



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

ROSIVALDO XAVIER DA SILVA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PEROVSKITAS COMPLEXAS MULTIFERRÓICAS COM ESTRUTURA DUPLA ORDENADA

São Luís – MA

2015

ROSIVALDO XAVIER DA SILVA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PEROVSKITAS COMPLEXAS MULTIFERRÓICAS COM ESTRUTURA DUPLA ORDENADA

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

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

São Luís – MA

2015

Silva, Rosivaldo Xavier da.

Síntese e caracterização de perovskitas complexas multiferróicas com estrutura dupla ordenada / Rosivaldo Xavier da Silva. – São Luís, 2015.

142 f.

Impresso por computador (fotocópia).

Orientador: Carlos William de Araújo Paschoal.

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

1. Perovskitas duplas. 2. Multiferróicos. 3. Propriedades vibracionais. 4. Propriedades dielétricas. 5. Propriedades magnéticas. I. Título.

CDU 549.641


ROSIVALDO XAVIER DA SILVA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PEROVSKITAS COMPLEXAS MULTIFERRÓICAS COM ESTRUTURA DUPLA ORDENADA

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

Aprovada em 11 / 12 / 2015


Banca Examinadora



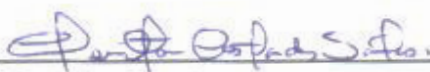
Prof. Dr. Carlos William de Araújo Paschoal (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)



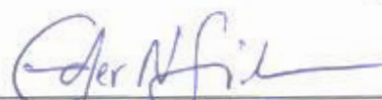
Prof. Dr. João Maria Soares
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN)



Prof.ª Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)



Prof. Dr. Clenilton Costa dos Santos
Universidade Federal do Maranhão (UFMA)



Prof. Dr. Eder Nascimento Silva
Universidade Federal do Maranhão (UFMA)

Dedicatória

Aos meus pais e irmãos.

À minha esposa e filho.

Aos meus amigos.

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

Daniel 2:20-22

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, porque creio que Dele provem meu fôlego de vida.

Aos meus familiares, por tudo que fizeram por mim até aqui.

À minha esposa Lucianne, companheira de todas as horas.

Ao Prof. William Paschoal (*the Boss*), chefe, amigo e mentor, responsável em grande parte pelo meu progresso profissional. O que seria desses jovens baianos? Ou seriam sergipanos?

Ao Prof. Dr. Roberto Moreira (Bob), pela contribuição importante em minha formação, por amplificar meu olhar científico, pela paciência ao me ensinar e simplicidade no trato.

Ao Prof. Alejandro Ayala (UFC) pela contribuição científica importante e disponibilidade para nos ajudar com as medidas Raman.

Ao Prof. Anderson Dias (UFOP) pelas discussões científicas e direcionamentos.

Ao Prof. Roberto Paniago (UFMG) pela sua atenção e participação nesse trabalho com as medidas de XPS.

Ao Prof. Marcos Rezende (UFS) pela amizade, parceria científica e contribuição com as medidas de MEV.

Ao Prof. Alan Menezes (UFMA) e o Prof. Michael Lufaso (UNF-USA) pelas medidas de DRX.

Também agradeço ao professor Xavi Marti e a professora Helena Reichlova (Institute of Physics ASCR- Czech Republic) pela paciência em ir buscar minhas amostras na delegacia em Praha (várias vezes) e pela contribuição importante com as medidas magnéticas.

Não menos importantes, aos meu amigos e parceiros do LEVI: Rodolpho, Aldo, Águida, Ezequiel, Diego, Flavio, Ariel, Dr. Manuel Jr. e Dr. Mundico. Agradeço a todos pelo companheirismo, ciência compartilhada e motivação para realizar esse trabalho.

Aos coordenadores da Pós-Graduação em física da UFMA, Manoel Messias e Rodolfo Casana, pelo trabalho importante a frente desse programa que tem feito diferença na física do Maranhão.

Aos secretários da Pós-Graduação, Josy e João, pelo excelente trabalho e paciência.

Às agências de fomento pelo incentivo financeiro para realização desse projeto de tese: CAPES, CNPq, FAPEMA, FUMCAP e FAPEMIG.

Resumo

Amostras de $\text{RE}_2\text{CoMnO}_6$ (RE = La e Y) e $\text{Gd}(\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_3$ foram obtidas pelo método Pechini modificado (MPM). Espectroscopia Raman (RS), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), magnetometria e microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram utilizados para caracterizar as amostras, investigar evolução estrutural e microestrutural bem como avaliar suas propriedades vibracionais, magnéticas e dielétricas intrínsecas. O efeito da temperatura de tratamento térmico sobre o ordenamento estrutural foi investigado. Um bom controle do ordenamento estrutural em função da temperatura de tratamento térmico para o $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ (LCMO) foi obtido. Observa-se um incremento da magnetização de saturação, aumento do tempo de vida dos fônons, supressão de defeitos de anti-sítio, redução de perdas dielétricas e incremento da constante dielétrica. A investigação dos fônons polares via FTIR revelaram o caráter extrínseco da constante dielétrica colossal (CDC) no LCMO e explicitou as contribuições dos fônons para a constante dielétrica nesses sistemas. A dependência dos espectros Raman com a temperatura do $\text{Gd}(\text{Co}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_3$ (GCMO) foi investigada entre 40 e 300 K revelando um acoplamento spin-fônon, caracterizado pelo incremento na energia do modo de estiramento mais intenso próximo à transição magnética. A correlação entre os resultados obtidos pela espectroscopia Raman e a magnetização sugere que a ordem estrutural influencia a magnitude do acoplamento spin-fônon. Análise correlacionada dos sistemas LCMO, GCMO e YCMO, mostram que todas as amostras apresentam características vibracionais bastante semelhantes. A partir dos parâmetros de dispersão dos fônons polares foram obtidas as constantes dielétricas intrínsecas $\epsilon'_{intr} \sim 15,8, 17,9$ e $16,0$, explicitando as contribuições dos fônons para esses valores, e o fator de qualidade, recíproco da perdas dielétricas, $Q_u \times f \approx 124, 74$ e 83 THz, extrapolado para a região de micro-ondas em 10 GHz, para o LCMO, GCMO e YCMO, respectivamente. Medidas de XPS mostraram que os estados de oxidação dos íons de Co e Mn são semelhantes entre si, e principalmente do tipo $\text{Co}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ para todos os sistemas estudados, sendo que para o GCMO, o acoplamento spin-fônon e as perdas dielétricas relativamente maiores indicaram que esse sistema possui elevada desordem estrutural.

Abstract

The $\text{RE}_2\text{CoMnO}_6$ (RE = La e Y) and $\text{Gd}(\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_3$ samples were obtained via modified Pechini method (MPM). Raman spectroscopy (RS), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, X ray powder diffraction, X ray photoelectron spectroscopy (XPS), SQUID and scanning electron microscopy (SEM) were used to characterize the samples, investigate structural and microstructural evolution, as well as evaluate their vibrational, magnetic and intrinsic dielectric properties. The impact of synthesis conditions on the structural ordering was investigated. We obtained a good control of structural order depending on the annealing temperature for LCMO. We observed an increase in the saturation magnetization, lifetime of the phonons and dielectric constant while suppression of anti-site defects and reduction of dielectric loss. Our investigations on polar phonons by FTIR revealed the extrinsic character of CDC effect on LCMO and clarified the contributions of phonons for dielectric constant in these systems. The temperature dependence Raman spectra of GCMO was investigated between 40 and 300 K and revealed an intriguing spin-phonon coupling, characterized by an increase in the energy of the most intense stretching mode near the magnetic transition. The correlation between the Raman data and the magnetization suggests that the structure influences the magnitude of the spin-phonon coupling. Correlated analysis of LCMO, GCMO and YCMO systems show that all samples have vibrational properties quite similar. The intrinsic dielectric constants were obtained from the polar phonons dispersive parameters $\epsilon'_{intr} \sim 15.8, 17.9$ and 16.0 , making the contributions to this value explicit, as well as the quality factors, reciprocal of dielectric losses, $Q_u \times f \approx 124, 74$ e 83 THz, extrapolated to microwave region at 10 GHz, to LCMO, GCMO and YCMO, respectively. XPS measures showed that oxidation state for Co and Mn ions are similar each another, being mostly Co^{2+} and Mn^{4+} for all investigated systems, however to GCMO, the spin-phonon coupling behavior and losses relatively large indicate that this compound has a high level of structural disordering.

Lista de Figuras

Figura 2-1 – Simetria de reversão temporal e espacial em ferrícos. Adaptada da ref. [4].....	4
Figura 2-2 – Diagrama de critérios para obtenção um material multiferrítico e/ou magnetoelétrico. Adaptada da ref. [23].....	6
Figura 2-3 – Ilustração esquemática dos diferentes tipos de acoplamentos presentes em materiais. Adaptada da ref. [23].....	8
Figura 2-4 – Estrutura perovskita cúbica ideal. (a) Íon B na origem, base do cubo. (b) Coordenação dos íons A (dodecaedro) e B (octaedro). (c) Visão de A na base do cubo.	9
Figura 2-5- Estrutura cristalina de um perovskita dupla: (a) Estrutura monoclínica com ordenamento de carga tipo <i>rock salt</i> (b) Estrutura cristalina ortorrômbica com os íons B' e B'' distribuídos aleatoriamente. As esferas amarelas representam os íons de terras raras, esferas cinzas nos vértices dos octaedros representam os oxigênios e no centro dos octaedros estão localizados os metais de transição.	11
Figura 2-6 – Configurações de ordenamento para um sistema: (a) completamente ordenado (S=1), (b) com defeitos de anti-sítio e (c) contorno de anti-fase. Extraída da ref. [30].....	14
Figura 2-7 – (a) Pequena fração de defeitos de anti-sítio devido a entropia organizacional (S~1). (b) <i>Clusters</i> de regiões ordenadas. (c) Ordenamento de curto alcance. Adaptada da ref. [36].	15
Figura 2-8 – (a) Configuração espacial dos orbitais <i>d</i> . (b). Quebra degenerescência no orbital <i>d</i> devido ao campo cristalino.	18
Figura 2-9 – Diagrama de ocupação do orbital <i>d</i> para uma coordenação octaédrica. Duas configurações <i>high spin</i> e <i>low spin</i> são possíveis para os metais com as configurações d^4 , d^5 , d^6 e d^7	19
Figura 2-10 – Resumo da dependência da magnetização <i>M</i> com a temperatura e inverso da suscetibilidade magnética $1/\chi$ para diferentes tipos de ordenamentos magnético. Adaptada da ref [37]......	22
Figura 2-11 – (a) Quebra de degenerescência dos níveis atômicos 3d devido ao campo cristalino octaédrico. (b) Sobreposição dos lóbulos <i>d</i> e <i>p</i> característico de um metal de transição em uma coordenação de oxigênios. Adapatada da ref [38]	24
Figura 2-12 – Dependência de temperatura crítica ferromagnética T_c em função do fator de tolerância para perovskitas duplas RE_2CoMnO_6	24
Figura 2-13 – Representação esquemática da interação de super-troca de 180°. (a) Co^{2+} -2pσ-Mn ⁴⁺ (d^7 , $t_{2g}^5 e_g^2$ - d^3 , $t_{2g}^3 e_g^0$). (b) Mn ⁴⁺ -2pσ-Mn ⁴⁺ (d^3 , $t_{2g}^3 e_g^0$ - d^3 , $t_{2g}^3 e_g^0$).....	26

- Figura 2-14 – As curvas (a) e (b) mostram a dependência da magnetização DC com a temperaturas para amostras com *low* T_c e *high* T_c , respectivamente. (c) Dependência da susceptibilidade magnética FC e ZFC para amostras de LCMO sintetizada em diferentes atmosferas. Adaptado de [41,42] 27
- Figura 2-15 – *Loops* de histerese H-M de amostras de LCMO, fases ordenada e parcialmente ordenada, obtidos a 5 K. Adaptado de [44] 28
- Figura 3-1 – Ilustração esquemática do procedimento de síntese usando o método Pequini modificado. (I) Mostra a etapa de quelação (onde íons metálicos são ligados ao ácido cítrico), polimerização (formação da cadeia polimérica), mistura das resinas e secagem (obtenção do puff). (II) Etapa de cristalização e densificação..... 32
- Figura 3-2 – Histórico de calcinações na etapa de cristalização para obtenção das amostras policristalinas de $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ (LCMO), $\text{GdCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ (GCMO) e Y_2CoMnO_6 (YCMO). 34
- Figura 3-3 – Diagrama esquemático do processo de fotoemissão. Um elétron a nível de caroço sendo ejetado por um fóton de energia $h\nu$ 39
- Figura 3-4 – Foto da câmara de análise utilizada para espectroscopia de fotoelétrons (XPS). Sistema VG - Escalab 220ix-L do Departamento de Física - UFMG. (b) Diagrama do aparato experimental de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X..... 39
- Figura 4-1– Padrão de difração de raios X dos precursores do LCMO a 400°C e das amostras calcinadas a 700, 800, 900 e 1000 °C por 16 h. 47
- Figura 4-2 – Refinamento dos padrões de raios X das amostras de LCMO baseados em uma estrutura cristalina monoclinica ($P21/n$) usando GSAS. 48
- Figura 4-3 – Dependência com a temperatura de tratamento térmico: (a) parâmetros de rede (b) volume da célula unitária, (c) parâmetro de rede b . As linhas tracejadas são guias para os olhos. 50
- Figura 4-4 – (a-d) Análises de Williamson–Hall dos padrões de DRX das amostras de LCMO calcinadas em temperaturas diferentes. (e) Evolução das dimensões dos cristalitos com o incremento da temperatura de calcinação. 52
- Figura 4-5 – Micrografias de MEV do LCMO calcinado por 16 h a 700, 800, 900 e 1000°C, nas quais as partículas apresentam morfologia com formas aproximadamente esféricas e elipsoidais. 53
- Figura 4-6 – Distribuição estatística dos tamanhos de partículas de LCMO calcinadas por 16 h em 700, 800, 900 e 1000°C..... 54
- Figura 4-7 – Dependência da largura dos picos de difração de raios com o fator de correlação (princípio da análise de Williamson Hall). Para maiores temperaturas ocorre um ordenamento interno das partículas. 55
- Figura 4-8 – Espectro de XPS das amostras de LCMO tratadas termicamente em temperaturas diferentes. (a) Região do Co 2p para o LCMO e (b) região do Mn 2p. 56

- Figura 4-9– (a) Dependência da magnetização com a temperatura (FC e ZFC) para todas as amostras de LCMO. (b) Inverso da susceptibilidade magnética DC juntamente com os ajustes na região paramagnética aplicando a lei de Curie–Weiss.58
- Figura 4-10 – *Loops* de histerese magnética das amostras de LCMO. Adicionalmente é mostrado a dependência quase linear do campo coercivo (H_c) com a temperatura de calcinação.....60
- Figura 4-11 – Espectro Raman à temperatura ambiente das amostras de LCMO tratadas em temperaturas diferentes.61
- Figura 4-12 – Distância entre os modos mais intensos de estiramento simétricos (S) e antissimétrico (AS). A variação $\delta\omega(S - AS)$ é dada em cm^{-1}62
- Figura 4-13 – (a) e (b) Número de onda dos modos de estiramento S e AS. (c) e (d) FWHM dos modos de estiramento S e AS. (e) Intensidade relativa entre os modos S e AS.....63
- Figura 4-14 – Espectro de infravermelho das amostras de LCMO calcinadas em 700 – 1000 °C, por 16 h. Os círculos abertos representam os dados experimentais, enquanto as linhas sólidas representam as refletividades calculadas.....66
- Figura 4-15 – Partes imaginárias das funções dielétricas calculadas a partir da análise de Kramers - Kronig para as amostras de LCMO na região do infravermelho distante ($80\text{--}750 \text{ cm}^{-1}$).....67
- Figura 4-16 –Dependência dos amortecimentos ($\gamma_{j,T0}$) dos modos #2, #4, #8 e #11 com a temperatura de calcinação.69
- Figura 4-17 – (a) Dependência da constante dielétrica intrínseca ϵ_s com a temperatura de calcinação no LMCO. (b) Mostra as contribuições individuais ($\Delta\epsilon_j$) dominantes dos modos #2 e #4 para o crescimento da constante dielétrica com o incremento da temperatura de tratamento térmico.70
- Figura 5-1 – (Esquerda) Dependência da constante dielétrica com a frequência para amostras ordenada (acima) e desordenada (abaixo) medida em diferentes temperaturas, extraída da ref. [94] Yáñez-Vilar *et al*; (Direita) dependência da constante dielétrica com diferentes frequências em função da temperatura. Extraída da ref. [71] Barón-González *et al*.75
- Figura 5-2 – Deslocamentos dos íons devidos as vibrações de fônons polares em uma estrutura perovskita simples. Modos tipo (a) Slater, (b) Last e (c) Axe. Apaptada da ref. [92]78
- Figura 5-3 - Espectro de refletividade no infravermelho do LCMO cerâmico à temperatura ambiente. Os círculos pretos representam os dados experimentais e a curva vermelha representa a refletividade calculada. O *inset* destaca o espectro do material no infravermelho médio.....79
- Figura 5-4 – (a) Parte real, (b) parte imaginária da função dielétrica do LCMO cerâmico na região do infravermelho distante. (c) Parte imaginária do inverso da constante dielétrica.80

- Figura 5-5 – Representação dos modos ativos no infravermelho com maiores forças dielétrica do oscilador, $\Delta\epsilon$ (modos #2, #4, #8 e #11). As esferas amarelas, laranjas, vermelhas e azuis representam, nessa ordem, os átomos de lantânio, cobalto, manganês e oxigênio.87
- Figura 6-1 – Padrão de difração de raios X do GCMO sintetizado a 1100 °C/16 h. A linha vermelha representa o ajuste usando o método Rietveld e a linha preta é o resíduo entre padrão experimental e o calculado. O *inset* na parte superior direita mostra uma visão detalhada dos picos. O asterisco mostra o pico mais intenso associado a fase secundária de Gd_2O_393
- Figura 6-2 – Curvas de magnetização FC (vermelho) e ZFC (preto) medidas a 100 Oe.96
- Figura 6-3 – Curva de histerese medida a 10 K para o GCMO.97
- Figura 6-4 - Espectro Raman do GCMO a temperatura ambiente. O *inset* mostra de forma magnificada a região do espectro de baixa frequência. Os deslocamentos atômicos dos principais modos observados são previstos: 626 cm^{-1} , 494 cm^{-1} , 391 cm^{-1} e 293 cm^{-1}98
- Figura 6-5 - Figura (a) Modos de estiramento do octaedro em fase e (b) fora de fase $(Mn/Co)O_6$. Os movimentos dos átomos Gd e O1 são restritos pela simetria do sítio ($CSxz$) ao plano xz para os modos A_g e B_{2g} e ao longo do eixo y para os modos B_{1g} e B_{3g}103
- Figura 6-6 – (a) Torções do octaedro fora de fase e (b) estiramento antissimétrico dos oxigênios O2 com simetria A_g104
- Figura 6-7 – (a) Torção dos octaedros em fase com simetria B_{2g} . (b) Torção fora de fase com simetria A_g e O1 movendo ao longo do eixo x.104
- Figura 6-8 – Giro dos octaedros fora de fase em torno do eixo x com simetria B_{2g} . RE e O apical movendo no plano xz.105
- Figura 6-9 – Giro dos octaedros em fase em torno do eixo y com simetria A_g . Para esses fônons os íons RE e O1 movem-se no plano xz e em fase.105
- Figura 6-10 – Giro dos octaedros fora de fase em torno do eixo y com simetria B_{1g} . Para esses fônons os íons RE e O1 movem-se ao longo do eixo y.106
- Figura 6-11 – Dependência com a temperatura do espectro Raman do GCMO para as regiões de (a) baixo número de onda, modos pouco intensos (b) alto número de onda, modo de estiramento mais intenso. As medidas com temperatura foram realizadas com passos de 20 K quando distante da transição magnética e com passos de 5 K quando próximo da transição.107
- Figura 6-12 – Dependência com a temperatura da posição dos dois principais modos observados para o GCMO (esferas azuis). A linha vermelha mostra o efeito da contribuição da anarmonicidade para a dependência dos fônons com a temperatura, descrito pelo modelo de Balkanski. A figura (a) mostra a magnetização, linha verde. Inserido na figura (a) é exibida a comparação entre o afastamento do modo de estiramento do comportamento usual da anarmonicidade com o quadrado da magnetização $MT/Mo2$108

- Figura 7-1 – Padrão de difração de raios X do YCMO. A linha vermelha representa o ajuste usando o método Rietveld e a linha verde é o resíduo entre o padrão calculado e o experimental. No *inset* é mostrada a estrutura cristalina..... 113
- Figura 7-2 – Espectro de XPS dos cerâmicos LCMO, GCMO e YCMO para o O 1s em nível de núcleo. 115
- Figura 7-3 – XPS dos cerâmicos LCMO, GCMO e YCMO: (esquerda) Co 2p e (direita) Mn 2p em nível de núcleo. 115
- Figura 7-4 – (Esquerda) Micrografias obtidas por MEV do LCMO, GCMO e YCMO nas quais as partículas apresentam morfologia aproximadamente esférica e elipsoidal. (Direita) Distribuição de tamanhos de partículas das amostras LCMO, GCMO e YCMO..... 117
- Figura 7-5 – Espectro Raman normalizado a temperatura ambiente das amostras LCMO, GCMO e YCMO..... 119
- Figura 7-6 – Espectros de refletividade no infravermelho dos cerâmicos de LCMO, GCMO e YCMO. Os círculos abertos representam os dados experimentais, enquanto os ajustes são mostrados pelas linhas sólidas. As linhas pontilhadas conectam alguns modos escolhidos para mostrar as variações de frequências dos fônons com a contração do lantanídeo e a pequena massa do Y. 121

