text{Acústicos}}$).

Tabela 11: Análise do grupo fator para grupos espaciais Pnma

Íon	Simetria/Sítios de Wyckoff	Representações Irredutíveis
Ortorrômbico Pnma (D_{2h}^{16} -62)		
Eu ³⁺	T _d /4c	$2A_g \oplus A_u \oplus B_{1g} \oplus 2B_{1u} \oplus 2B_{2g} \oplus B_{2u} \oplus B_{3g} \oplus 2B_{3u}$
Mn ³⁺	O _h /4b	$3A_u \oplus 3B_{1u} \oplus 3B_{2u} \oplus 3B_{3u}$
O ²⁻	O _h /4c	$2A_g \oplus A_u \oplus B_{1g} \oplus 2B_{1u} \oplus 2B_{2g} \oplus B_{2u} \oplus B_{3g} \oplus 2B_{3u}$
O ²⁻	C _{4v} /8d	$3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_{1g} \oplus 3B_{1u} \oplus 3B_{2g} \oplus 3B_{2u} \oplus 3B_{3g} \oplus 3B_{3u}$
$\Gamma_{\text{Total}} = 7A_g \oplus 8A_u \oplus 5B_{1g} \oplus 10B_{1u} \oplus 7B_{2g} \oplus 8B_{2u} \oplus 5B_{3g} \oplus 10B_{3u}$		
$\Gamma_{\text{Raman}} = 7A_g \oplus 5B_{1g} \oplus 7B_{2g} \oplus 5B_{3g} : \Gamma_{\text{Infravermelho}} = 9B_{1u} \oplus 7B_{2u} \oplus 9B_{3u}$		
$\Gamma_{\text{Acústicos}} = B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus B_{3u}$		

Fonte: Própria autoria.

Tabela 12: Análise do grupo fator para grupos espaciais P6₃cm

Íon	Simetria/Sítios de Wyckoff	Representações Irredutíveis
Hexagonal P6 ₃ cm (C_{6v}^3 -185)		
Er ³⁺	T _d /2a	$A_1 \oplus E_2 \oplus E_1$
Er ³⁺	T _d /4b	$A_1 \oplus 2E_2 \oplus 2E_1$
Mn ³⁺	T _d /6c	$2A_1 \oplus 3E_2 \oplus 3E_1$
O ²⁻	O _h /6c	$2A_1 \oplus 3E_2 \oplus 3E_1$
O ²⁻	T _d /2a	$A_1 \oplus E_2 \oplus E_1$
O ²⁻	T _d /4b	$A_1 \oplus 2E_2 \oplus 2E_1$
$\Gamma_{\text{Total}} = 10A_1 \oplus 5A_2 \oplus 5B_1 \oplus 10B_2 \oplus 15E_2 \oplus 15E_1$		
$\Gamma_{\text{Raman}} = 9A_1 \oplus 15E_2 \oplus 14E_1 : \Gamma_{\text{Infravermelho}} = 9A_1 \oplus 14E_1$		
$\Gamma_{\text{Acústicos}} = A_1 \oplus E_1$		

Fonte: Própria autoria.

9.6 Efeitos da temperatura no espalhamento Raman

Alterações espectrais podem ser causadas por variações de temperaturas. Geralmente, quando variamos a temperatura modificamos o espaçamento interatômico de equilíbrio via expansão térmica e a amplitude de vibração dos átomos do cristal em torno de suas posições de equilíbrio. Lembrando que com a diminuição da temperatura tem-se a tendência de se aproximar os átomos do cristal, ou seja, aumentar a energia de interação entre os mesmos. Logo quando a temperatura diminui a tendência é que os modos vibracionais sejam deslocados para menores números de onda, pois a interação entre os átomos está aumentando. Para o caso contrário, ou seja, aumento da temperatura existe uma tendência para que haja um afastamento dos átomos (diminuição da energia de interação), sendo assim os modos vibracionais tendem a se deslocar para maiores números de onda.