Lista de Tabelas

Tabela 2-1 - Número de perovskitas duplas reportadas com estrutura ordenada $RE_2B''B'O_6$ tipo rock salt (acima) e com estrutura desordenada $REB''_{1/2}B'_{1/2}O_3$ (abaixo). Dados extraídos da ref. [30].	13
Tabela 2 – Parâmetros eletrônicos dos íons de Co e Mn em uma coordenação de oxigênios.	17
Tabela 4-1– Parâmetros estruturais obtidos a partir do refinamento dos dados de DRX das amostras de LCMO. Todas as amostras foram indexadas com grupo espacial $P2_1/n$ e os cátions Co e Mn estão nas posições especiais (0,1/2,0) e (1/2,0,0), respectivamente.	49
Tabela 4-2 – Comparação entre a tamanho de cristalito estimado via análise WH e tamanhos de partículas obtidos por MEV.	55
Tabela 4-3 – Propriedades magnéticas das amostras de LCMO obtidas sob diferentes condições de tratamento térmico obtidas a 10 K. M , M_r e H_c são a magnetização, a magnetização remanente e o campo coercitivo em 10 KOe, respectivamente.	59
Tabela 4-4- Parâmetros de dispersão do melhor ajuste numérico do espectro de FTIR obtido para a mostra de LCMO tratada 900 °C.	68
Tabela 5-1– Modos normais de vibração no centro da zona de Brillouin (ponto Γ), do LCMO, de grupo espacial $P2_1/n$ (#14 ou C_{2h}^5), com $Z=2$	77
Tabela 5-2– Parâmetros de dispersão do melhor ajuste numérico do espectro de FTIR obtido para a mostra de LCMO tratada 1000 °C.	81
Tabela 5-3- Modos ativos no infravermelho calculados com base no método da matriz FG de Wilson.	84
Tabela 5-4 - Constantes de força otimizadas na modelagem da dinâmica de rede no LCMO à temperatura ambiente.	85
Tabela 5-5 – Atribuições dos modos ativos no Raman com base na análise da matriz FG de Wilson. .	86
Tabela 6-1 - Coleção de dados e detalhes do refinamento da amostra GCMO.	94
Tabela 6-2 - Coordenadas atômicas obtidas do refinamento da estrutura ortorrômbica da amostra de GCMO.	94
Tabela 6-3 – Distâncias das ligações calculadas para os sítios A e B do GCMO.	95
Tabela 6-4 – Atribuição dos modos ativos no Raman do $Gd(Co_{1/2}Mn_{1/2})O_3$ baseados na análise da matriz FG de Wilson.	100

Tabela 6-5 - Constantes de força otimizadas na modelagem da dinâmica de rede no GCMO à temperatura ambiente.	101
Tabela 6-6 – Distribuição de energia potência (PED) do GCMO calculado pelo modelo de forças de curto alcance.....	102
Tabela 7-1 – Parâmetros estruturais do RECMO obtidos do refinamento dos dados de difração de raios X.....	114
Tabela 7-2 – Frequência dos modos Raman observados e parâmetros de dispersão para o melhores ajustes dos espectros de FTIR das amostras policristalinas de LCMO, GCMO e YCMO.	125

Lista de Símbolos e Abreviações

AF	<i>Antiferromagnético</i>
CCD	<i>Charge coupled device</i>
CDC	<i>Constante dielétrica colossal</i>
CCTO	<i>CaCu₃Ti₄O₁₂</i>
DN	<i>Difração de nêutrons</i>
DRX	<i>Difração de raios x</i>
FC	<i>Field Cooled</i>
FM	<i>Ferromagnético</i>
FTIR	<i>Fourier transform infrared</i>
FeRAMs	<i>Memórias ferroelétricas de acesso randômico</i>
FWHM	<i>Full width at half maximum</i>
GCMO	<i>GdCo_{0,5}Mn_{0,5}O₃</i>
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
MEV	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>
MRAMs	<i>Memórias magnéticas de acesso randômico</i>
LNMO	<i>La₂NiMnO₆</i>
LCMO	<i>La₂CoMnO₆</i>
WH	<i>Williamson-Hall</i>
XPS	<i>X ray photoelectron spectroscopy</i>
YCMO	<i>Y₂CoMnO₆</i>
Ref(s).	<i>Referência (s)</i>
RF	<i>Radiofrequência</i>
RS	<i>Raman Spectroscopy</i>
ZFC	<i>Zero Field Cooled</i>

Sumário

1	Introdução Geral	1
2	Fundamentos Teóricos	4
2.1	Multiferróicos e magnetoelétricos	4
2.2	Perovskitas duplas RE ₂ CoMnO ₆ (RE = terras raras)	9
2.2.1	Ordenamento no sítio B e defeitos de anti-sítio	13
2.2.2	Propriedades eletrônicas	16
2.2.3	Propriedades Magnéticas	19
2.3	Acoplamento Spin-fônon.....	28
3	Materiais e Métodos	32
3.1	Síntese – Método Pechini Modificado.....	32
3.2	Caracterização	34
3.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura	34
3.2.2	Difração de raios X	35
3.2.3	Espectroscopia Raman	37
3.2.4	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X	38
3.2.5	Magnetometria	40
3.2.6	Refletividade no Infravermelho	40
3.2.7	Dinâmica de Rede	42
4	Impacto do tratamento térmico sobre as propriedades estruturais, vibracionais, magnéticas e dielétricas intrínsecas do La₂CoMnO₆.	43
4.1	Introdução.....	43
4.2	Resultados e Discussões	47
4.3	Conclusões	72
5	Constante dielétrica intrínseca do magnetodielétrico La₂CoMnO₆.....	74
5.1	Introdução.....	74
5.2	Resultados e Discussões	77
5.3	Conclusões	89
6	Acoplamento spin-fônon na perovskita Gd(Co_{0,5}Mn_{0,5})O₃.....	91
6.1	Introdução.....	91
6.2	Resultados e Discussões	92

6.3	Conclusões	111
7	Influência do íon RE sobre constante dielétrica intrínseca das perovskitas duplas RE₂CoMnO₆ (RE = La e Y).e Gd(Co_{0.5}Mn_{0.5})O₃.....	112
7.1	Introdução.....	112
7.2	Resultados e Discussões	113
7.3	Conclusões.	127
8	Conclusões Gerais	128
	Apêndice A – Publicações científicas	131
A.1	– Artigos publicados referentes à tese.....	131
A.2	– Outros trabalhos publicados.....	132
A.3	–Artigos em fase de preparação.....	133
9	Referências	134

1 *Introdução Geral*

Ferroelétricos são usados em muitas aplicações, incluindo transdutores e acionadores (por conta da sua piezeletricidade), capacitores (em virtude da alta permissividade dielétrica) e em memórias (por causa de sua propriedade de histerese resultando em dois estados de polarização oposta). No que diz respeito aos materiais magnéticos, os recentes avanços são extensos. Alguns exemplos são o incremento na densidade de armazenamento de dados e a descoberta de materiais com magnetorresistência gigante [1] e colossal [2], em que o campo magnético causa mudanças na condutividade, o que tem sido bastante significativo, uma vez que sensores, memórias baseadas em magnetorresistência gigante já estão disponíveis comercialmente [3].

Portanto, a possibilidade de unir propriedades elétricas e magnéticas em uma única fase (multiferróicos) e, principalmente, o acoplamento entre essas propriedades (magnetoelétricos) tem implicado em uma grande busca por esses compostos. Algumas aspirações incluem transdutores com acoplamento magnético e piezelétrico, sensores de campo magnético e armazenamento de informações. O acoplamento dos parâmetros de ordenamento, em princípio, permite que dados sejam escritos eletricamente e lidos magneticamente, fato que é atrativo para o melhoramento de alguns aspectos das memórias ferroelétricas de acesso randômico (FeRAMs) [4] e magnéticas (MRAMs) em termos da menor potência de operação, maior velocidade de escrita e leitura, medidas não destrutivas e capacidade de armazenamento [5].

Nesse contexto, um considerável grupo de perovskitas complexas duplas $A_2B''B'O_6$ são candidatas emergentes a multiferróicos por serem simultaneamente isolantes (ou

semicondutoras) ferromagnéticas e apresentar em caráter polar [6]. Por definição, um material ferroelétrico tem de ser um isolante, pois do contrário, um campo elétrico aplicado iria induzir um fluxo de corrente elétrica, em vez de causar uma polarização elétrica. Materiais ferromagnéticos, embora não se exija que tenham propriedades elétricas específicas, muitas vezes são metais. Particularmente, perovskitas duplas do tipo $RE_2B'B''O_6$ (RE=terras raras, $B' = Ni, Co$ e $B'' = Mn$) têm sido intensivamente investigadas devido à grande magnetização em sua fase ordenada [7], à possibilidade de manipulação do acoplamento entre propriedades magnéticas, eletrônicas e dielétricas [4,8], desenvolvimento de novos dispositivos [9], bem como a aplicações em memórias mais eficientes [10] e spintrônica [11]. Grandes avanços também têm sido atingidos na produção de filmes, laminados e compósitos [12,13]. Dentro dessa família de compostos o La_2NiMnO_6 (LNMO) e o La_2CoMnO_6 (LCMO) têm recebido uma atenção especial devido a suas propriedades interessantes, como comportamento multiferróico [14], acoplamento magnetodielétrico colossal [15], constante dielétrica colossal (CDC) [16], magnetoresistência [17], efeito magnetocalórico [18] e comportamento do tipo *spin glass* [19].

Nessa tese, foram investigadas as propriedades estruturais, vibracionais, microestruturais, dielétricas e magnéticas das perovskitas complexas do tipo $RE_2B'MnO_6$ (onde RE = La, Gd e Y, $B' = Co$) obtidas pelo método dos precursores poliméricos modificado. No primeiro momento, um objetivo fundamental a ser atingido, foi a síntese de amostras de alta qualidade usando rotas mais curtas coerentes com o método Pechini, além disso, o uso de resinas poliméricas promove a perspectiva de obter filmes finos pelo método *spin coating*. Paralelamente, foi investigada a possibilidade do controle do ordenamento estrutural, o qual é um agente modificador das propriedades físicas, usando diferentes rotas de síntese. As investigações viabilizaram um entendimento mais amplo dos sistemas, possibilitando

entender os mecanismos de controle de ordenamento estrutural, bem como a influência do ordenamento estrutural sobre os fônons, acoplamentos de spin com a rede, e, além disso, obter novos *insights* sobre o papel dos substituintes *RE* concernente às propriedades físicas desses materiais.

No capítulo 2, são abordados alguns fundamentos teóricos importantes para o entendimento e desenvolvimento do trabalho. No capítulo 3 são relatados parâmetros experimentais e metodológicos. No capítulo 4, são apresentados os resultados da investigação do $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ (LCMO), sua evolução estrutural e microestrutural, bem como o estudo de suas propriedades vibracionais, magnéticas e dielétricas intrínsecas em função da temperatura de tratamento térmico. O “impacto” das condições de processamento sobre o ordenamento estrutural foi investigado.

No capítulo 5, é apresentada a investigação dos fônons polares via FTIR, as quais revelaram o caráter extrínseco da constante dielétrica colossal (CDC) no LCMO e explicitaram as contribuições dos fônons para a constante dielétrica nesses sistemas. No capítulo 6, é apresentada a investigação da dependência dos espectros Raman com a temperatura para o $\text{GdCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (GCMO) que foi investigada entre 40 e 300K. O acoplamento do tipo spin-fônon, caracterizado pela variação da energia dos fônons próximos a transição magnética, foi investigado. No capítulo 7, é apresentada uma análise correlacionada dos sistemas LCMO, GCMO e YCMO, na qual as propriedades vibracionais, estruturais e dielétricas intrínsecas foram comparadas. Medidas de XPS também foram usadas para investigar eventuais mudanças nos estados de oxidação dos íons de Co e Mn nos três sistemas.

2 Fundamentos Teóricos

2.1 Multiferróicos e magnetoelétricos

O termo *multiferróico* foi primeiro utilizado por Schmid em 1994 [20]. A definição original refere-se aos multiferróicos como materiais monofásicos que possuem simultaneamente duas ou mais propriedades “ferróicas” primárias, tais como: ferroeletricidade, ferromagnetismo e ferroelasticidade. Com o avanço dos estudos, essa definição foi estendida, incluindo outros ordenamentos de longo alcance, a exemplo da ferrotoroidicidade, o antiferromagnetismo e a antiferroeletricidade. Além disso, essas propriedades eram vistas como independente umas das outras ou mesmo fracamente acopladas quando existiam juntas por conta do conflito de simetria, ver a **Figura 2-1**. Os ferroelétricos não são reversíveis no tempo, porém sofrem inversão espacial, enquanto que o momento magnético apresenta um comportamento contrário, sendo reversível com o tempo e invariante à inversão espacial. Essa suposta incompatibilidade aliada à ausência ou acoplamento pequeno entre as fases ferróicas inibiu a busca por multiferróicos por algumas décadas.

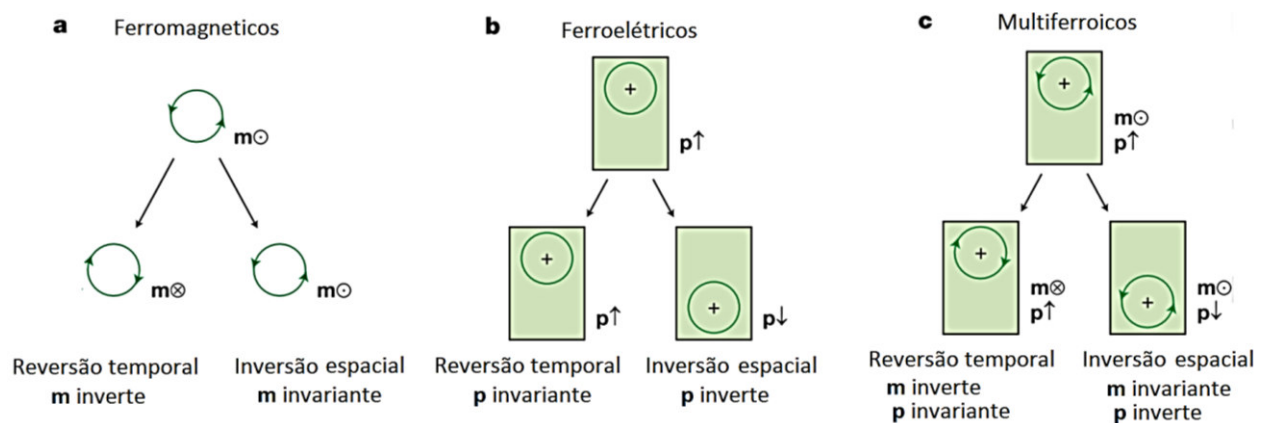


Figura 2-1 – Simetria de reversão temporal e espacial em ferróicos. Adaptada da ref. [4].

O número de estudos acerca dos compostos multiferróicos cresceu consideravelmente na última década, principalmente em virtude da descoberta de grande polarização ferroelétrica em filmes finos de BiFeO_3 [13] e o acoplamento magnetoelétrico no TbMnO_3 [21] e TbMn_2O_5 [22], que implica na influência do campo magnético sobre a polarização ou do campo elétrico sobre a magnetização. A viabilidade do controle da magnetização por ação de campos elétricos e vice-versa quebrou o pensamento tradicional acerca dos multiferróicos e magnetoelétricos e abriu uma nova janela para a indústria. A possibilidade de controlar cargas por meio de campo magnético externo e spins por meio de tensões aplicadas aumenta consideravelmente as possibilidades de desenvolvimento de novos dispositivos com novas funcionalidades.

O objetivo final para a funcionalidade desses dispositivos seria uma única fase multiferróica com forte acoplamento entre o ordenamento ferroelétrico e ferromagnético para controle da natureza magnética do material com aplicação de campo elétrico e vice versa, em temperatura ambiente. Portanto, um aspecto fundamental para o estudo dos multiferróicos é a produção de amostras de alta qualidade de tais materiais, para estudos detalhados. Entretanto, materiais multiferróicos magnetoelétricos são escassos em virtude de fatores limitantes como simetria, propriedades elétricas e químicas. Os requisitos para que materiais ferróicos sejam classificados como multiferróicos e/ou magnetoelétricos são mostrados esquematicamente na **Figura 2-2**.

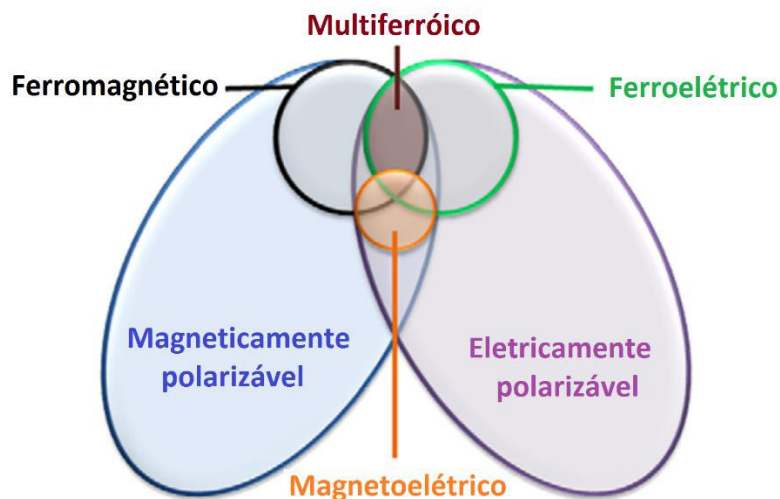


Figura 2-2 – Diagrama de critérios para obtenção um material multiferrítico e/ou magnetoeletrico. Adaptada da ref. [23].

Apenas um pequeno grupo de todos os materiais magneticamente ou eletricamente polarizáveis é ferromagnético ou ferroeletrico, e um grupo ainda menor exibe simultaneamente ambas as propriedades. Além disso, materiais que apresentam acoplamento de natureza magnetoeletrica, magnetodilétrica ou magnetocalórica, não são necessariamente multiferríticos.

O primeiro material multiferrítico a ser descoberto foi a *boracita* de níquel e iodo $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$ em 1966 [24]. Entretanto, a complexidade de sua estrutura e o grande número de átomos por célula unitária inibiu o estudo desses materiais. Em busca de estruturas mais simples, na Rússia, nas décadas de 50 e 60, novos ferroeletricos ferromagnéticos foram investigados e obtidos com a substituição de alguns cátions B com orbital d^0 (vazio) em perovskitas ferroeletricas por cátions magnéticos com orbital d^n (semipreenchido) [25]. O primeiro multiferrítico com essa estrutura foi o $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 - x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$, no qual o Mg e o W são diamagnéticos responsáveis pela ferroeletricidade, e o íon $\text{Fe}^{3+} - d^5$ é essencialmente o responsável pelo ordenamento magnético. Tipicamente, multiferríticos

pertencem ao grupo de óxidos de perovskitas de metais de transição, que incluem manganitas e ferritas de terras raras como TbMnO_3 , YMn_2O_5 e LuFe_2O_4 . Em geral, metais de transição com orbital d^n , responsáveis pelo magnetismo, reduzem a tendência de uma distorção não centro simétrica que favorece a ferroeletricidade. Essa contraditoriedade explica a escassez de compostos multiferróicos como também estimula a investigação de novos mecanismos, a exemplo de alguns compostos contendo bismuto, como BiFeO_3 e BiMnO_3 , cujo pares isolados de elétrons $6s^2$ ($[\text{Xe}] 4f^{14}, 5d^{10}, 6s^2, 6p^3$) e a covalência forte da ligação Bi – O estabilizam a estrutura distorcida não centro simétrica [6]. Outros mecanismos estão relacionados ao ordenamento de carga, ordenamentos magnéticos mais complexos não colineares (cicloidal, senoidal, etc.) e magnetostricção. Adicionalmente, existem os sistemas não-óxidos tais como BaNiF_4 e os espinélios do tipo ZnCr_2Se_4 .

A magnetoeletricidade é um fenômeno independente que atinge materiais magneticamente ou eletricamente polarizáveis independentemente deles serem multiferróicos ou não. Complementarmente, vale salientar as possibilidades de outros tipos de acoplamento, como ilustrado na **Figura 2-3**. O acoplamento magnetoelétrico permite a influência do campo elétrico - **E** (magnético - **H**) sobre a magnetização - **M** (polarização - **P**). A piezeletricidade (magnetoelasticidade) é descrita pela mudança linear na deformação (ϵ) como uma função do campo elétrico (magnético) aplicado, ou uma mudança na polarização (magnetização) por ação de stress (σ). Além desses, a eletrostricção (magnetostricção) são descritos por mudanças nas deformações como uma função quadrática do campo elétrico (magnético) aplicado.

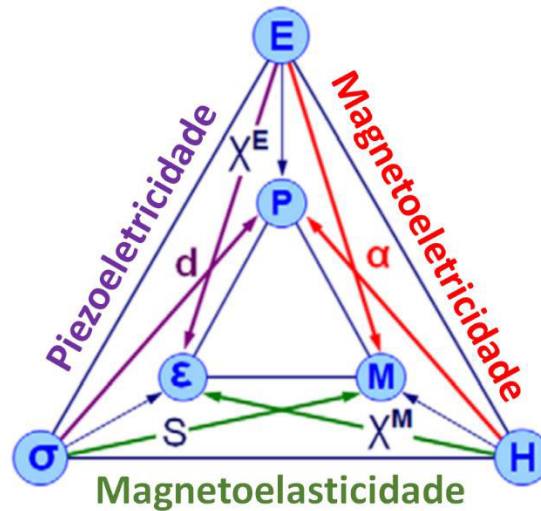


Figura 2-3 – Ilustração esquemática dos diferentes tipos de acoplamentos presentes em materiais. Adaptada da ref. [23].

Em particular, o efeito magnetoelétrico em um cristal monofásico é descrito pela teoria de Landau e Lifshitz (1956) [26]. A energia livre F é expandida em termos do campo magnético aplicado \mathbf{H} , e do campo elétrico aplicado \mathbf{E} [9], cujas componentes são denotadas por H_i e E_i , então temos

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

a partir da diferenciação obtemos $P_i(\vec{E}, \vec{H})$ e $M_i(\vec{E}, \vec{H})$,

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

$$M_i(\vec{E}, \vec{H}) = \frac{\partial F}{\partial H_i} = M_i^s + \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_j + \alpha_{ij} E_j + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} E_j E_k + \dots \quad (3)$$

onde o coeficiente magnetoelétrico α fornece uma medida da indução de polarização devido ao campo magnético ou de magnetização devido ao campo elétrico e expressa o efeito

magnetoelétrico linear, já β e γ representam os acoplamentos de segunda ordem. O acoplamento também pode ocorrer de forma indireta. Um exemplo seria uma mistura de grãos ou heteroestruturas de filmes finos. Um material magnético que tenha seu ordenamento acoplado ao stress pode ser estimulado eletricamente através de um material “intimamente conectado” que desenvolva um stress em resposta a um estímulo elétrico. Isso pode ser obtido através de compósitos [27], laminados [12] e multicamadas epitaxiais [13].

2.2 Perovskitas duplas RE_2CoMnO_6 ($RE =$ terras raras)

A estrutura perovskita ideal, com estequiometria ABX_3 , pode ser descrita por uma célula unitária cúbica, onde A e B são cátions metálicos e X um ânion não metálico, frequentemente um íon de oxigênio. Nessa estrutura o íon A está localizado no centro do cubo, no sítio de Wyckoff 1b com coordenada $(1/2, 1/2, 1/2)$, e coordenado por um dodecaedro de oxigênios, enquanto que o cátion B ocupa o sítio 1a de coordenada $(0, 0, 0)$ vértice do cubo com coordenação octaédrica de oxigênios. Os oxigênios ocupam os sítios 3c ou 3d com coordenadas $(1/2, 0, 1/2)$ ou $(1/2, 0, 0)$, respectivamente. Essa estrutura pertence ao grupo espacial cúbico $Pm\bar{3}m (O_h^1)$, como ilustrado na **Figura 2-4**.

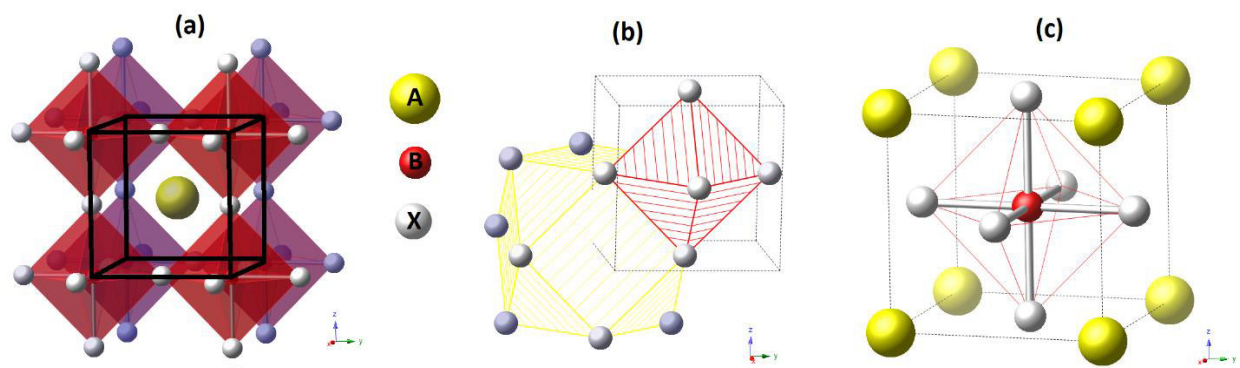


Figura 2-4 – Estrutura perovskita cúbica ideal. (a) Íon B na origem, base do cubo. (b) Coordenação dos íons A (dodecaedro) e B (octaedro). (c) Visão de A na base do cubo.

Entretanto, a perovskita cúbica ideal é relativamente incomum, em geral, estruturas de menor simetria, definidas como *heptotípicas*, são geradas a partir da estrutura cristalina mais simétrica $Pm\bar{3}m$, a qual é *aristotípica* [28]. Essa derivação ocorre em função das dimensões dos íons A, B e O, fato que está diretamente relacionado com o fator de tolerância (t) definido por Goldschmidt [29],

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(R_A + R_O)}{(R_B + R_O)}, \quad (4)$$

que mede qualitativamente o empacotamento dos íons na rede, sendo R_A, R_B e R_O os raios iônicos dos íons A, B e O, respectivamente. Para uma estrutura cúbica real t assume um valor próximo de 1. A grande maioria dos compostos possuem um $0,93 < t < 1,01$, sendo que $t > 1$ ocorre para sistemas onde o cátion A é muito grande [30]. A redução de t ($t < 0,9$) indica um incremento das tensões entre os íons em seu empacotamento, fator que gera distorções estruturais. As três distorções responsáveis por gerar redução de simetria nas perovskitas são: (i) distorções das unidades octaédricas BO_6 , (ii) deslocamentos do íon B no interior do octaedro, e (iii) rotações dos octaedros relativos uns aos outros. Dentre essas distorções mencionadas, as mais comuns são as rotações nos octaedros, descritas pela notação de Glazer [31,32]. Tais rotações são responsáveis por gerar diversas outras estruturas *heptotípicas* devido às mudanças na simetria do cristal [33]. As estruturas estão relacionadas por transições de fase de primeira e segunda ordem que obedecem os critérios da teoria de Landau-Lifshitz [34].

Uma grande variedade de compostos e estruturas cristalinas também pode ser obtida por substituição. Por exemplo a substituição do íon B por dois íons B' e B'' em igual proporção, conduz para a seguinte fórmula $AB'_{0.5}B''_{0.5}O_3$, atribuída ao composto onde os cátions B' e B'' estão distribuídos aleatoriamente formando uma estrutura perovskita complexa

desordenada. Entretanto, quando a diferença de carga entre os íons B' e B'' é maior ou igual a 2 e a diferença de raios iônico é substancial [35], outros cenários podem ser formados; os cátions tendem a arranjar-se alternadamente, ou ordenadamente, conduzindo para a estequiometria $A_2B'B''O_6$, na qual efeitos de ordem-desordem tornam-se importantes, influenciando as propriedades físicas. Esta perovskita é denominada de dupla ordenada, do tipo NaCl ou *rock salt*, onde os íons B' e B'' estão ordenados na proporção 1:1, ver a **Figura 2-5**. Um terceiro cenário possível seria a formação de uma fase mista constituída por domínios ordenados e desordenados¹.

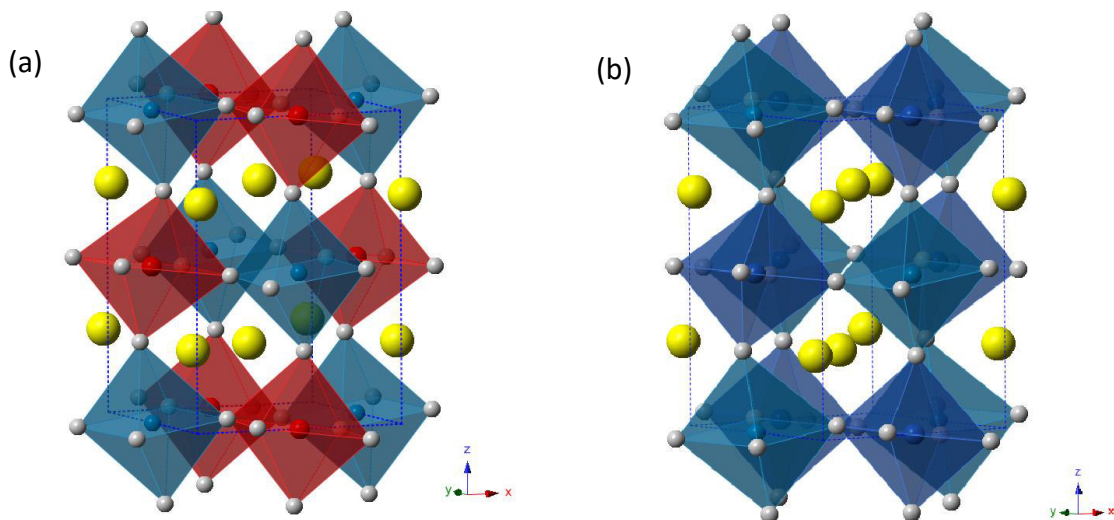


Figura 2-5- Estrutura cristalina de um perovskita dupla: (a) Estrutura monoclinica com ordenamento de carga tipo *rock salt* (b) Estrutura cristalina ortorrômbica com os íons B' e B'' distribuídos aleatoriamente. As esferas amarelas representam os íons de terras raras, esferas cinzas nos vértices dos octaedros representam os oxigênios e no centro dos octaedros estão localizados os metais de transição.

Uma perovskita dupla idealmente ordenada $A_2B'B''O_6$ é caracterizada por uma célula unitária cúbica de face centrada ($Fm\bar{3}m$) com parâmetro de rede $a_{dp} = 2a_p$ onde a_p é o

¹ Aqui não estamos considerando o arranjo da estrutura perovskitas em camadas.

parâmetro de rede de uma estrutura perovskita cúbica simples ou de uma perovskita dupla desordenada ($Pm\bar{3}m$). Para um sistema ordenado na proporção 1:1 o fator de tolerância assume a forma

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(R_A + R_O)}{\left(\frac{R_{B''} + R_{B'}}{2} + R_O\right)}, \quad (5)$$

onde o empacotamento dos íons depende da média dos raios iônico dos íons B' e B''.

Manganitas com estruturas perovskita dupla do tipo $RE_2B'MnO_6$, onde RE = terras raras e B' = Ni ou Co, em condições ambientes, são tipicamente indexadas com estruturas monoclinicas para sistemas ordenados ou ortorrômbicas para sistema desordenados, e eventualmente assumem a fase romboédrica ou tetragonal, ver a **Tabela 2-1**. A **Figura 2-5 (a)** mostra a estrutura cristalina monoclinica de uma perovskita dupla com ordenamento do tipo *rock salt*, pertencente ao grupo espacial $P2_1/n$ (#14 ou C_{2h}^5), onde os íons B' e Mn ocupam sítios de Wyckoff distintos, 2c e 2d, representados nos centros dos octaedros azuis e vermelhos. Essa estrutura é favorecida para $t < 0,97$ [30]. A **Figura 2-5 (b)** mostra um sistema desordenado, pertencente ao grupo espacial $Pnma$ (#62 ou D_{2h}^{16}), no qual os íons dos metais de transição ocupam o mesmo sítio e estão distribuídos aleatoriamente.

Tabela 2-1 - Número de perovskitas duplas reportadas com estrutura ordenada $RE_2B'B''O_6$ tipo rock salt (acima) e com estrutura desordenada $REB''_{1/2}B'_{1/2}O_3$ (abaixo). Dados extraídos da ref. [30].

Sistemas com ordenamento <i>rock salt</i>		
Notação de Glazer	Grupo espacial	Número de compostos
$a^0a^0a^0$	$Fm-3m$	146
$a^-a^-a^-$	$R-3$	19
$a^0a^0c^-$	$I4/m$	44
$a^0a^0c^+$	$P4/mnc$	0
$a^0b^-b^-$	$I2/m$	19
$a^+b^-b^-$	$P2_1/n$	310
$a^-b^-c^-$	$I-1$	2
Sistemas desordenados		
Notação de Glazer	Grupo espacial	Número de compostos
$a^0a^0a^0$	$Pm-3m$	11
$a^-a^-a^-$	$R-3c$	5
$a^0a^0c^-$	$I4/mcm$	4
$a^0b^-b^-$	$Imma$	1
$a^-b^+a^-$	$Pnma$	45
$a^+b^-c^-$	$P2_1/m$	1

2.2.1 Ordenamento no sítio B e defeitos de anti-sítio

O grau de ordenamento dos íons no sítio B de uma perovskita dupla é de grande interesse, pois o fenômeno de ordem-desordem afeta muitas das propriedades física desses materiais, como o comportamento magnético, a resposta dielétrica, a ferroeletricidade e a condutividade eletrônica e iônica. A quantização do grau de ordem pode ser expressa, em primeira aproximação, pelo parâmetro de ordem de longo alcance definido como $S = 2g_B - 1$, onde g_B é fator de ocupação do sítio do cátion B pelo íon B correto. Desse modo, uma perovskita dupla perfeitamente ordenada teria $S=1$, enquanto uma completamente desordenada teria $S=0$. Entretanto, como já mencionado, um contexto com ordenamento parcial também é possível mediante a presença de defeitos de anti-sítio ou contornos de anti-fase, como mostra a Figura 2-6.

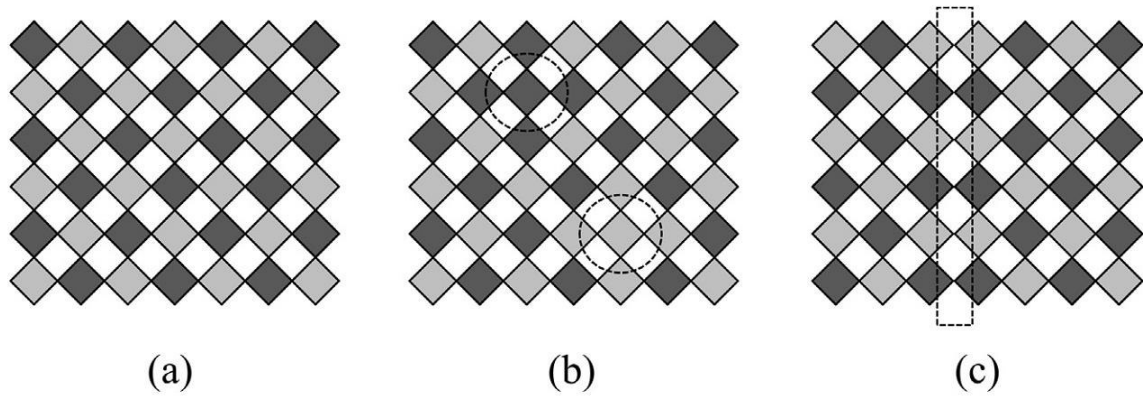


Figura 2-6 – Configurações de ordenamento para um sistema: (a) completamente ordenado ($S=1$), (b) com defeitos de anti-sítio e (c) contorno de anti-fase. Extraída da ref. [30]

Os defeitos de anti-sítio ocorrem quando os cátions B' e B'' simplesmente trocam de lugar (observe a Figura 2-6 (b)), enquanto que os defeitos de contorno de anti-fase estão relacionados a regiões de contorno de domínios entre duas fases com ordenamento no sítio B invertido, veja a Figura 2-6 (c). Assim, um sistema perfeitamente ordenado é praticamente impossível de ser obtido. Em meio à ordem de longo alcance, pequenas quantidades de defeitos de anti-sítio são sempre esperadas devido à entropia configuracional, de modo que $S \sim 1$, como mostra a **Figura 2-7** (a). Um dos principais fatores que favorecem o ordenamento no sítio B é a diferença nos estados de oxidação dos cátions B' e B'' , $\Delta Z_B = |Z_{B'} - Z_{B''}|$, o sistema tende a ser desordenado para $\Delta Z_B < 2$ e ordenado para $\Delta Z_B > 2$, isso pode ser entendido em termos das repulsões eletrostáticas, o sistema minimiza a sua energia mantendo os cátions mais carregados distantes. Um segundo fator é a diferença de raios iônicos dos íons B, sendo que quanto maior for a essa diferença, maior será a tendência do sistema de se ordenar. Além desses fatores citados, o grau de ordenamento dos cátions nesses compostos pode ser modificado através das condições de síntese e estequiometria de oxigênio, principalmente para compostos com $\Delta Z_B = 2$. Diferentes temperaturas de tratamento térmico, por exemplo, ou mesmo diferentes taxas de resfriamento podem ser usadas para controlar o grau de

ordenamento de forma bastante significativa. A **Figura 2-7 (b)** ilustra um sistema com grandes regiões ordenadas (*clusters*), já a **Figura 2-7 (c)** mostra um sistema com ordem apenas em curto alcance. Sistemas resfriados abruptamente tendem a ser desordenados.

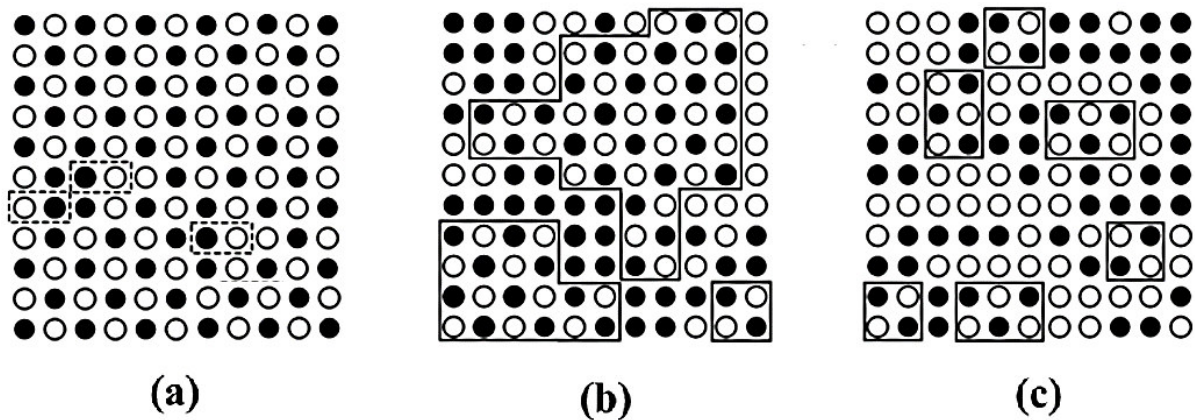


Figura 2-7 – (a) Pequena fração de defeitos de anti-sítio devido a entropia organizacional ($S \sim 1$). (b) *Clusters* de regiões ordenadas. (c) Ordenamento de curto alcance. Adaptada da ref. [36].

Usualmente, o grau de ordem em perovskitas pode ser determinado usando DRX, entretanto, para sistemas baseados em Co e Mn, por exemplo, existem algumas dificuldades na determinação do ordenamento no sítio B. A primeira delas provém da semelhança no fator de espalhamentos desses íons (número de elétrons semelhante) que dificulta a diferenciação dos mesmos. Além disso, as pequenas rotações dos octaedros podem ser difíceis de serem detectadas devido à limitação intrínseca da técnica para determinar as posições dos íons de oxigênio com grande precisão. Portanto, frequentemente, a técnica de difração de nêutrons (DN) é requerida para resolver a estrutura desses materiais em nível mais local.

2.2.2 Propriedades eletrônicas

As propriedades eletrônicas das perovskitas duplas $RE_2B'B''O_6$ são muito influenciadas pelos íons B, que nas perovskitas frequentemente são metais de transição. Os elementos dos metais de transição são caracterizados por possuírem as camadas internas dos átomos parcialmente preenchidas, enquanto que as camadas externas participam das ligações. O grupo dos metais de transição inicia com escândio (Sc ; 21 - [Ar] $3d^1 4s^2$) com um único elétron no orbital $3d$ (com dez estados) fora do “caroço” completo de Ar e dentro da “casca” $4s$ preenchida com dois estados. Essa serie se estende até o cobre quando o orbital $3d$ está completamente preenchido, denominado $3d^{10}$. Elementos das series $4d$ e $5d$ também são comuns entre as perovskitas duplas, entretanto, nesse trabalho as perovskitas duplas investigadas são compostas basicamente por manganês (Mn, 25 - [Ar] $3d^5 4s^2$) e cobalto (Co; 25 - [Ar] $3d^7 4s^2$) pertencentes à serie $3d^n$. Nos metais $3d$ as camadas internas semipreenchidas são as responsáveis pela presença de momento magnético devido aos elétrons desemparelhados. Os íons, $3d^1$, $3d^2$ e $3d^3$, em geral, exibem momentos magnéticos fracos com pequenas propriedades coletivas. Entretanto, os íons $3d^4$ em diante são capazes de produzir magnetismo espontâneo forte quando em densidade suficiente, de modo que as interações de troca ou coletivas de spin geram ordenamentos do tipo ferro-, ferri- ou antiferromagnético.

A **Tabela 2**, mostra algumas configurações eletrônicas dos íons de Co e Mn. Os elétrons ocupam os estados do orbital d seguindo o princípio de exclusão de Pauli formando configurações de multi-elétrons caracterizados pelo spin $S = \sum s$, onde $s = 1/2$, seu momento angular orbital $L = \sum l$, onde $l = 0, 1, 2, 3 \dots$, que correspondem aos orbitas s , p , d e f , respectivamente, e o momento angular total J cujos valores máximos estão entre $|L+S|$ e $|L-$

S]. O termo $^{2S+1}L_J$ identifica a configuração do estado fundamental do íon baseado na regra de Hund, sendo D (L=2) e F (L=3), por exemplo.

Tabela 2 – Parâmetros eletrônicos dos íons de Co e Mn em uma coordenação de oxigênios.

Elétrons	Íon	Estado Fundamental			Raio iônico (Å)	O_n^{2-} <i>n</i>	
		Termo	<i>L</i>	<i>S</i>			<i>J</i>
$3d^3$	Mn ⁴⁺	$^4F_{3/2}$	3	3/2	3/2	0,54	6
$3d^4$	Mn ³⁺	5D_0	2	2	0	0,65	6
$3d^6$	Co ³⁺	5D_4	2	2	4	0,61	6
$3d^7$	Co ²⁺	$^4F_{9/2}$	3	3/2	9/2	0,73	6

Quando os elétrons mais externos são arrancados formando o cátion, as camadas $3d^n$ semipreenchidas são expostas ao ambiente molecular, em particular, a uma rede cristalina com uma simetria específica, portanto, o íon $3d$ deve experimentar a ação dos campos magnéticos e elétricos intrínsecos da rede, denominado campo cristalino. A simetria do cristal tem um papel importante para as propriedades magnéticas. Reduções de simetria, ainda que pequenas, podem causar mudanças importantes no campo cristalino afetando as propriedades físicas.

No caso das perovskitas duplas os cátions $3d$ estão encerrados em um arranjo octaédrico de oxigênios carregados negativamente. Assim, considerando que os octaedros estão orientados ao longo dos eixos cartesianos, temos que os orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$, coletivamente denominadas e_g , apontam diretamente para os oxigênios que ocupam os vértices do octaedro, enquanto que os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} (chamados t_{2g}), estão orientados de 45° com os eixos coordenados, como mostra a **Figura 2-8**. Portanto, o campo cristalino devido a esse arranjo age como um agente perturbativo causando a separação dos estados eletrônicos por efeito Stark, com cerca de 10% da energia da rede. A diferença de energia

entre os orbitais e_g e t_{2g} é representada pelo símbolo Δ_0 , sendo que energia total do orbital d não muda, pois enquanto a energia dos orbitais e_g aumenta de $3/2\Delta_0$ a energia dos orbitais t_{2g} reduz de $2/5\Delta_0$. Essa quebra de degenerescência é muito importante para a interação magnética de super-troca que será discutida mais adiante.