A simetria do cristal determina as regras de seleção que influencia na forma do espalhamento Raman, se uma transição de fase estrutural provocada por uma variação da temperatura provocando assim uma mudança da simetria do cristal as regras de seleção mudam levando ao surgimento de novas bandas, correspondendo a modos Raman antes proibidos pelas regras de seleção e agora ativos. Também pode ocorrer o desaparecimento de modos. Em geral é que quando a temperatura da amostra aumenta, a simetria da mesma aumenta gerando uma combinação de alguns modos e quando a temperatura diminui a simetria é reduzida e ocorre o desdobramento de alguns modos.

9.7 Acoplamento *Spin*-Fônon

O acoplamento entre os modos vibracionais de um cristal e o ordenamento magnético é um mecanismo fundamental de mediação entre as propriedades elétricas e magnéticas nas perovskitas duplas multiferróicas, pois o acoplamento *spin*-fônon é fundamental no entendimento das propriedades magnéticas [144]. Em nosso caso, o acoplamento *spin*-fônon manifestou-se através de uma modificação na dependência dos fônons óticos com a temperatura. Um mecanismo adotado para o acoplamento *spin*-fônon, considera que as vibrações da rede modulam a integral de troca do hamiltoniano de Heisenberg, que descreve as interações de troca entre íons magnéticos. Como resultado dessa modulação adota-se um modelo simples para a interação *spin*-fônon que consiste em expandir a integral de troca no Hamiltoniano de Heisenberg em série de potência dos deslocamentos atômicos mantendo somente os termos quadráticos.

As interações magnéticas entre *spins* de íons magnéticos em um material são dadas por:

$$H^{spin} \approx \sum_{i,j>i} J_{i,j} \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle \quad (9.1)$$

onde $J_{i,j}$ é a integral de troca entre os *spins* de dois íons magnéticos, esta interação pode ser direta, quando há superposição direta e significativa entre as funções de onda de íons magnéticos, ou indireta, quando os íons magnéticos i e j interagem entre si por intermédio de um íon intermediário. A integral de troca $J_{i,j}$ na Equação (9.1) depende da posição espacial dos íons magnéticos i e j , no caso da interação ser mediada por um íon não magnético, a posição também deve ser contabilizada. O somatório em i é feita sobre todos os íons magnéticos enquanto o somatório em j é realizado de tal forma que cada par não seja considerado duas vezes. Finalmente, $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$ é a função escalar média de correlação entre *spins*. Fazendo uma expansão em série de Taylor em função da posição nuclear de íon k , a variação da integral de troca $J_{i,j}$ com a posição deste íon k pode ser escrita como:

$$\Delta J_{i,j}(\vec{u}_k) = [\vec{u}_k \cdot \nabla_k] J_{i,j} + \frac{1}{2} [\vec{u}_k \cdot \nabla_k]^2 J_{i,j} + \dots \quad (9.2)$$

onde $\vec{u}_k$ representa o deslocamento do íon k em relação a posição de equilíbrio a uma dada temperatura tomada como referência. Existem duas contribuições para o vetor $\vec{u}_k$, uma devido a flutuações na posição de equilíbrio pelas vibrações, conhecida como componente dinâmica e outra devido a mudanças nas posições de equilíbrio com a temperatura, conhecida como componente estática, isto é:

$$\vec{u}_k = \vec{u}_k^o + \vec{u}_k(t) \quad (9.3)$$

onde $\vec{u}_k^o$ e $\vec{u}_k(t)$ são os deslocamentos estáticos e dinâmicos, respectivamente, do íon k.

Assim reescrevemos a equação (9.2) de forma que esta fica separada em contribuições estáticas e harmônicas:

$$\begin{aligned} \Delta J_{i,j}(\vec{u}_k(t)) &= [\vec{u}_k^o \cdot \nabla_k] J_{i,j} + \frac{1}{2} [\vec{u}_k^o \cdot \nabla_k]^2 J_{i,j} + \frac{1}{2} [\vec{u}_k(t) \cdot \nabla_k]^2 J_{i,j} \\ &+ \dots \end{aligned} \quad (9.4)$$