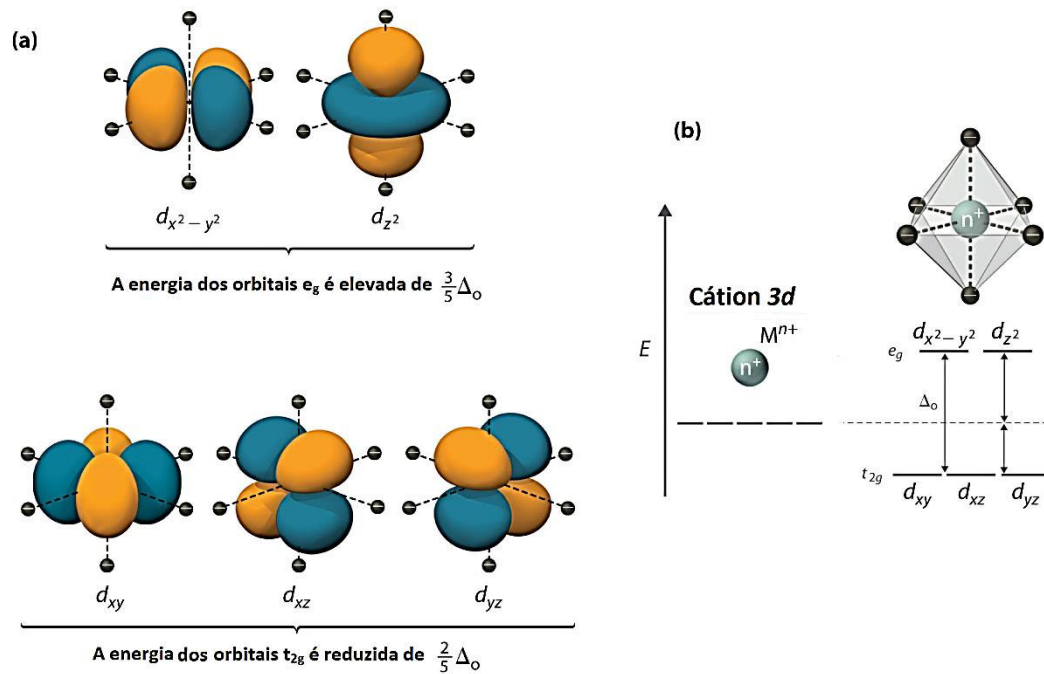


Figura 2-8 – (a) Configuração espacial dos orbitais d . (b). Quebra degenerescência no orbital d devido ao campo cristalino.

Como mencionado, a formação dos múltiplos estados eletrônicos é governada pelas regras de *Hund*, cuja distribuição dos elétrons nos níveis eletrônicos que minimiza a energia ocorre de modo que maximiza o spin S e momento angular orbital L , portanto a configuração eletrônica é definida como “high spin”. Entretanto para campos cristalinos fortes (maior separação Δ_0) a regra de *Hund* é violada o que possibilita a formação de estados “low spin”, como mostra a **Figura 2-9**. Embora o estado *low spin* seja incomum ele pode ocorrer, o caso mais comum é o do Co^{3+} .

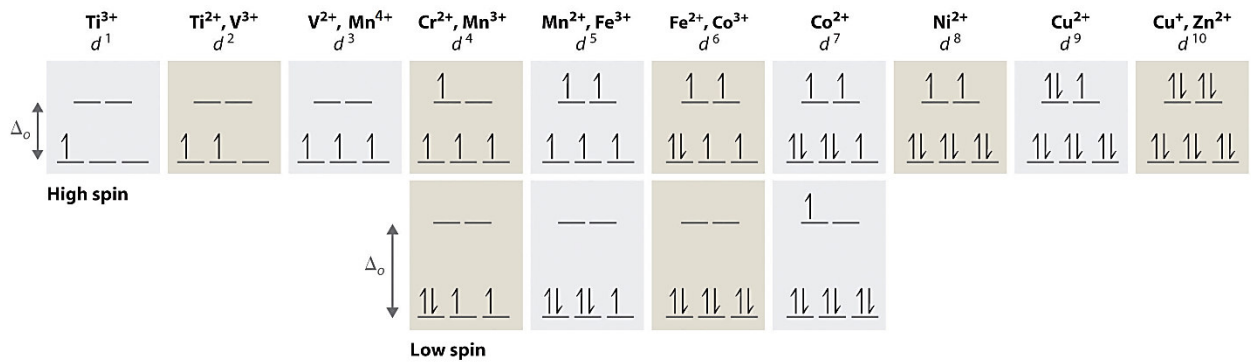


Figura 2-9 – Diagrama de ocupação do orbital d para uma coordenação octaédrica. Duas configurações *high spin* e *low spin* são possíveis para os metais com as configurações d⁴, d⁵, d⁶ e d⁷.

2.2.3 Propriedades Magnéticas

As perovskitas duplas da série RE₂CoMnO₆ são paramagnéticas a temperatura ambiente, porém, exibem um comportamento macroscópico predominantemente ferromagnético (FM) abaixo de uma temperatura crítica T_c , a qual pode variar significativamente a depender da estrutura cristalina e do ordenamento de carga. A interação entre os íons magnéticos ocorre de forma indireta através dos íons de oxigênio, cuja interação é denominada super-troca (*superexchange*), que é FM para o sistema ordenado, entretanto, na presença de defeitos de anti-sítio interações antiferromagnéticas (AFM) de curto alcance são comuns e proporcionam resposta magnéticas interessantes, que serão discutidas em mais detalhes a seguir.

Paramagnetismo

No estado paramagnético ideal, os momentos magnéticos presentes no material são tratados como independentes, momentos magnéticos livres, portanto, estão orientados de forma aleatória sujeitos à agitação térmica proveniente das vibrações da rede. A principal característica da fase paramagnética é a dependência da susceptibilidade magnética com o

inverso da temperatura. Se considerarmos um sistema com N momentos magnéticos μ por unidade de volume, sujeitos a um campo externo H , a magnetização deve ser menor do que $N\mu$ por um fator que varia diretamente com H e inversamente a temperatura T . Esse comportamento é explicado fenomenologicamente pela lei de Curie,

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (6)$$

que tem caráter empírico, sendo χ é a susceptibilidade magnética e C é uma constante que depende do material, chamada de constante de Curie. Essa constante, porém, pode ser calculada por meio de análises estatísticas, computada por $C = N \frac{g_j^2 J(J+1) \mu_B^2}{3k}$, sendo N o número de Avogadro, $\mu = g_j \sqrt{J(J+1)} \mu_B$ o momento magnético atômico, μ_B o magnéton de Borh, k é a constante de Boltzmann e g_j o fator giromagnético de Landé. Portanto, a magnetização medida como resposta a um campo externo ($M = \chi H$) em função da temperatura é dada por,

$$M = N \frac{g_j^2 J(J+1) \mu_B^2}{3kT} H. \quad (7)$$

Também é conveniente escrever a constante de Curie como $C = N \frac{\mu_{eff}^2}{3k}$, onde μ_{eff} é o momento magnético efetivo que pode ser obtido experimentalmente tomando o inverso da susceptibilidade magnética χ^{-1} e ajustando com uma função linear [37]. Essa análise é frequentemente aplicada na investigação de materiais magnéticos.

Interações magnéticas coletivas e Lei de Curie-Weiss.

A essência do paramagnetismo está na limitação da interação dos momentos magnéticos com o campo magnético externo. Entretanto, manifestações importantes do

magnetismo nos sólidos ocorre quando esses momentos magnéticos são interagentes, de modo que essas interações mediadas pelas ligações químicas induzem ao alinhamento paralelo ou antiparalelo dos momentos magnéticos. Assim, para superar essa limitação e considerar o efeito coletivo dos momentos magnéticos vizinhos, o físico Weiss introduziu um termo para H que representa um campo magnético interno, denominado campo “molecular” ou campo de Weiss H_m . Logo, o campo total é dado por

$$H_{Tot} = H + H_m = H + N_w M, \quad (8)$$

onde N_w é o coeficiente do campo molecular de Weiss, que é adimensional, M é a magnetização. A nova relação da susceptibilidade magnética, agora incluindo o campo de interação entre os momentos magnéticos vizinhos, é dada por

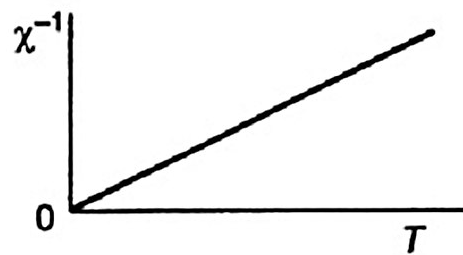
$$M = \frac{C}{T} (H + N_w M) \quad (9)$$

tal que

$$\chi = \frac{C}{T - N_w C} = \frac{C}{T - \Theta}. \quad (10)$$

Essa última relação é conhecida como lei de Curie-Weiss, onde o termo Θ é temperatura assintótica de Curie-Weiss. A análise do inverso da susceptibilidade baseada nas leis de Curie ou Curie-Weiss traz informações sobre o tipo de ordenamento magnético predominante no material magnético. Para o sistema paramagnético, o inverso da susceptibilidade, χ^{-1} , fornece $\Theta = 0$. Porém, considerando a interação entre os momentos magnéticos, pode-se ter diferentes ordenamentos: do tipo ferromagnético (alinhamento paralelo $\uparrow\uparrow$), no qual o inverso da susceptibilidade χ^{-1} fornece $T_c \approx \Theta$; antiferromagnético (alinhamento antiparalelo $\uparrow\downarrow$), cujo Θ é negativo; e o ferrimagnético (momentos magnéticos diferentes em intensidade alinhados antiparalelos $\uparrow\downarrow$) onde Θ também é negativo [37]. A **Figura 2-10**

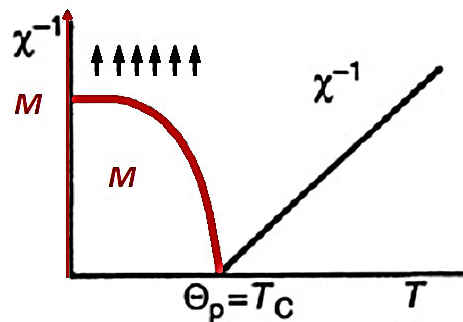
mostra um resumo do comportamento magnético em função da temperatura para ordenamentos magnéticos diferentes.



Paramagnetismo ideal

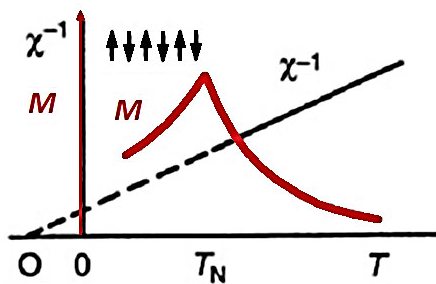
$$\chi = \frac{C}{T}; M_s = 0$$

$$C = \frac{N\mu_B^2 g_J^2 J(J+1)}{3k_B}$$



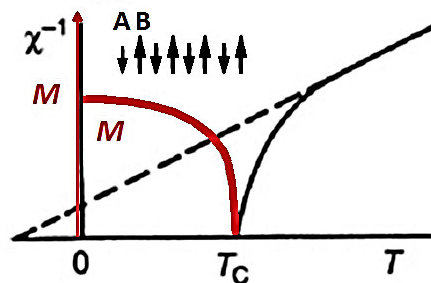
Ferromagnetismo

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta_p}; \Theta_p = T_C > 0$$



Antiferromagnetismo

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta_p}; \Theta_p < 0$$



Ferrimagnetismo

$$\chi^{-1} = \frac{T}{C} - \chi_0^{-1} (T \gg T_C)$$

Figura 2-10 – Resumo da dependência da magnetização M com a temperatura e inverso da suscetibilidade magnética $1/\chi$ para diferentes tipos de ordenamentos magnético. Adaptada da ref [37].

Interações de Super-troca (Superexchange)

Troca magnética é o termo usado para descrever a energia de estabilização adquirida a partir do ordenamento de spins dos átomos magnéticos. Para a estrutura perovskita dupla ordenada $RE_2B''B'O_6$, os íons magnéticos do sítio B (por exemplo $Mn^{4+} - 3d^3$ e $Co^{2+} - 3d^7$) estão inseridos em octaedros intercalados por ânions não-magnéticos ($O^{2-} - 2p^6$). Portanto, as interações entre os íons magnéticos não se dão de forma direta (*direct exchange*) e sim de forma indireta através da sobreposição dos orbitais d^n dos íons magnéticos com o orbital p do ânion intermediário; essa interação é chamada de interação de super-troca (*superexchange*).

O nível atômico $3d$, com degenerescência orbital 5, quando submetidos ao campo cristalino de simetria octaédrica, se separa em um nível triplamente degenerado t_{2g} e um nível duplamente degenerado e_g , como mostra a **Figura 2-11 (a)**. Com a sobreposição das camadas interatômicas semipreenchidas, a interação de super-troca é estabilizada e maximizada para uma ligação do tipo $e_g-2p\sigma-e_g$ de 180° quando a sobreposição dos orbitais é máxima, como mostra a **Figura 2-11 (b)**. Assim, o ângulo da ligação Co-O-Mn tem uma grande influência sobre a temperatura crítica T_c . À medida que o raio iônico do íon A diminui e o fator de tolerância de *Goldschmidt* afasta-se do valor ideal unitário, a sobreposição dos orbitais $e_g-p\sigma$ reduz. Portanto, a energia das interações magnéticas se torna pequena comparada à energia térmica $K_B T$ causando uma redução na temperatura de Curie sistematicamente, como mostra a **Figura 2-12**. Além disso, com o aumento da distorção estrutural a ligação $t_{2g}-p\pi$, mais fraca, começa a contribuir mais significativamente.

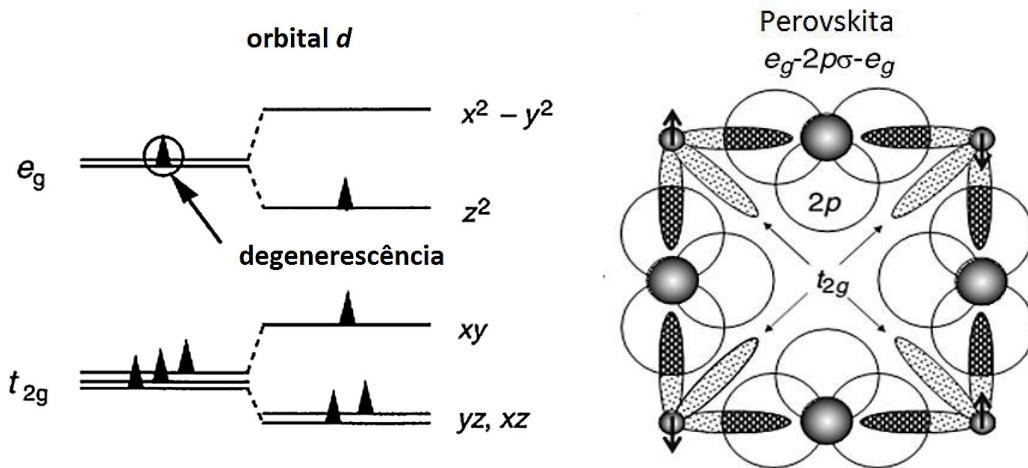


Figura 2-11 – (a) Quebra de degenerescência dos níveis atômicos 3d devido ao campo cristalino octaédrico. (b) Sobreposição dos lóbulos d e p característico de um metal de transição em uma coordenação de oxigênios. Adaptada da ref [38]

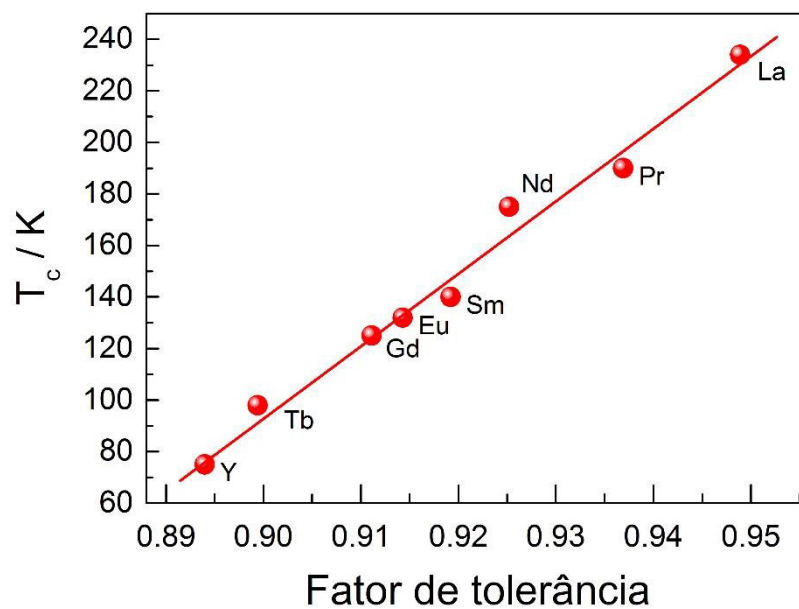


Figura 2-12 – Dependência de temperatura crítica ferromagnética T_c em função do fator de tolerância para perovskitas duplas RE_2CoMnO_6 .

As interações de super-troca são usualmente explicadas em termos da regras semi-empíricas de Goodenough e Kanamori [39,40], que levam em conta a ocupação dos níveis atômicos d^n . De acordo com essa regra, no que diz respeito à interação de super-troca de 180° , dois cátions, ambos com orbital t_{2g} preenchido e orbital e_g semipreenchido, ou ambos com

orbital e_g vazio, interagem antiferromagnéticamente, enquanto que dois íons magnéticos ambos com orbital t_{2g} preenchido, porém, um com orbital e_g vazio e outro com e_g semipreenchido interagem ferromagnéticamente. Para exemplificar, a **Figura 2-13 (a)** mostra o esquema da interação de super-troca ferromagnética entre $\text{Co}^{2+}\text{-O-Mn}^{4+}$ ($d^7, t_{2g}^5 e_g^2 - d^3, t_{2g}^3 e_g^0$)². Nesse trabalho, essa configuração de cargas é atribuída à estrutura perovskita dupla ordenada. De acordo com a regra de Hund, os elétrons são distribuídos de modo a maximizar o spin total, assim, com a estabilização da ligação, ocorre uma transferência de carga a partir do orbital $p\sigma$ com estado de spin *down* \downarrow que ocupa o estado t_{2g} do Co^{2+} . O spin up \uparrow restante no orbital $p\sigma$ acopla ferromagnéticamente com o ion de Mn^{4+} , portanto, respeitando a ortogonalidade dos estados de spin do O^{2-} . Assim, a interação de super-troca entre os metais é ferromagnética. A **Figura 2-13 (b)**, por sua vez, mostra a interação antiferromagnética entre $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Mn}^{4+}$ ($d^3, t_{2g}^3 e_g^0 - d^3, t_{2g}^3 e_g^0$), nesse caso, ambos os cátions têm orbital e_g vazios, portanto a ortogonalidade dos estados de spin do O^{2-} leva a uma interação negativa. As configurações de carga ou interações do tipo $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Mn}^{4+}$ e $\text{Co}^{2+}\text{-O-Co}^{2+}$ têm origem em defeitos de anti-sítio ou regiões de contorno de aglomerados.

² Estamos considerando a estado *high spin* para todos os cátions. Lembrando que os estados de *low spin* requer uma violação local da regra de Hund.

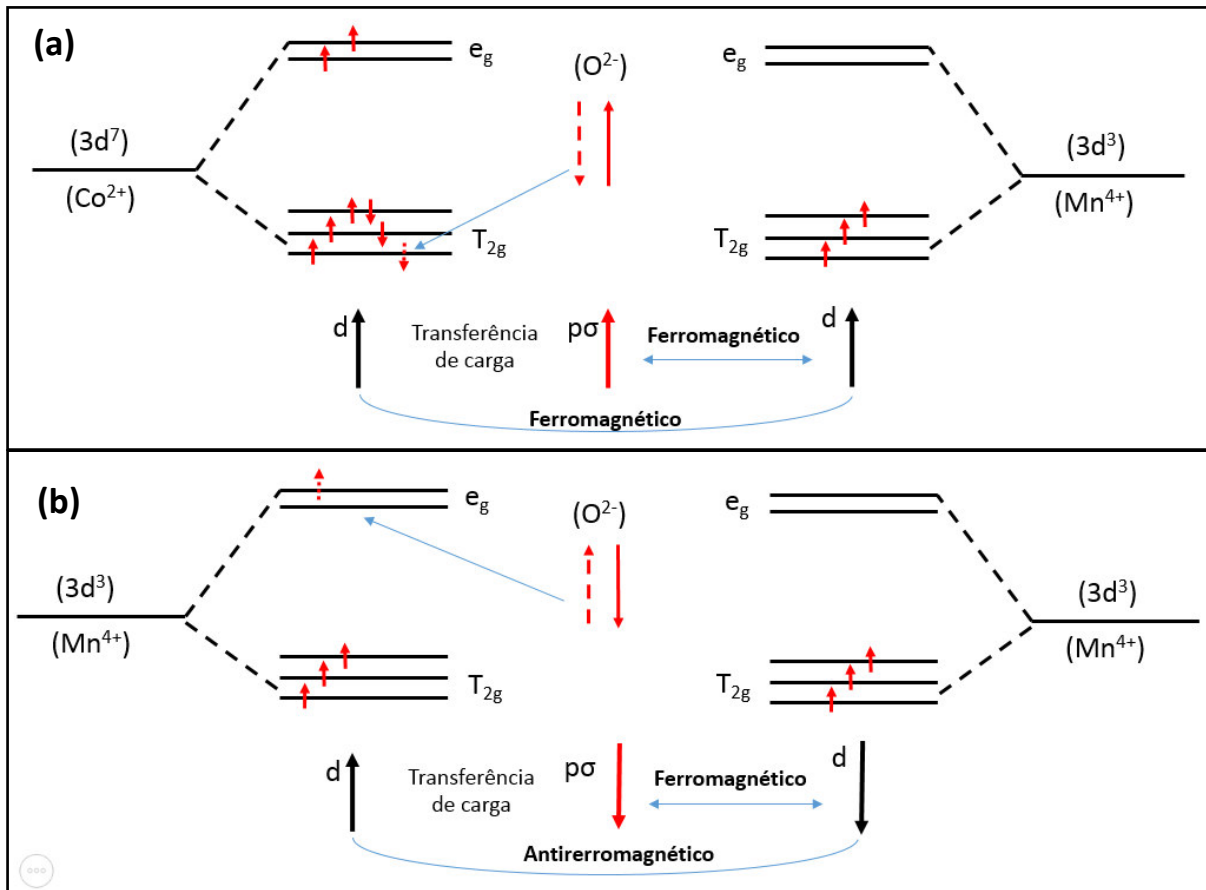


Figura 2-13 – Representação esquemática da interação de super-troca de 180°. (a) Co^{2+} - $2p\sigma$ - Mn^{4+} (d^7 , $t_{2g}^5 e_g^2$ - d^3 , $t_{2g}^3 e_g^0$). (b) Mn^{4+} - $2p\sigma$ - Mn^{4+} (d^3 , $t_{2g}^3 e_g^0$ - d^3 , $t_{2g}^3 e_g^0$).

Propriedades magnéticas e ordem catiônica

Em virtude da presença de defeitos de anti-sítio, interações de super-troca do tipo Mn^{4+} - $2p\sigma$ - Mn^{4+} ($t_{2g}^3 e_g^0$, $t_{2g}^3 e_g^0$) e Co^{2+} - $2p\sigma$ - Co^{2+} ($t_{2g}^5 e_g^2$, $t_{2g}^5 e_g^2$) que são antiferromagnéticas são introduzidas. Portanto, variações importantes na temperatura crítica e no valor da magnetização podem ser observadas. No caso do LCMO, por exemplo, são reportadas duas temperaturas críticas, uma mais elevada próximo de 232 K, chamada *high* T_c , associada a sistemas com elevada ordem estrutural no sítio B observada por medidas de difração de nêutrons; enquanto que o sistema com desordem catiônica elevada exibiu uma transição ferromagnética em temperatura mais baixa, ca. 150 K, nomeada *low* T_c , como mostra a **Figura**

2-14 (a) e (b). Diferentes níveis de ordem, bem como deficiências de oxigênio também podem gerar múltiplas fases magnéticas, onde duas ou mais transições magnéticas podem ser observadas no mesmo sistema, como mostra a **Figura 2-14** (c) para amostras sintetizadas com atmosferas diferentes.

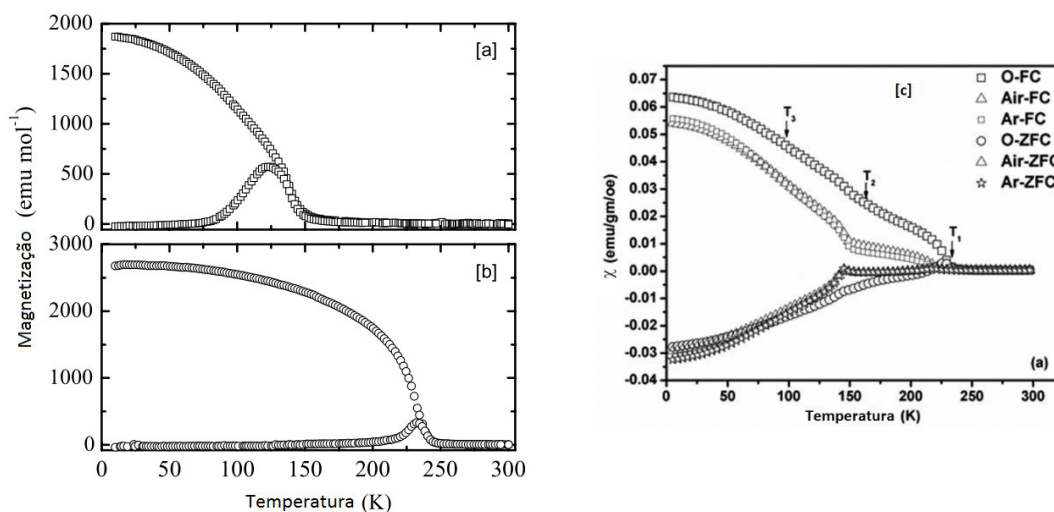


Figura 2-14 – As curvas (a) e (b) mostram a dependência da magnetização DC com a temperaturas para amostras com *low T_c* e *high T_c*, respectivamente. (c) Dependência da susceptibilidade magnética FC e ZFC para amostras de LCMO sintetizada em diferentes atmosferas. Adaptado de [41,42]

Para sistemas bem ordenados, espera-se que a magnetização de saturação, obtida do *loop* de histerese em baixas temperaturas, atinja valores próximos do valor teórico de 6,0 μ_B/f.u., considerando as interações FM dos íons de Co²⁺ e Mn⁴⁺ em estados de *high spin* [43,44]. Assim a presença de defeitos de anti-sítio deve reduzir a magnetização de saturação observada. A **Figura 2-15** mostramos os *loops* de histerese de duas amostras de LCMO ordenada e parcialmente ordenada a temperatura de 5 K [43].

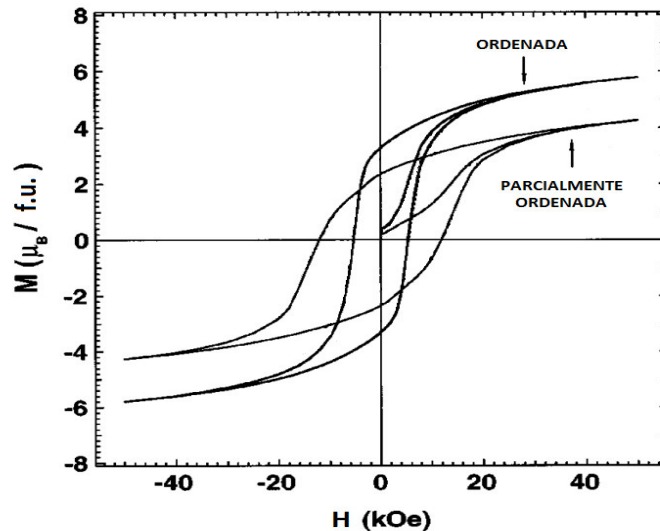


Figura 2-15 – *Loops* de histerese H-M de amostras de LCMO, fases ordenada e parcialmente ordenada, obtidos a 5 K. Adaptado de [44]

2.3 Acoplamento Spin-fônon

A investigação do acoplamento spin-fônon tem sido realizada extensivamente nesse grupo de materiais que envolve perovskitas duplas e simples, sendo usado como uma sonda para identificar a natureza e “intensidade” das interações dos spins com a rede que dão origem ao comportamento multiferróico e/ou diversos acoplamentos (magnetoelétricos, magnetocapacitivos, magnetostricção, entre outros). Portanto, nesse tópico, um entendimento geral e qualitativo de como se dá o acoplamento spin-fônon é apresentado.

A interação spin-fônon é basicamente expressa pela modificação da dependência com a temperatura de parâmetros dos fônons óticos próximos às temperaturas críticas de ordenamento magnético. São observadas variações de frequência, tempo de vida dos fônons ou intensidade integrada. Em matérias magnéticos, a frequência de um fônon α , por exemplo, varia de acordo com a relação:

$$\omega_{\alpha}(T) - \omega_{\alpha}(T_0) \equiv \Delta\omega_{\alpha}(T) = (\Delta\omega_{\alpha})_{rede} + (\Delta\omega_{\alpha})_{anar} + (\Delta\omega_{\alpha})_{ren} + (\Delta\omega_{\alpha})_{sp-f\hat{onon}} \quad (11)$$

O primeiro termo expressa a contribuição para as variações de frequência devido às mudanças nas dimensões das ligações químicas, contrações ou expansões da rede. A dependência para sistemas cúbico e expansões isotrópicas é expressa pela lei de Grüneisen:

$$\left(\frac{\Delta\omega_{\alpha}}{\omega_{\alpha}}\right) = -\gamma_{\alpha} \left(\frac{\Delta V}{V}\right) \quad (12)$$

onde γ_{α} é o parâmetro de Grüneisen para o fônon α . O segundo termo representa a contribuição anarmônica intrínseca, variações de frequência devido a efeitos de anarmonicidade a volume constante. O termo $(\Delta\omega_{\alpha})_{ren}$ é a contribuição devido a efeitos de renormalização de estados eletrônicos que podem ocorrer próximo à temperatura de ordenamento de spins. E finalmente, $(\Delta\omega_{\alpha})_{sp-f\hat{onon}}$, representa a contribuição devido à interação spin-fônon, causada pela modulação da integral de troca pelas vibrações da rede.

Para compostos com estrutura perovskita, a interação magnética entre os íons magnéticos (aqui, metais de transição de Co e Mn) é mediada por um íon não magnético de oxigênio. As interações de troca indireta ou super troca ocorrem devido à sobreposições dos orbitais d^n (metais) e p (oxigênio), como mostra a **Figura 2-13**. O Hamiltoniano de Heisenberg é usado para representar a energia de super troca média,

$$H_{Spin} \approx -\sum_{i,j>1} J_{ij} \langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle \quad (13)$$

onde J_{ij} é a integral de super troca entre os íons magnéticos, que tem dimensão de energia e depende de parâmetros posicionais dos íons envolvidos, e $\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle$ é a função escalar de correlação entre os spins. A variação da integral de troca (ΔJ_{ij}^{α}) , devido à vibração da rede por um fônon qualquer α , pode ser obtida por um expansão em série de Taylor sobre a posição dos íons k envolvidos,

$$\Delta J_{ij}^{\alpha}(\vec{u}_k^{\alpha}) = (\vec{u}_k^{\alpha} \cdot \nabla_k) J_{ij} + \frac{1}{2} (\vec{u}_k^{\alpha} \cdot \nabla_k)^2 J_{ij} + \dots \quad (14)$$

onde \vec{u}_k^{α} é o vetor posição do íon k que tem uma componente estática \vec{u}_k^0 , devido a deslocamentos estáticos (mudanças nas posições de equilíbrio com a temperatura) que dão origem a uma pequena acomodação dos íons em torno da posição de equilíbrio chamada de tensão de troca, ou *exchange striction*, e uma componente dinâmica $\vec{u}_k^{\alpha}(t)$, (devido a flutuações nas posições de equilíbrio pelas vibrações). Esse último termo será o responsável pelo acoplamento spin-fônon.

Inserindo os termos dinâmicos, $\Delta J_{ij}^{\alpha}(\vec{u}_k^{\alpha}(t))$, cujas médias temporais não se anulam no Hamiltoniano de Heisenberg, obtém-se as variações da energia de super-troca devido às vibrações da rede:

$$\Delta H_{Spin-f\hat{onon}} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j>1} \sum_k [\vec{u}_k^{\alpha}(t) \cdot \nabla_k]^2 J_{ij} \langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle \quad (15)$$

que pode ser reescrita como,

$$\Delta H_{Spin-f\hat{onon}} = \frac{1}{2} \sum_k \vec{u}_k^{\alpha}(t) \mathbf{D}_k^{spin} \vec{u}_k^{\alpha}(t). \quad (16)$$

onde \mathbf{D}_k^{spin} é um tensor 3x3, no qual as componentes são derivadas segundas da integral de troca J_{ij} em relação às coordenadas dos íons magnéticos.

$$\mathbf{D}_k^{spin} = -\sum_{i,j>i} \frac{\partial^2 J_{ij}}{\partial u_k \partial u_k} \langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle \quad (17)$$

Assumindo essa forma, fica evidenciado que o termo $\Delta H_{Spin-f\hat{onon}}$ será responsável pela variação na energia de acoplamento magnético, bem como pela variação da energia elástica do cristal. Portanto, aplicando a *aproximação harmônica*³, na qual a energia potencial

³ N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, in *Solid State Physics*, Thomson Learning (1976), Cap. 22.

total é escrita como $U = U^{eq} + U^{ham}$, o termo harmônico possui uma componente proporcional ao termo de spins, $\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle$. Acima da temperatura crítica, $T > T_c$, onde não há ordenamento magnético, o termo de spin é desprezado e se torna importante para $T < T_c$. Assim, os desvios de frequência esperados para alguns modos vibracionais devem ocorrer para temperaturas $T < T_c$, juntamente com ordenamento magnético. Uma descrição mais detalhada e modelos aplicados para o acoplamento spin-fônon são apresentados nas seguintes referências. [45,46]

3 Materiais e Métodos

3.1 Síntese – Método Pechini Modificado

As amostras policristalinas de $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ (LCMO), $\text{GdCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ (GCMO) e Y_2CoMnO_6 (YCMO), foram obtidas pelo método dos precursores poliméricos (MPP) baseada no método Pechini [47]. Aplicação do MPP possibilitou a obtenção de amostras com boa qualidade, homogêneas e com pureza elevada, usando rotas significativamente mais curtas do que seria via reação do estado sólido. A **Figura 3-1** mostra o diagrama esquemático do MPP.

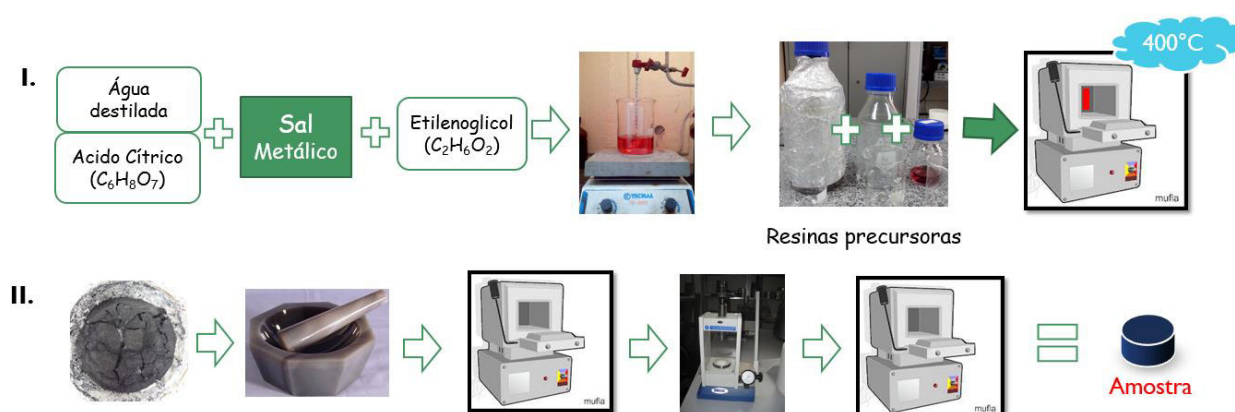


Figura 3-1 – Ilustração esquemática do procedimento de síntese usando o método Pechini modificado. (I) Mostra a etapa de quelação (onde íons metálicos são ligados ao ácido cítrico), polimerização (formação da cadeia polimérica), mistura das resinas e secagem (obtenção do puff). (II) Etapa de cristalização e densificação.

As resinas precursoras foram obtidas a partir da mistura dos sais metálicos em ácido cítrico, na proporção molar de 3:1 (ácido cítrico-metal) e água destilada, essa mistura foi mantida à temperatura de 85°C sob agitação por cerca de 3 h. Então, o etilenoglicol foi adicionado na proporção 1:1 com o ácido cítrico, completando a reação de polimerização.

Foram usados o acetato de cobalto tetra-hidratado ($C_4H_6CoO_4 \cdot 4H_2O$, 98 %, Sigma Aldrich Co.), nitrato de manganês hidratado ($MnN_2O_6 \cdot xH_2O$, 98 %, Sigma Aldrich) e óxidos dos íons terras raras (RE_2O_3 , Sigma, Aldrich) como fonte de metais para obter os precursores. A quantidade correta de precursores necessária para obter a estequiometria dos metais para formar o RECMO foi determinada por análise gravimétrica. Na gravimetria, um grama de cada precursor é calcinado a 900 °C por 1 h, logo, massa restante, final do processo, é medida e usada para calibração das proporções adequadas. As resinas precursoras foram misturadas, a 85 °C, para formar a resina final do poliéster com aparência viscosa e vítrea. Finalmente, as resinas finais foram aquecidas a 400°C por 2 h, as convertendo em um pó. No caso do LCMO o pó obtido foi cuidadosamente desaglomerado usando um almofariz de ágata e dividido em diferentes partes para ser tratado termicamente por 16 h em temperaturas diferentes: 700, 800, 900 e 1000 °C, para obter as 4 amostras de LCMO. Como mostra a **Figura 3-2**.

O GCMO, foi tratado termicamente por 16 h em 1000°C. Logo após, o material foi prensado e aquecido a 1000°C pelo mesmo período de tempo. A amostra de YCMO foi tratada termicamente a 1000, 1150 e 1350 °C com moagens intercaladas, ver **Figura 3-2**. Todas as amostras foram aquecidas a taxa de 2 °C/min e resfriadas a taxa fixa de 1°C/min.

Todas as amostras foram sintetizadas no Laboratório de Síntese de Materiais do LEVI, Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Impedância, localizado no prédio da Pós-Graduação em Física da UFMA (São Luis-MA, Brasil).

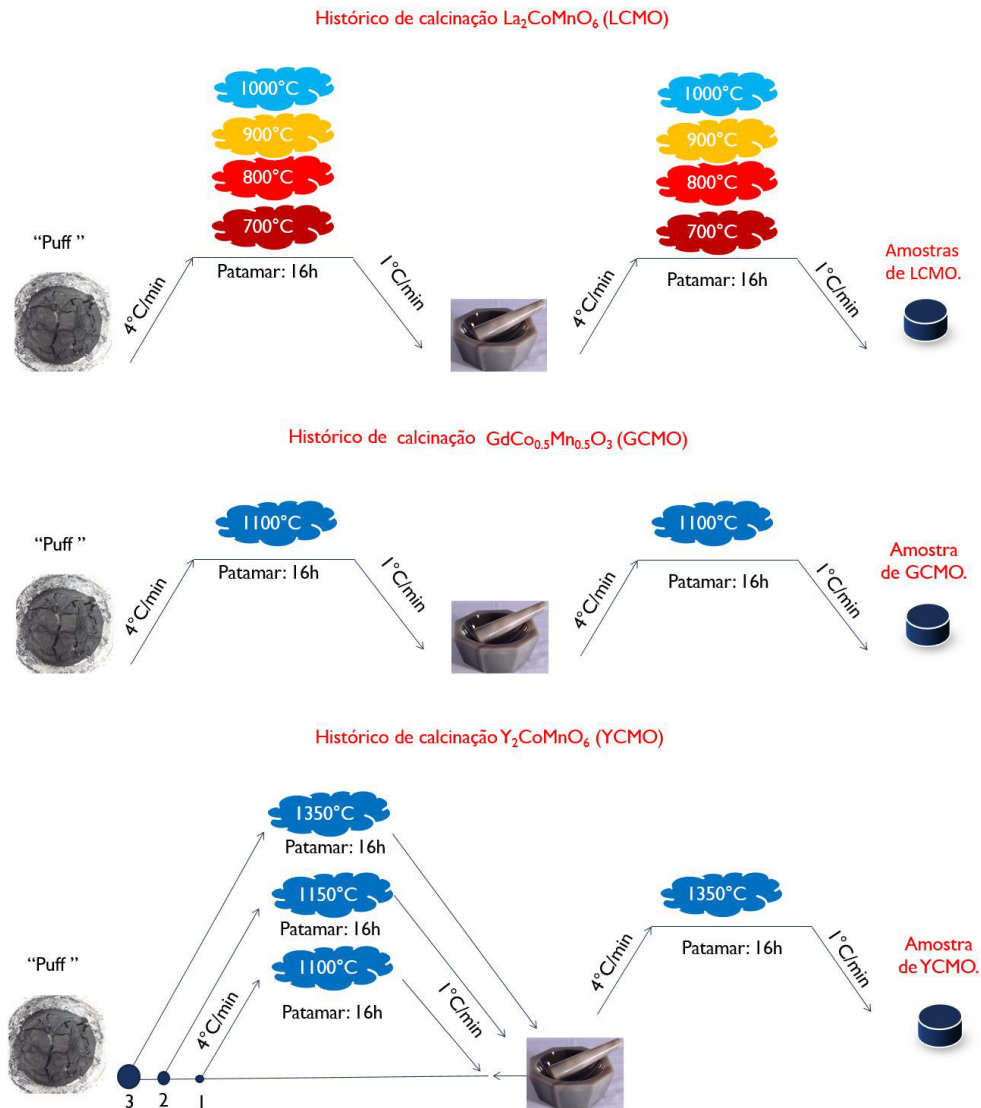


Figura 3-2 – Histórico de calcinações na etapa de cristalização para obtenção das amostras policristalinas de $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ (LCMO), $\text{GdCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (GCMO) e Y_2CoMnO_6 (YCMO).

3.2 Caracterização

3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é capaz de magnificar regiões da amostra de centenas a milhares de vezes, possibilitando observar a superfície da amostra em uma escala nanométrica, inviável em um microscópio óptico. No MEV a superfície da amostra é

escaneada por um feixe de elétrons de alta energia (5 - 30 KeV), os quais colidem com a superfície ejetando elétrons secundários, elétrons fracamente ligados que são emitidos da superfície da amostra, cuja quantidade depende das condições da superfície. A imagem pode ser gerada a partir desses elétrons secundários devidamente detectados. O sistema é composto, basicamente, por uma câmara evacuada, um canhão de elétrons, lentes condensadoras, uma lente objetiva e bobinas de varredura para direcionar os elétrons de sondagem. Uma imagem de alta resolução pode ser obtida quando esses elementos são ajustados adequadamente. Também, é comum o uso de uma camada fina de ouro sobre a superfície da amostra para evitar acúmulo de carga; a amostra fica eletricamente conectada à base condutora para favorecer o fluxo de carga para fora.