Em torno da temperatura de ordenamento de *spin* os termos estáticos serão responsáveis por pequenas acomodações em torno das posições de equilíbrio. Assim, o termo dinâmico será o responsável pelo acoplamento *spin*-fônon. A variação da integral de troca em termos dos deslocamentos harmônicos é dada por:

$$\Delta J_{i,j}(t) = \frac{1}{2} \sum_k [\vec{u}_k(t) \cdot \nabla_k]^2 J_{i,j} \quad (9.5)$$

onde a somatória é feita sobre todos os íons do cristal. Sendo assim, a variação na energia de interação entre *spins* devido a vibração da rede é dada por:

$$\Delta H^{sp-fon} = \frac{1}{2} \sum_{i,j>i} \sum_k [\vec{u}_k(t) \cdot \nabla_k]^2 J_{i,j} \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle \quad (9.6)$$

$$\Delta H^{sp-fon} = -\frac{1}{2} \left(\sum_K [\vec{u}_k(t) \cdot \nabla_k]^2 \right) \left(\sum_{i,j>i} J_{i,j} \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle \right) \quad (9.7)$$

Devido a dependência da variação da energia de troca somente com termos quadráticos do deslocamento de cada íon, podemos rescrever esta variação da seguinte forma:

$$\Delta H^{sp-fon} = -\frac{1}{2} \sum_k \vec{u}_k(t) D_k^{spin} \vec{u}_k(t) \quad (9.8)$$

onde D_k^{spin} é um tensor 3x3, cujas componente são derivadas das integrais de troca, $J_{i,j}$, em relação as coordenadas cartesianas do íon k multiplicado pela função escala de correlação de *spin*, $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$, somados em i e j para os íons magnéticos, ou seja:

$$(D_k^{spin})_{l,m} = - \sum_{i,j>i} \frac{\partial^2 J_{i,j}}{\partial (\vec{u}_k)_l \partial (\vec{u}_k)_m} \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle \quad (9.9)$$

Observamos que o termo $\Delta H^{\text{sp-fon}}$ é responsável tanto por uma mudança na energia de interação entre *spins* como também por uma mudança na energia elástica do cristal, que está associada com a frequência de vibração de alguns fônons. Lembrando que, em uma aproximação harmônica, o potencial elástico dos íons pode ser escrito como [145]:

$$U^{\text{harm}} = \frac{1}{2} \sum_{k,p} \vec{u}_k(t) D_{k,p}^{\text{elast}} \vec{u}_p(t) \quad (9.10)$$

sendo que,

$$D_{k,p}^{\text{elast}} = \delta_{k,p} \sum_p \Phi_{k,p} + \Phi_{k,p} \quad (9.11)$$

onde

$$(\Phi_{k,p})_{l,m} = \frac{\partial^2 \Phi_{k,p}}{\partial (r_{k,p})_l \partial (r_{k,p})_m} \quad (9.12)$$

a função $\Phi_{k,p}$ representa a energia potencial de ligação entre o íon k e o íon p e $(r_{k,p})_l$ é a componente l do vetor posição entre os íons k e p . Então, uma expressão para o potencial levando em consideração as interações entre *spins* é dada por:

$$U^{\text{harm}} = \frac{1}{2} \sum_k \vec{u}_k(t) (D_{k,p}^{\text{elast}} + D_k^{\text{spin}}) \vec{u}_p(t) + \frac{1}{2} \sum_{k,p \neq k} \vec{u}_k(t) D_{k,p}^{\text{elast}} \vec{u}_k(t) \quad (9.13)$$

Para temperaturas significativamente maiores que a temperatura de ordenamento magnético, a agitação térmica é suficiente para quebrar o ordenamento entre os *spins*, sendo assim os elementos do tensor D_k^{spin} se anula para temperaturas elevadas ($T > T_C$ ou $T > T_N$), pois são compostos por termos proporcionais a $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$. Porém o tensor D_k^{spin} possui componentes não nulas para $T < T_C$ ou $T < T_N$. Assim, espera-se as vibrações que modulam o acoplamento magnético, sofram desvios a $T < T_C$.