A microestrutura das amostras foi analisada usando um microscópio eletrônico de varredura JEOL-JSM 6510 LV (MEV), disponível na central multiusuários de Nanotecnologia CMnano (UFS, Aracajú-SE, Brasil). As amostras foram cortadas adequadamente em pedaços e recobertas por uma fina camada de ouro (*gold sputter coated*) e então examinadas pelo MEV. As medidas foram realizadas pelo colaborador Prof. Dr. Marcos Vinicius R. Rezende.

3.2.2 Difração de raios X

O método de difração de raios X (DRX) é uma técnica não destrutiva fundamental para caracterização estrutural, revelando informações sobre a composição mineralógica, dimensões médias dos cristalitos, stress residual e orientações preferencial. A DRX é baseada na interferência construtiva dos raios X monocromáticos, de comprimento de onda λ , espalhados pelos átomos em uma amostra cristalina. A radiação é gerada por um tubo de raios catódicos, colimada para concentrar os raios e direcionada para a amostra. Devido à periodicidade dos átomos no cristal, para certos ângulos (θ), haverá picos de interferência

construtiva da radiação espalhada para os diversos planos cristalográficos. A relação entre a estrutura cristalina e os parâmetros λ e θ é expressa pela lei de Bragg, $n\lambda=2d\sin\theta$, onde d é espaçamento entre os planos dos átomos no cristal e n é um número inteiro. A interferência construtiva ocorre quando a diferença de caminho ótico ($2d\sin\theta$) é um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação incidente, logo, variando o ângulo, vários picos de interferência associados as distâncias interplanares são observados revelando a estrutura cristalina.

As estruturas cristalinas das amostras de LCMO e YCMO foram identificadas por difração de raios X, usando um difratômetro da Bruker modelo D8 Advance equipado com um detector linear LYNXEY disponível na Central Analítica de Materiais (CEMAT), localizada no prédio da Pós-Graduação da UFMA (São Luis-MA, Brasil). Foi executado um escaneamento contínuo usando radiação Cu-K α (40 kV, 40 mA), com ângulo na faixa entre 15° e 90°, com passo de 0,02° e tempo de contagem com 0,5 s/passos). Os padrões de DRX obtidos foram comparados a padrões extraído do banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database, FIZ Karlsruhe and NIST) (ICSD# 98240) [48]. O refinamento da estrutura cristalina foi realizado usando o software GSAS [49] A estrutura cristalina da amostra GCMO foi identificada por difração de raios X de pó usando um Rigaku Ultima III com radiação Cu-K α (40 kV, 34 mA) sobre uma faixa entre 10° e 115°, com passo de 0,03° e tempo de contagem de 10s/passos. Essa medida foi realizada no Laboratório do Prof. Dr. Michael Lufaso, do departamento de química da Universidade do Norte da Florida (UNF, Jacksonville –FL, USA). A padrão de DRX foi comparado com dados extraído do ICSD (Inorganic Crystal Structure Database, FIZ Karlsruhe and NIST) (ICSD# 23562) [50]. Para o GCMO, particularmente, estrutura foi refinada pelo colega Diego Barbosa usando o software Fullprof v.2.05 [51].

3.2.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva e amplamente utilizada para investigação das propriedades vibracionais dos sólidos, sendo altamente sensível a variações de simetria local, stress sobre a amostra, mudanças no ambiente das ligações química, variações na estrutura magnética como modulações de spin e ordenamento orbital. A técnica é baseada no espalhamento da luz, no qual uma radiação monocromática intensa é espalhada inelasticamente sofrendo um desvio de frequência coerente com a interação da luz com os fônons da rede. O espalhamento Raman está relacionado diretamente com alterações na polarizabilidade molecular induzidas pela luz incidente. Portanto, para que a atividade Raman exista, é necessário que a polarizabilidade da molécula sofra alguma alteração em relação as coordenadas normais das vibrações (fônons).

As medidas de espectroscopia Raman foram executadas usando um espectrômetro Raman iHR550 Horiba acoplado com um microscópico Olympus modelo BX-41 configurado em uma geometria de retro espalhamento. Um laser de He-Ne (632,8 nm) operando em 17 mW foi usado como fonte de excitação. A luz espalhada foi coletada em um detector CCD da Synapse resfriado eletricamente (*air-cooled Synapse CCD system*). Todas as fendas foram configuradas para adquirir uma resolução espectral menor do que 2 cm^{-1} . Essas medidas foram realizadas na Central Analítica de Materiais (CEMAT), localizada no prédio da Pós-Graduação da UFMA (São Luis-MA, Brasil).

As medidas de espectroscopia Raman em função temperatura foram realizadas usando um espectrômetro Jobin-Yvon T64000 Triple configurado em uma geometria de retro

espalhamento e acoplado a um microscópio Olympus modelo BX-41 com uma lente acromática de 20x. A linha de laser de 514,5 nm da Innova Coherent operando com 10 mW foi usada como fonte de excitação de sinal, que foi coletado em uma CCD resfriada com N₂. Todas as fendas foram configuradas para atingir uma resolução menor do que 1 cm⁻¹. Medidas em baixas temperaturas foram executadas usando um criostato de ciclo fechado de He onde a temperatura foi controlada, com variações da ordem de 0,1 °C. As medidas Raman com temperatura foram realizadas no Laboratório de Espalhamento de Luz, localizado no prédio da Pós-Graduação da Física na Universidade Federal do Ceará (UFC, Fortaleza-CE, Brasil), sob supervisão do Prof. Dr Alejandro Ayala.

3.2.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

Na espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, o material é irradiado com fótons de alta energia, bem maior do que a energia dos elétrons mais externos que orbitam os átomos na amostra. Assim, existe uma probabilidade finita desses fótons incidentes serem absorvidos pelo átomo, de modo que os elétrons são promovidos para níveis eletrônicos desocupados ou mesmo ejetados como fotoelétrons. Dessa forma, os elétrons que são ejetados têm sua energia cinética (E_K) dependente da energia do fóton incidente (E_{hv}) e da sua própria energia de ligação ($E_{ligação}$). A energia cinética do fotoelétron pode ser expresso matematicamente como: $E_K = E_{hv} - E_{ligação} - \Phi$, onde Φ é a função trabalho que depende do espectrômetro, como mostra **Figura 3-3**. Uma vez que podem haver diferentes tipos de íons para cada tipo de átomo, também existe uma variedade de energias cinéticas para os elétrons emitidos que permite a identificação do íon e seu estado de oxidação.

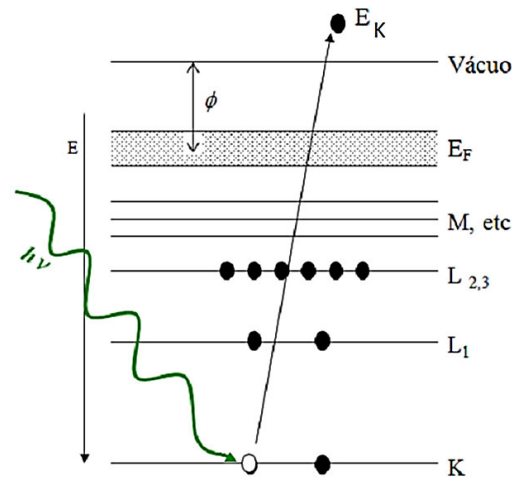


Figura 3-3 – Diagrama esquemático do processo de fotoemissão. Um elétron a nível de caroço sendo ejetado por um fóton de energia $h\nu$.

Medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram realizadas (XPS) em um sistema VG Escalab 220i-XL, usando radiação Al-K $_{\alpha}$ (1486,6 eV) e pressão de base de 1×10^{-10} mbar. O espectro de XPS de vistoria (*survey*) foi coletado com energia de 50 eV, enquanto que os espectros do Co 2p e Mn 2p foram coletados com energia de passagem 20 eV. As medidas de XPS foram realizadas junto a Pós-Graduação em Física na Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG, Belo Horizonte-BH, Brasil), pelo Prof. Dr Roberto Paniago.

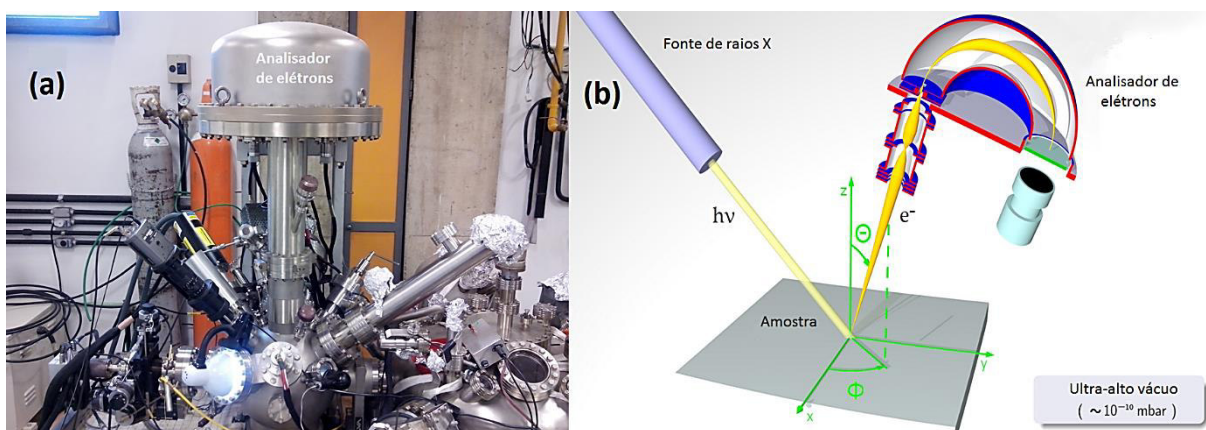


Figura 3-4 – Foto da câmara de análise utilizada para espectroscopia de fotoelétrons (XPS). Sistema VG - Escalab 220ix-L do Departamento de Física - UFMG. (b) Diagrama do aparato experimental de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X.

3.2.5 Magnetometria

As medidas magnéticas foram executadas em um magnetômetro do tipo SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) em 10K e 40 kOe. Magnetômetro SQUID tem seu funcionamento baseado no efeito Josephson e quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor. O efeito Josephson ocorre quando uma corrente elétrica flui entre dois condutores separados por uma fina camada isolante através de um tunelamento quântico, entretanto, a corrente que flui no supercondutor é uma função periódica do fluxo magnético. Em baixas temperaturas e com fluxo de corrente abaixo de um valor crítico, a fase supercondutora é mantida, livre de resistência elétrica e com tensão nula nos terminais, enquanto que para correntes acima de um valor crítico, o circuito deixa de ser supercondutor e uma tensão pode ser medida nos terminais. Portanto, o sensor SQUID funciona como um transdutor de fluxo magnético em tensão elétrica, sendo o equipamento mais sensível de detecção de fluxo magnético. As medidas em função da temperatura foram realizadas na faixa de 10 a 300 K. Todas as medidas magnéticas foram realizadas pelos colaboradores Dr (a) Helena Reichlova e Dr. Xavi Marti do Institute of Physics ASCR v.v.i em Praha 6, na República Checa.

3.2.6 Refletividade no Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica importante na caracterização de compostos sólidos e cristalinos, podendo ser usada para identificação química, caracterização de estruturas moleculares, sendo sensível a mudanças de simetria e útil para determinação de constantes óticas, índices de absorção, constante dielétrica, entre outros. A interação da radiação eletromagnética com a matéria na região de frequência do infravermelho é muito

intensa devido ao fato das frequências de vibração da rede estarem localizadas nessa região do espectro eletromagnético. Quando uma molécula é exposta a um campo elétrico oriundo da radiação no infravermelho, os átomos são forçados a deslocar-se de suas posições de equilíbrio induzindo, portanto, momentos de dipolo proporcionalmente à força elétrica e a polarizabilidade da molécula em questão. A vibração é ativa no infravermelho somente se o momento de dipolo é modulado pela vibração normal da rede.

Os espectros de refletividade no infravermelho foram coletados em um espectrômetro por transformada de Fourier (Nicolet – Nexus 470) combinado com acessório de refletividade especular de ângulo fixo (ângulo externo de incidência de $11,5^\circ$). Na região do infravermelho médio ($500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) foi usada uma lâmpada incandescente em barra de SiC como fonte de infravermelho, um divisor de feixes (*Ge-coated KBr beamsplitter*) e um detector HgCdTe resfriado com N_2 líquido. Na faixa do infravermelho distante ($50 - 600 \text{ cm}^{-1}$), foi empregada uma lâmpada de arco de mercúrio, um divisor de feixes (*3 mm thick Si beamsplitter*®), e um bolômetro de Si resfriado com He líquido. Para obter um espectro de referência foi usada uma região da face da pastilha cerâmica ligeiramente coberta com uma fina camada de ouro, simulando um espelho “acidentado”. Esse método ajuda a melhorar o espectro de refletividade, uma vez que a superfície espelhada imita a superfície da amostra, reduzindo os efeitos de reflexão difusa na superfície da amostra. Essas medidas foram realizadas junto à Pós-Graduação em Física na Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG, Belo Horizonte-BH, Brasil), no laboratório de Infravermelho do Prof. Dr Roberto Moreira. O professor Roberto Moreira supervisionou esse trabalho por cerca de 1 ano quando estive trabalhando com ele na UFMG.

3.2.7 Dinâmica de Rede

Os cálculos de dinâmica de rede foram realizados com base na resolução equação secular das matrizes FG de Wilson utilizando o software Vibratz [52,53]. Neste método, para obter as frequências vibracionais a partir das constantes de força, o material foi tratado como um sistema de massas pontuais conectados por molas que obedecem a lei de Hooke. Assim, o sistema pode ser tomado como harmônico e é solucionado resolvendo a equação secular que é dada por

$$|GF - E\lambda| = 0, \quad (18)$$

onde F é a matriz de constantes de força que está conectada a energia potencial da vibração que é obtida a partir da interação dos átomos e fornece informações valiosas sobre a natureza das forças interatômicas; G é a matriz relacionada as energias cinéticas, que depende das massa dos átomos individuais; E é uma matriz unitária e λ é o autovalor que está conectado a frequência através da seguinte equação $\lambda = 4\pi^2 c^2 \tilde{\nu}^2$, onde c é a velocidade da luz.

A matriz foi construída com base no modelo de constantes de forças de curto alcance (SRFM - *Short-Range Force Model*), em que são consideradas predominantes as interações entre os primeiros vizinhos. O problema da ocupação mista do sítio dos metais de transição Mn e Co foi contornado usando a aproximação do cristal virtual, assumindo para este sítio um único tipo de átomo “virtual” que é caracterizado pelo raio e massa ponderada do manganês e cobalto.

4 Impacto do tratamento térmico sobre as propriedades estruturais, vibracionais, magnéticas e dielétricas intrínsecas do $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$.

4.1 Introdução

Diversos trabalhos demonstram que o ordenamento estrutural dos íons B' e B'' tem uma importância fundamental para propriedades físicas e químicas das perovskitas do tipo $\text{RE}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ afetando o acoplamento spin-fônon [54,55], as temperaturas críticas das transições magnéticas [56], a condutividade elétrica [57,58] e a constante dielétrica [16,59], sendo também dependentes das condições de processamento [36,60,61]. Medidas de difração de nêutrons [48], realizadas no LCMO sintetizado por uma rota de composição de nitratos à 1100°C por 16 h, indicaram que o LCMO apresenta ordenamento de carga com estrutura monoclinica, $P2_1/n$, (# 14 ou C_{2h}^5), onde os íons B' e B'' ocupam sítios de Wyckoff distintos, 2c e 2d. Tempos longos de síntese e atmosfera rica em oxigênio reduz os defeitos induzidos por vacâncias de oxigênio, melhorando a ordem e conseqüentemente incrementando a magnetização de saturação devido à otimização da interação ferromagnética $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Co}^{2+}$. As magnetizações de saturação mais altas reportadas para o LCMO foram de 5,78 $\mu_B/\text{f.u.}$, para uma amostra tratada termicamente a 600°C por 168 h, sob 3 atm de O_2 [44], e de 5,85 $\mu_B/\text{f.u.}$, para o bulk tratado termicamente a 1400°C sob atmosfera rica em oxigênio, resfriado lentamente 8°C/h, e reaquecido sob pressão de oxigênio (900°C com $p\text{O}_2 = 200$ bar durante 24 h; e 475 °C com $p\text{O}_2 = 150$ bar por 12h) se aproximando muito do valor ideal teórico que é de 6 $\mu_B/\text{f.u.}$ [58].

Geralmente, altas temperaturas aliadas a um longo tempo de tratamento térmico melhoram a difusão e favorecem o ordenamento das cargas no sítio B em perovskitas duplas. Entretanto, o LCMO tende a ser deficiente em oxigênio em altas temperaturas, a menos que seja preparado em uma atmosfera rica em oxigênio [44], [58]. Amostras bem ordenadas obtidas em altas temperaturas, da ordem de 1300 °C, foram obtidas sob atmosfera de oxigênio [58–60] impedindo o aumento de vacâncias e a destruição da ordem estrutural. Medidas de difração de nêutrons [62] no composto sintetizado por reação do estado sólido em ar, a 1320 °C, revelam uma estrutura cristalina ortorrômbica desordenada (*Pbnm* No. 62). Amostras obtidas por Viswanathan *et al* [63], a 790°C em ar, apresentaram um alto valor de T_c (~230 K), com ordem no sítio B estimada em 81,2%, enquanto, a amostra recozida a 1370 °C apresentou uma baixa temperatura crítica T_c (~150 K) e ordem estimada em 47,6%. Kyômen *et al* [61], investigaram amostras policristalinas obtidas em ar sob diversas condições de tratamento térmico e sugeriram que o processo de ordenamento passa por uma transição de segunda ordem em que o estado Mn^{3+}/Co^{3+} se equilibra termicamente com o estado Mn^{4+}/Co^{2+} em altas temperaturas. Barón-González *et al* [58] investigaram usando difração de nêutrons e difração de raios X sincrotron de alta resolução dois bulks com diferentes graus de ordem, 95% ($S = 0,9$) e 74% ($S = 0,48$) para Mn/Co, (sendo que uma distribuição completamente aleatória dos íons de Co e Mn na sub-rede B, equivale a 50%, $S = 0$). Ambas as amostras foram tratadas termicamente a 1400°C sob atmosfera rica em oxigênio, porém resfriadas com taxas distintas, e exibiram uma única transição magnética em aproximadamente $T_c = 235$ e 225 K, respectivamente. Vale notar que as amostras de LCMO reportadas na forma de bulk que exibiram duplas transições magnéticas geralmente foram obtidas por tratamento térmico em ar [55,60,64,65]. Recentemente, Lin e Chen [16] obtiveram uma cerâmica de LCMO que foi calcinada a 1200°C e sintetizada a temperatura

elevada de 1500°C em ar. Esse sistema apresentou múltiplas transições magnéticas, $T_{c1} \sim 210$ K, $T_{c2} \sim 150$ K e $T_{c3} \sim 80$ K. Sayed *et al* [66] observaram que diferentes atmosferas levam a diferenças importantes nas propriedades dielétricas e magnéticas do LCMO.

No que diz respeito às propriedades dielétricas, Yáñez-Vilar *et al.* [59] observaram em amostras policristalinas que a constante dielétrica na região de radiofrequência ($<10^4$ Hz) aumenta duas ordens de grandeza da amostra ordenada (AO) para a desordenada (AD) a temperatura ambiente. Além disso, à frequência de 10^6 Hz e temperatura de 100 K, a constante dielétrica observada foi de $\epsilon'_{AO} \sim 15$, para a primeira e $\epsilon'_{AD} \sim 30$, para a segunda. Análises da função complexa de impedância realizadas por Yi Qi Lin e Xiang Ming Chen [16] mostraram que o LCMO tem uma constante dielétrica colossal (CDC) de $\sim 10^5$ em baixas frequências (~ 10 Hz), e um valor de $\sim 10^2$ em altas frequências ($\sim 10^7$ Hz), referente à constante dielétrica do sistema relaxado. Além disso, eles atribuíram o comportamento tipo relaxor combinado com a constante dielétrica gigante (efeito CDC) ao ordenamento catiônico do Co^{2+} e Mn^{4+} .

Portanto, é notório que o tratamento térmico em temperaturas relativamente baixas ($T < 1100^\circ\text{C}$) minimizam as deficiências de oxigênio, favorecendo ordenamento de longo alcance e influenciando as propriedades elétricas, a homogeneidade magnética e as propriedades dielétricas que dependem qualitativamente e quantitativamente de uma temperatura de tratamento superior ou inferior a esse limite. Em meio a essa variedade de condições de processamento reportada, decidimos fixar parâmetros como a atmosfera, o tempo do tratamento térmico e a taxa de resfriamento, a fim de salientar a influência da temperatura de tratamento térmico para o controle do ordenamento, otimização das propriedades estruturais, vibracionais, magnéticas e dielétricas. Assim, quatro amostras de

LCMO foram preparadas por uma rota modificada de precursores poliméricos usando diferentes temperaturas de tratamento térmico, 700 (LCMO700), 800 (LCMO800), 900 (LCMO900) e 1000 °C (LCMO1000) em atmosfera de ar e mantendo as demais condições de síntese fixas. Medidas de refletividade no infravermelho forneceram informações adicionais no entendimento das propriedades dielétricas intrínsecas, que também são sensíveis ao grau de ordenamento no material e revela o caráter extrínseco do efeito CDC. De um modo global, as propriedades dielétricas são influenciadas pelo ordenamento químico, estrutura cristalina, densidade relativa e microestrutura. Porém as propriedades dielétricas intrínsecas computadas nas medidas de IR dependem apenas dos átomos constituintes e da estrutura cristalina do material. O melhoramento na cristalinidade e ordenamento na distribuição de cargas reduz a anarmonicidade causando uma redução das perdas dielétricas que podem ser estimadas usando refletividade no infravermelho por transformada de Fourier (R-FTIR). Modificações estruturais e análises qualitativas acerca do ordenamento de longo alcance e distorções dos octaedros podem ser monitoradas através da espectroscopia Raman. O incremento do ordenamento de longo alcance também pode ser avaliado através das medidas magnéticas.

4.2 Resultados e Discussões

Foi investigada a formação das fases, estrutura e ordenamento das amostras de LCMO calcinadas por 16 h em diferentes temperaturas. A composição e pureza das fases foram investigadas por DRX. A **Figura 4-1** mostra os padrões de DRX obtidos para as amostras de LCMO sintetizadas. Todas as amostras calcinadas a partir de 700 °C foram indexadas de acordo com uma estrutura cristalina monoclinica, pertencente ao grupo espacial $P2_1/n$, de acordo com o ICSD N° 98240. A amostra tratada termicamente a 700°C exibiu picos de difração correspondentes às fases secundárias de óxido de lantânio La_2O_3 (~1,8%) e de MnCo_2O_4 (~3,3%), cujos picos estão marcados com um asterisco na figura **Figura 4-2**. Para a amostra calcinada em 800°C, foi detectado uma pequena fração de MnCo_2O_4 < 2,0 %, que decresceu com o incremento da temperatura de tratamento térmico. **Figura 4-2** mostra os refinamentos realizados cujos parâmetros estão resumidos na **Tabela 4-1**.

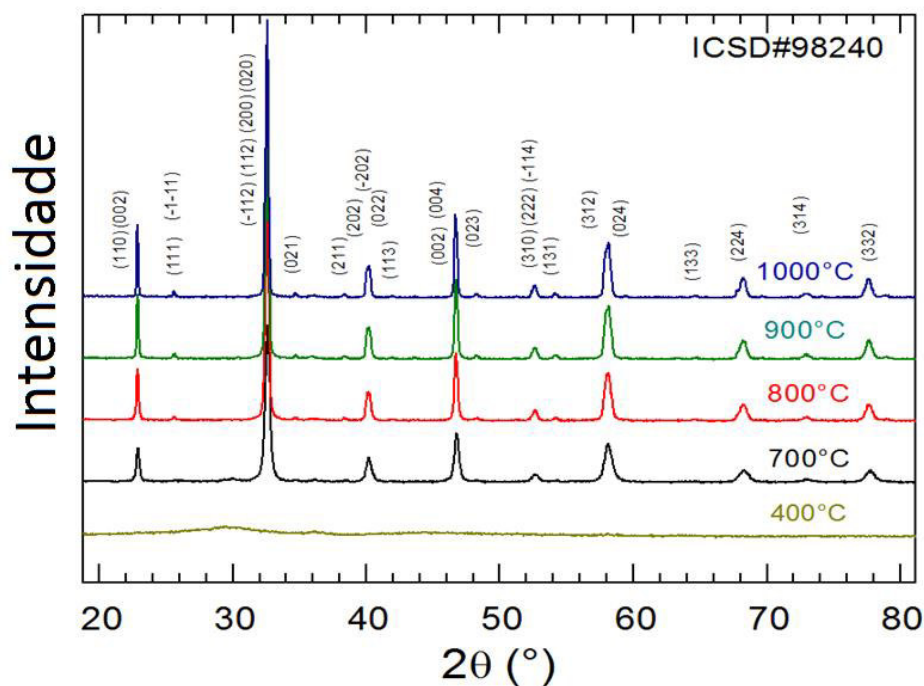


Figura 4-1– Padrão de difração de raios X dos precursores do LCMO a 400°C e das amostras calcinadas a 700, 800, 900 e 1000 °C por 16 h.

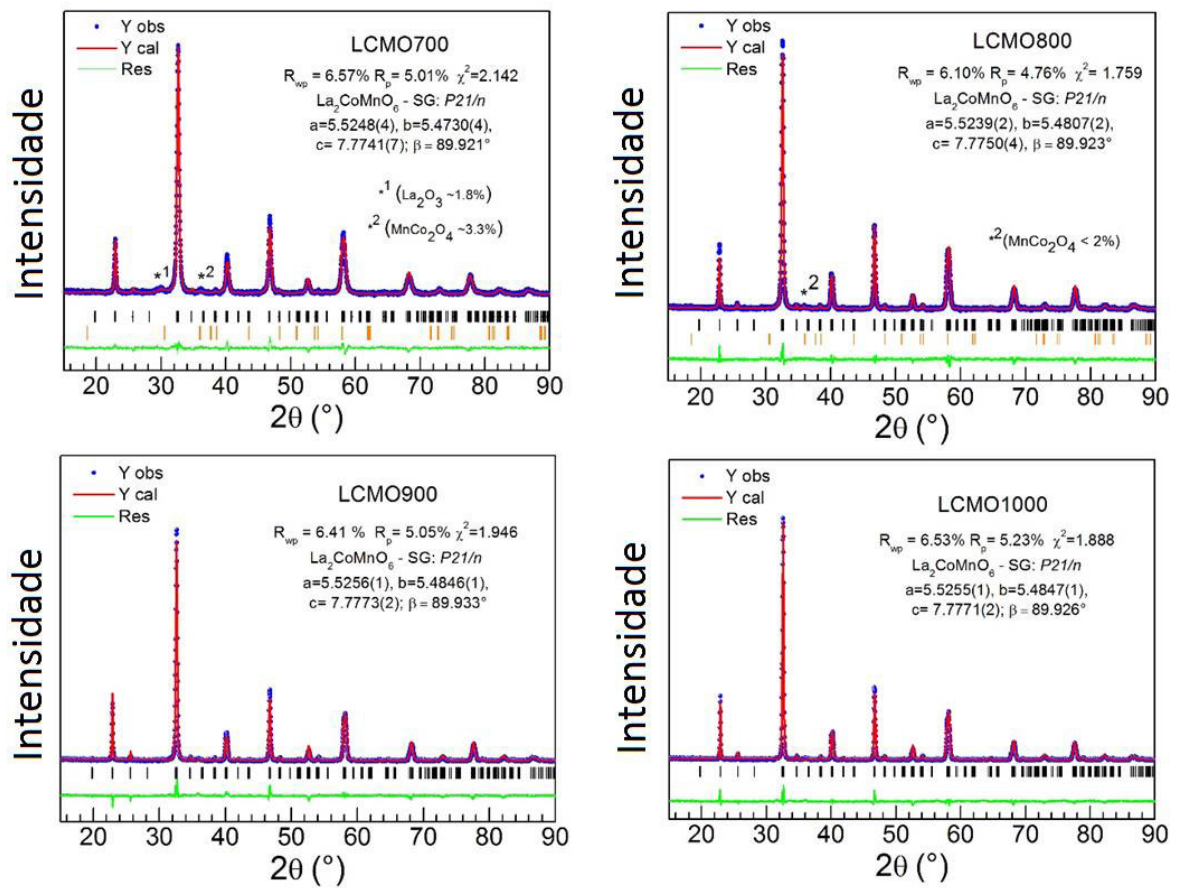


Figura 4-2 – Refinamento dos padrões de raios X das amostras de LCMO baseados em uma estrutura cristalina monoclinica ($P2_1/n$) usando GSAS.

Tabela 4-1– Parâmetros estruturais obtidos a partir do refinamento dos dados de DRX das amostras de LCMO. Todas as amostras foram indexadas com grupo espacial $P2_1/n$ e os cátions Co e Mn estão nas posições especiais (0,1/2,0) e (1/2,0,0), respectivamente.

Parâmetros	LCMO700	LCMO800	LCMO900	LCMO1000
a (Å)	5,5250(4)	5,5239(2)	5,5256(1)	5,5255(1)
b (Å)	5,4730(4)	5,4807(2)	5,4846(1)	5,4847(1)
c (Å)	7,7741(7)	7,7750(4)	7,7773(2)	7,7771(2)
β (deg)	89,921(25)	89,923(11)	89,933 (10)	89,926(5)
V, Å ³	235,047(29)	235,394(17)	235,704(6)	235,710(5)
La x	0,0037(2)	0,0026(2)	0,0077(7)	0,0021(7)
y	0,0214(4)	0,0180(4)	0,0189(2)	0,0209(2)
z	0,2453(6)	0,2544(2)	0,2516(8)	0,2520(4)
O1 x	0,296(26)	0,287(9)	0,269(6)	0,273(8)
y	0,259(24)	0,236(12)	0,211(12)	0,225(9)
z	0,034(44)	0,035(7)	0,033(14)	0,033(6)
U _{iso} (Å ²)	0,050(1)	0,028(5)	0,033(2)	0,026(8)
O2 x	0,274(13)	0,280(9)	0,260(5)	0,274(4)
y	0,265(18)	0,275(6)	0,267(3)	0,303(4)
z	0,458(11)	0,463(7)	0,455(3)	0,472(3)
U _{iso} (Å ²)	0,050(1)	0,028(5)	0,033(2)	0,026(8)
O3 x	0,561(8)	0,564(3)	0,554(4)	0,568(2)
y	-0,000(4)	0,015(3)	0,010(2)	-0,003(1)
z	0,220(22)	0,229(8)	0,235(4)	0,247(6)
U _{iso} (Å ²)	0,032(5)	0,029(5)	0,031(4)	0,024(3)
Densidade, gm/cm ³	6,890	6,880	6,871	6,871
D, nm	40,16	168,93	326,08	428,57
ϵ_x (%)	11,47	18,11	16,52	13,02
R _p (%)	5,01	4,76	5,05	5,23
wR _p (%)	6,57	6,10	6,41	6,53
*Caglioti				
Parameters	(88,00; 39,42)	(246,4; 6,09)	(217,88; 1,96)	(130,3; 4,72)
Gaussian (U,P)	(12,2; 25,73)	(4,99; 17,5)	(3,65; 12,07)	(0,135; 14,7)
Lorentz (X, Y)				
χ^2	2,114	1,759	1,946	1,888

A **Figura 4-3** mostra como variaram alguns parâmetros estruturais em função da temperatura de tratamento térmico. Os parâmetros de rede são mostrados na **Figura 4-3 (a)**. Podemos notar que os parâmetros de rede a e c permanecem praticamente inalterados, enquanto o parâmetro b exibe um crescimento sutil, como mostra a **Figura 4-3 (c)**, que conduz ao aumento da célula unitária em função da temperatura de calcinação que parece estabilizar

por volta de 900°C, **Figura 4-3 (b)**. A variação no volume da célula unitária em função da temperatura de calcinação é um indicador qualitativo do ordenamento de carga, com mostra **Figura 4-3 (c)**. Um incremento semelhante no volume da célula unitária foi observado por Dass *et al* [44] para diferentes amostra de LCMO com diferentes graus de ordenamento, indicando que o volume da célula unitária é ligeiramente maior para sistemas mais ordenados.

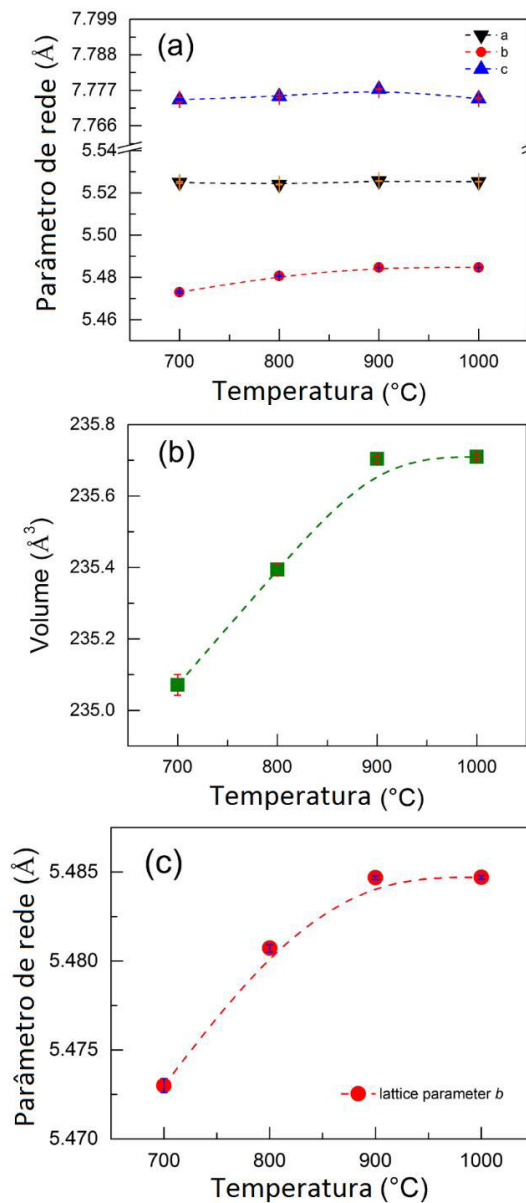


Figura 4-3 – Dependência com a temperatura de tratamento térmico: (a) parâmetros de rede (b) volume da célula unitária, (c) parâmetro de rede *b*. As linhas tracejadas são guias para os olhos.

É sabido que o método de síntese de pó cerâmico via precursores poliméricos, utiliza baixas temperaturas e é comumente utilizado para a produção de nano-pós. Dessa forma, a dimensão dos cristalitos (D) e o as micro tensões (ϵ) foram calculadas usando o método de análise de Williamson-Hall (WH) [67]; esses parâmetros foram calculados usando a seguinte relação:

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{k}{D} + \frac{4\epsilon}{\lambda} \sin \theta \quad (19)$$

onde λ é a comprimento de onda da radiação incidente, k é um fator adimensional associado a forma do cristalito cujo valor típico empregado é de aproximadamente 0,9, e β é a largura total à meia altura (*full width half maximum-FWHM*) dos picos de difração, que é corrigida por um fator relacionado a largura introduzida pelo instrumental, dada por:

$$\beta_G = \sqrt{\beta_{expt}^2 - \beta_{inst}^2} \quad (20)$$

$$\beta_L = \beta_{expt} - \beta_{inst}. \quad (21)$$

Nesse método, β_G e β_L são larguras associadas às funções gaussiana e lorentziana, respectivamente, que compõe a função Pseudo-Voigt aplicada no refinamento. O termo β_{expt} é a largura medida e β_{inst} é a largura instrumental calculada usando os parâmetros de *Caglioti* (U,P,X,Y) disponíveis na **Tabela 4-1**. Os parâmetros instrumentais foram obtidos a partir do refinamento da amostra padrão de *corundum* (Al_2O_3). Os resultados da análise são mostrados na **Figura 4-4**. Todas as amostras analisadas exibiram um comportamento essencialmente linear, coerente com a análise WH (ver **Figura 4-4** (a)-(d)). Para o LCMO700 a cristalização ocorreu em dimensões nanométricas, com cristalitos de 40,2 nm. A **Figura 4-4** (e) mostra que

o tamanho do cristalito teve um crescimento aproximadamente linear com o incremento da temperatura de calcinação e foi estimado em 428,57 nm para o LCMO1000.

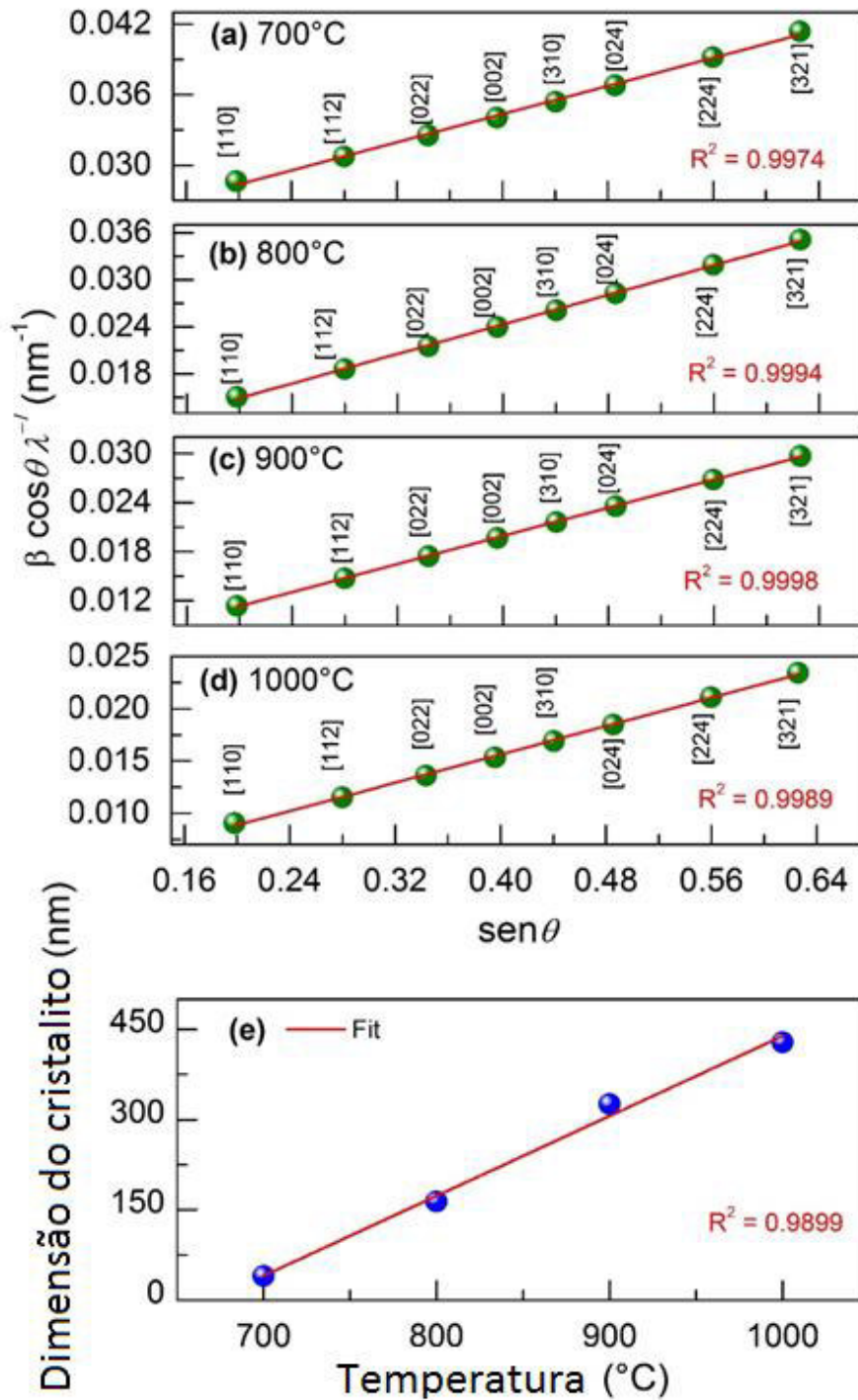


Figura 4-4 – (a-d) Análises de Williamson–Hall dos padrões de DRX das amostras de LCMO calcinadas em temperaturas diferentes. (e) Evolução das dimensões dos cristalitos com o incremento da temperatura de calcinação.

A **Figura 4-5** mostra as micrografias obtidas via microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o LCMO calcinado em diferentes temperaturas, entre 700 e 1000°C. Com o incremento da temperatura de tratamento térmico pode ser observado a sinterização de partículas e o incremento do tamanho das partículas com a formação de pequenos blocos e pescoços.

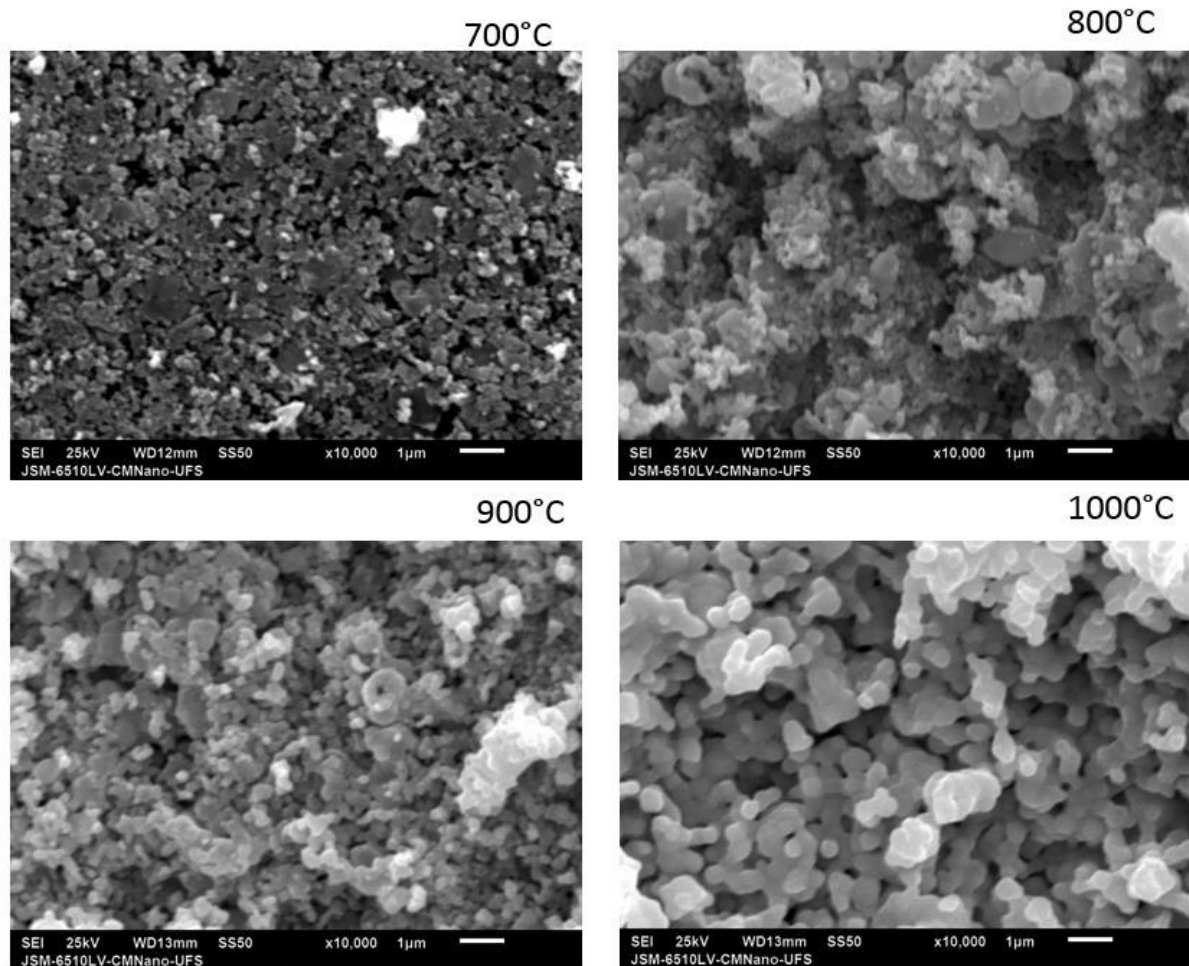


Figura 4-5 – Micrografias de MEV do LCMO calcinado por 16 h a 700, 800, 900 e 1000°C, nas quais as partículas apresentam morfologia com formas aproximadamente esféricas e elipsoidais.