As equações de movimento para um íon k podem ser escritas como:

$$M_k \ddot{\vec{u}}_k = -\nabla U^{\text{harm}} = - \sum_{p \neq k} (D_{k,p}^{\text{elast}} + \delta_{p,k} D_k^{\text{spin}}) \vec{u}_p \quad (9.14)$$

soluções na forma de onda plana, pois a mesma consegue representar bem o movimento coletivo dos átomos na rede:

$$\ddot{\vec{u}}_k(t) = \vec{\epsilon}_k \exp[i(\vec{K}\vec{R} - \omega t)] \quad (9.15)$$

onde $\vec{R}$ é um vetor da rede recíproca, e $\vec{\epsilon}_k$ são vetores idênticos para átomos que ocupam o mesmo ponto em diferentes células unitárias, ou seja, $\vec{\epsilon}_k = \vec{\epsilon}_k$, se $\vec{r}_p = \vec{r}_p + \vec{R}$.

Substituindo a equação (9.15) no conjunto de equações diferenciais acopladas (9.14), obtemos:

$$M_k \omega^2 \vec{\epsilon}_k = \left(\sum_{q=1}^N D_{k,p}^{elast}(\vec{K}) + \delta_{p,k} D_k^{spin} \right) \vec{\epsilon}_q \quad (9.16)$$

$$D_{k,p}^{elast} = \sum_R D_{k,p}^{elast}(\vec{R}, q) \quad (9.17)$$

Na equação (9.16), o índice q representa um íon no interior da célula unitária, portanto pode variar de 1 a N , ao passo que o índice p representa qualquer íon do cristal, que pode ser identificado sem ambiguidade a partir dos índices $\vec{R}$ e q , ou seja, $p = p(\vec{R}, q)$. Podemos reescrever a equação (9.16) de uma forma mais compacta:

$$(D^{elast} + D^{spin}) \vec{\epsilon} = \omega^2 \vec{\epsilon} \quad (9.18)$$

onde o vetor $\vec{\epsilon}$ possuindo $3N$ elementos é formado pelos N vetores $\vec{\epsilon}$, e D^{elast} e D^{spin} são formados pelos tensores $\frac{1}{M_k} D_{k,p}^{elast}(\vec{K})$ e $\frac{1}{M_k} D_{k,p}^{spin}(\vec{K})$. Para obter os autovalores (quadrado das frequências) e os autovetores (modos normais de vibração) no centro da primeira zona de brillouin, basta diagonalizar o tensor $(D^{elast} + D^{spin})$.

Podemos separar a contribuição do termo de *spin* a frequência de um determinado fônon, considerando que esta contribuição é muito menor que a do termo elástico. Então obtemos:

$$\omega_\alpha^2 = \hat{\epsilon}_\alpha D^{elast} \hat{\epsilon}_\alpha + \hat{\epsilon}_\alpha D^{spin} \hat{\epsilon}_\alpha \quad (9.19)$$

onde o índice refere-se a um fônon em particular, e $\hat{\epsilon}_\alpha \cdot \hat{\epsilon}_\alpha = 1$. Assim a mudança na frequência de um fônon α devido ao acoplamento *spin*-fônon será dado por:

$$\Delta \omega_\alpha^{sp-fon} = \frac{1}{2\omega_\alpha} \hat{\epsilon}_\alpha D^{spin} \hat{\epsilon}_\alpha \quad (9.20)$$

$$\Delta \omega_\alpha^{sp-fon} = \frac{1}{2\omega_\alpha M_k} \hat{\epsilon}_\alpha \left(\sum_{i,j>i} \frac{\partial^2 J_{i,j}}{\partial (\vec{u}_k)_i \partial (\vec{u}_k)_m} \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle \right) \hat{\epsilon}_\alpha \quad (9.21)$$

O acoplamento *spin*-fônon nos diz que, na ausência de anomalias na rede (transições de fase estruturais, variações anômalas nos parâmetros de rede etc.) o ordenamento magnético na estrutura não é livre, mas sim acoplado com a dinâmica vibracional do sistema. Assim sendo, o acoplamento *spin*-fônon nos permite mapear, de forma indireta, a região de ordenamento magnético.