As distribuições dos tamanhos de partículas obtidas a partir das imagens de microscopia de varredura são mostradas na **Figura 4-6**. Os tamanhos médios das partículas (L) evoluíram de uma distribuição mais uniforme a 700 °C para uma distribuição bimodal mais

acentuada para o LCMO tratado a 1000°C, as respectivas dimensões estão listadas na **Tabela**

4-2. Essa análise tem um caráter complementar à análise de WH.

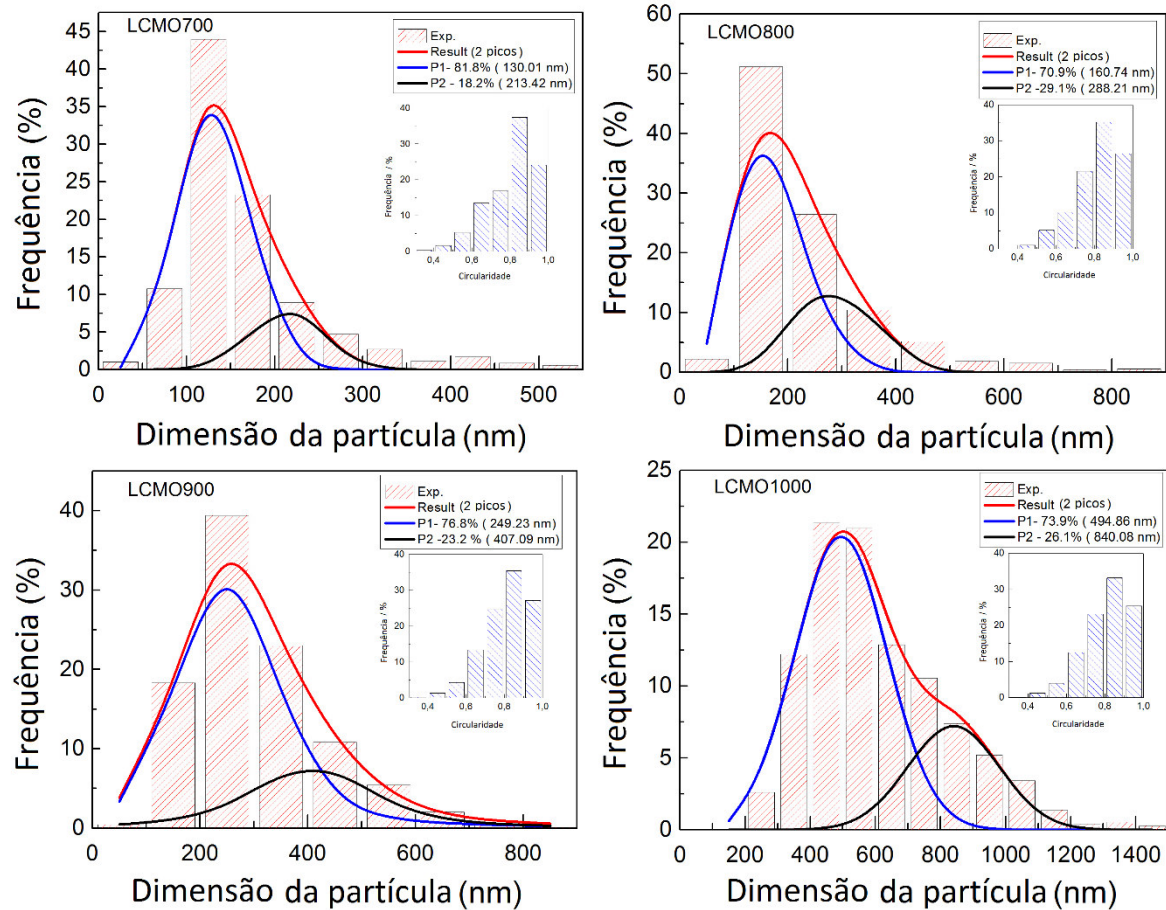


Figura 4-6 – Distribuição estatística dos tamanhos de partículas de LCMO calcinadas por 16 h em 700, 800, 900 e 1000°C.

De um modo geral, as partículas têm dimensões próximas àquelas calculadas pelo DRX usando a análise de WH, indicando que as partículas são compostas por um número reduzido de cristalitos em baixas temperaturas e tendem para um ordenamento dessas microestruturas com o incremento da temperatura, como mostra a **Figura 4-7**. O LCMO tratado termicamente a 700 °C tem partículas com diâmetro médio de 130 nm, aproximadamente 3 vezes maior do que o valor estimado para o cristalito via análise de WH, ver **Tabela 4-2**. Isso indica que as partículas são compostas de cristalitos desordenados gerando um pequeno fator

de correlação. Para temperaturas superiores, entre 800 – 1000°C, o tamanho estimado do cristalito ou fator de correlação se aproxima da dimensão das partículas avaliadas por microscopia, indicando um ordenamento dos cristalitos no interior das partículas causando um aumento no fator de correlação.

Tabela 4-2 – Comparação entre o tamanho de cristalito estimado via análise WH e tamanhos de partículas obtidos por MEV.

Temperatura de calcinação (°C)	DRX D (nm)	SEM L (nm)*	SEM L (nm)**	L/D*	L/D**	d (%)#
700	40,2	130,0	149,0	3,23	3,71	50
800	168,9	160,7	197,8	0,95	1,17	52
900	326,1	249,2	285,8	0,76	0,87	55
1000	428,6	494,9	584,96	1,15	1,36	70

* Distribuição principal. **Média ponderada. # Densidade relativa estimada pelo método geométrico.

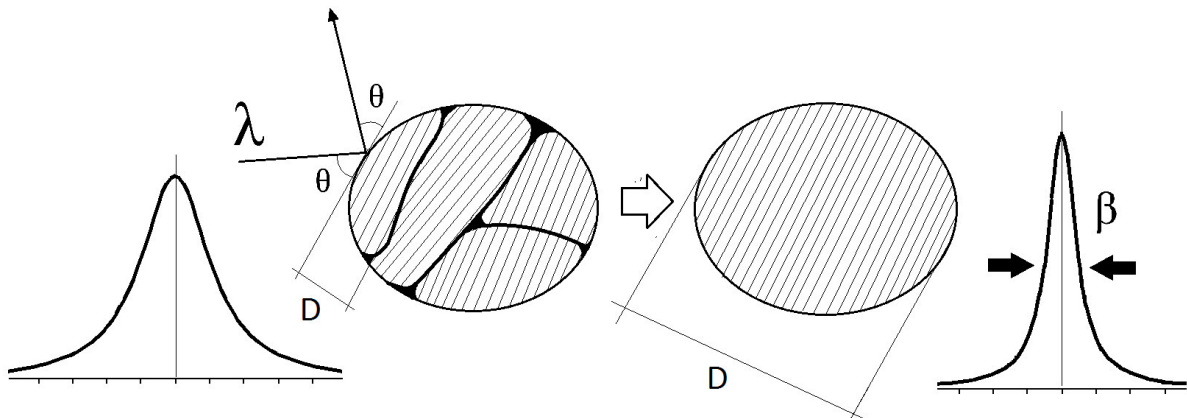


Figura 4-7 – Dependência da largura dos picos de difração de raios com o fator de correlação (princípio da análise de Williamson Hall). Para maiores temperaturas ocorre um ordenamento interno das partículas.

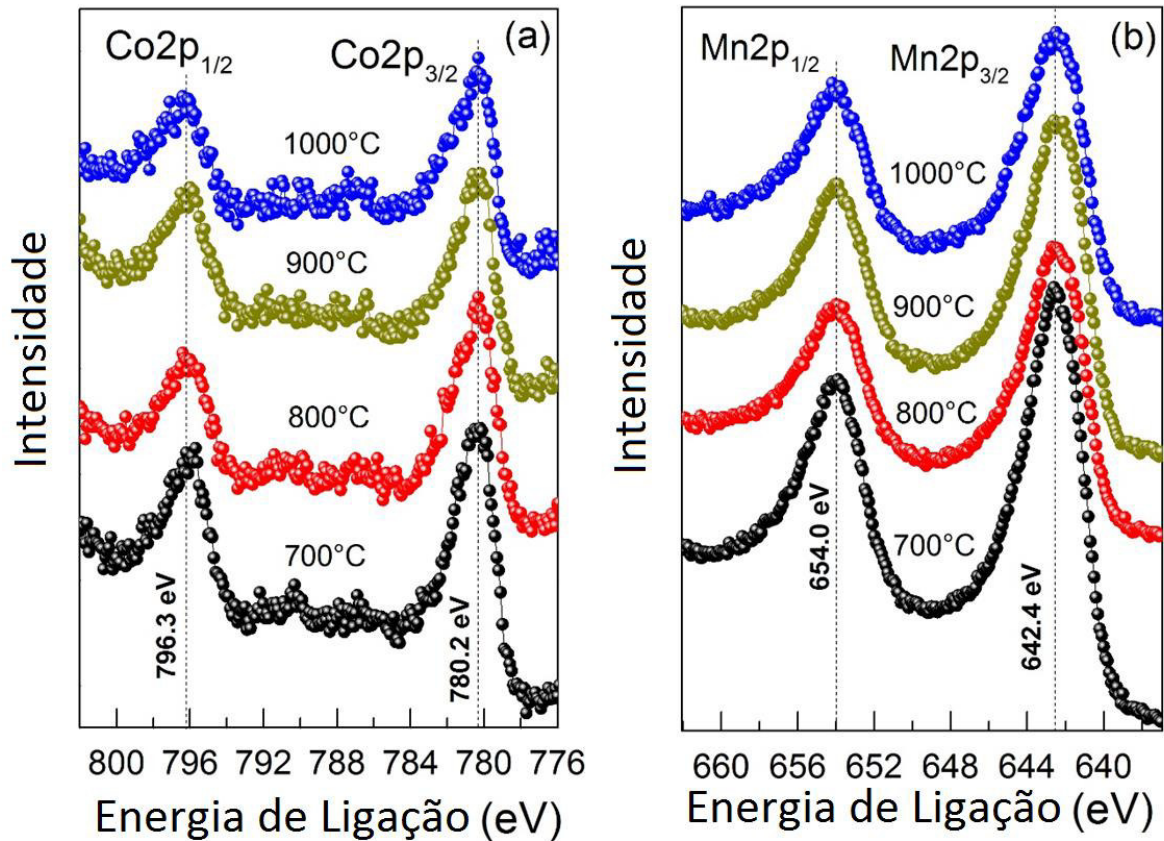


Figura 4-8 – Espectro de XPS das amostras de LCMO tratadas termicamente em temperaturas diferentes. (a) Região do Co 2p para o LCMO e (b) região do Mn 2p.

As medidas de XPS foram realizadas para determinar os estados de oxidação dos íons de Co e Mn, também para investigar se houve mudanças nos estados de oxidação dos íons com o incremento da temperatura de tratamento térmico. A região do espectro de XPS para o Co 2p é mostrada na **Figura 4-8** (a); nenhum desvio dos picos de energia Co 2p_{3/2} e Co 2p_{1/2} foi observado. O espectro mostra o principal pico centrado em 780,2 eV para o Co 2p_{3/2}, enquanto o pico do Co 2p_{1/2} está centrado em 796,3 eV. Normalmente, o pico do Co 2p_{3/2} é usado para comparação, sendo observado em 780,5 eV para o CoO [68]. O pico satélite fraco observado em 787,1 eV é também característico do CoO [68]. Portanto, essa análise sugere que os sistemas são compostos basicamente de Co²⁺ [43,69]. A **Figura 4-8** (b) mostra a região do espectro de energia do Mn 2p. O pico relativo ao Mn 2p_{3/2} está centrado em 642,4 eV,

enquanto para o Mn 2p_{3/2} foi observado 654,0 eV. O pico do Mn 2p_{3/2} mostrou-se mais intenso e simétrico, coerente com a ausência de mistura de estados de oxidação dos íons de Mn. O pico de XPS do MnO₂ associado ao Mn 2p_{3/2} é observado em 642,2 eV [43,68,70]. Em geral, os estados de oxidação das amostras de LCMO não sofreram mudanças substanciais com o incremento da temperatura de calcinação e os sistemas são muito similares, exibindo essencialmente íons Co²⁺ e Mn⁴⁺.

Para investigar o impacto das condições de tratamento térmico sobre as propriedades magnéticas, a dependência da magnetização do LCMO com a temperatura foi investigada sob campo aplicado de 100 Oe como mostra a **Figura 4-9** (a). Uma clara e única transição ferromagnética (FM) foi observada em T_c ~235 K para ambas as curvas FC (*field cooled*)⁴, resfriado e ZFC (*zero field cooled*) para todas as amostras de LCMO investigadas. A singularidade e o alto valor da temperatura crítica (*high T_c*) é coerente com um sistema atômicamente ordenado e com uma forte interação FM de super-troca entre o HS (*high spin*) Co²⁺ (t_{2g}⁵ e_g², S = 3/2) e Mn⁴⁺ (t_{2g}³ e_g⁰, S = 3/2). Barón-González *et al* [71] reportou a mesma transição FM em T_c = 235 K para o LCMO com ordenamento estimado em 95 %. A partir da **Figura 4-9** (a), pode-se notar que a curva ZFC de todas as amostras, com exceção da amostra LCMO1000, mostraram um incremento do momento magnético negativo, que pode ser associado a aglomerados ferromagnéticos (*clusters FM*) ou estruturas de domínios que geram acoplamentos antiferromagnéticos nas regiões de contorno (*antiphase boundary*), as quais são difíceis de ser alinhadas até mesmo em campos magnéticos altos, lembrando que as medidas foram realizadas aplicando um campo fraco de 100 Oe. Portanto, os spins

⁴ Para medidas magnéticas realizadas com protocolo ZFC, a amostra é refrigerada até a temperatura desejada e então durante o aquecimento, em geral sob baixo campo, são realizadas as medidas. No caso da medida FC as medidas são realizadas usualmente resfriando com campo aplicado.

antiparalelos dos pares de metais de transição são estabilizados e a magnetização residual toma valores negativos [72]. Com o crescimento do ordenamento de longo alcance, as regiões de contorno dos aglomerados e os defeitos de anti-sítio são reduzidos drasticamente, como observado para a amostra de LCMO tratada termicamente a 1000°C, que não exibiu valores negativos. Uma baixa magnetização remanente também é um indicativo de sistemas com acoplamento antiferromagnético na vizinhança de *clusters* ou domínios [60]. **Figura 4-9 (b)** mostra a dependência do inverso da susceptibilidade magnética com temperatura de calcinação para as amostras de LCMO juntamente com os ajustes nas regiões paramagnéticas obedecendo a lei de Curie-Weiss dada por $\chi^{-1} = (T - T_{\theta})/C$, onde C é a constante Curie-Weiss e T_{θ} representa a temperatura Curie-Weiss. Em todos os casos, o valor positivo de $T_{\theta} \approx T_c$, confirmando que a interação FM é dominante, e a partir da constante de Curie foram obtidos os momentos paramagnéticos efetivos (μ_{eff}), como mostrado na **Tabela 4-3**.

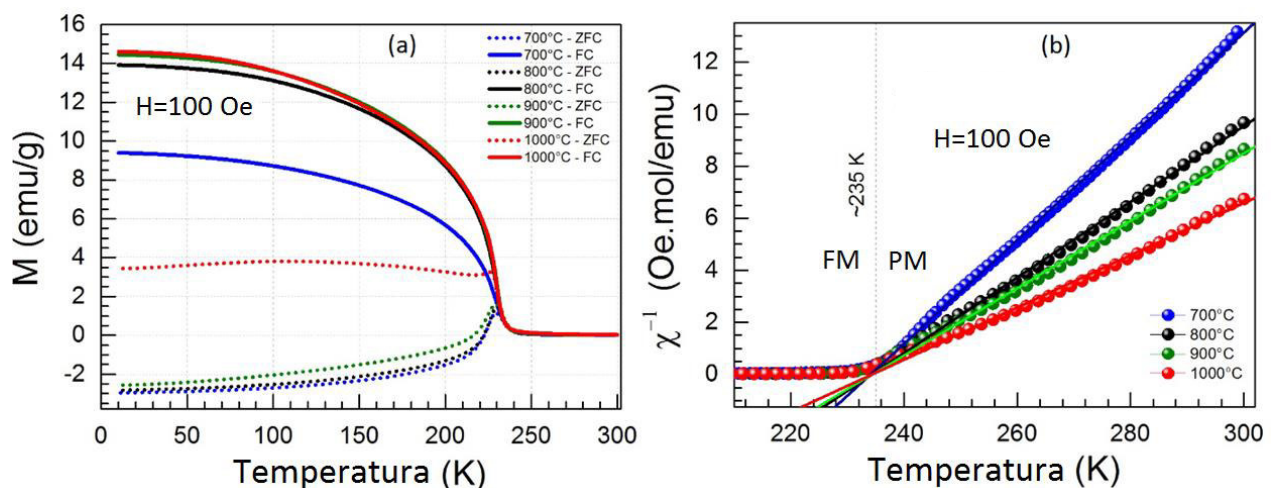


Figura 4-9– (a) Dependência da magnetização com a temperatura (FC e ZFC) para todas as amostras de LCMO. (b) Inverso da susceptibilidade magnética DC juntamente com os ajustes na região paramagnética aplicando a lei de Curie–Weiss.

Tabela 4-3 – Propriedades magnéticas das amostras de LCMO sintetizadas sob diferentes condições de tratamento térmico obtidas a 10 K. M , M_r e H_c são a magnetização, a magnetização remanente e o campo coercitivo em 10 KOe, respectivamente.

Amostras	C (emu.K mol ⁻¹ Oe ⁻¹)	μ_{eff} (μ_B)	M ($\mu_B/f.u.$)	M_r ($\mu_B/f.u.$)	H_c (KOe)
LCMO 700	5,02	6,34	4,12	2,53	11,88
LCMO 800	6,88	7,42	4,94	2,94	7,92
LCMO 900	7,33	7,96	5,26	3,00	5,52
LCMO 1000	9,97	8,93	5,89	3,18	2,90

Os *loops* de histerese de M contra H das amostras de LCMO medidos a 10 K são mostrados na **Figura 4-10**. A saturação completa da magnetização não foi atingida em $H = 4.10^4$ Oe para nenhuma das amostras. Entretanto, a magnetização de saturação cresceu sistematicamente com o incremento da temperatura de calcinação e atingiu um valor de 5,89 $\mu_B/f.u.$, que está muito próximo do valor calculado teoricamente de 6,0 $\mu_B/f.u.$, considerando apenas os spins (*only spin*), um dos valores mais altos já reportados. Na **Figura 4-10** é mostrado o decréscimo aproximadamente linear do campo coercitivo (H_c) com a temperatura de tratamento. O campo coercivo é menor para amostras com níveis de ordenamento mais elevados. A coercividade e a magnetização remanente são indicadores de ordenamento de carga [60]; os respectivos valores medidos são mostrados na **Tabela 4-3**.

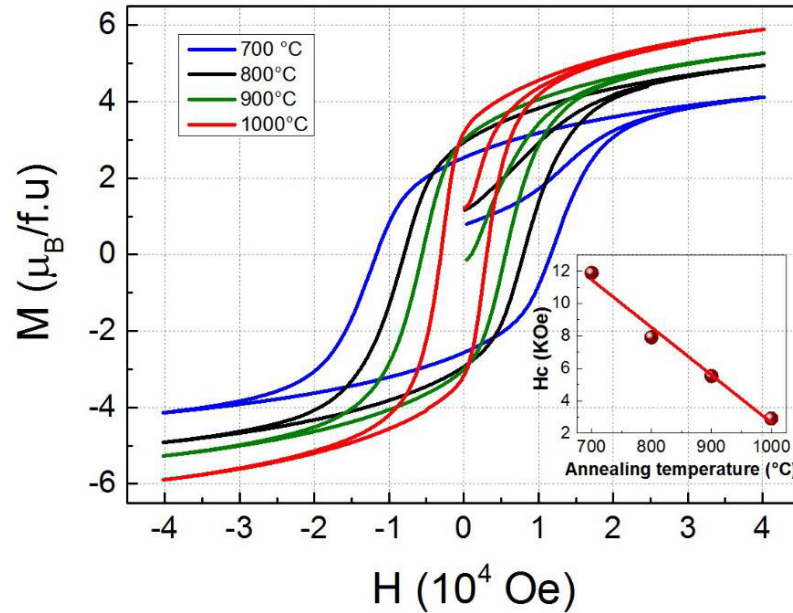


Figura 4-10 – Loops de histerese magnética das amostras de LCMO. Adicionalmente é mostrado a dependência quase linear do campo coercivo (H_c) com a temperatura de calcinação.

A espectroscopia Raman tem sido utilizada para identificar diferentes níveis de ordenamento de carga [55,73–77] em perovskitas duplas manganitas [55,78,79]. Parâmetros como largura e número de onda dos fônons são parâmetros importantes para entendimento da evolução da ordem nesses compostos. A **Figura 4-11** mostra os espectros Raman à temperatura ambiente para as amostras de LCMO. De acordo com a ocupação dos sítios de Wyckoff, considerando o grupo espacial $P2_1/n$ (C_{2h}^5 , No. 14, $Z = 2$), a teoria de grupos prevê, em termos das representações irredutíveis, 24 modos ativos no Raman ($12A_g \oplus 12B_g$) e 33 modos ativos no infravermelho ($17A_u \oplus 16B_u$) para o LCMO. À temperatura ambiente, apesar do longo tempo de acumulação, apenas 11 bandas foram observadas no espectro Raman, sendo que a maioria dos modos observados com número de onda menor do que 300 cm^{-1} são muito fracos. A baixa intensidade do espectro Raman é comum até mesmo em baixas temperaturas para manganitas com essa estrutura [55,80–82].

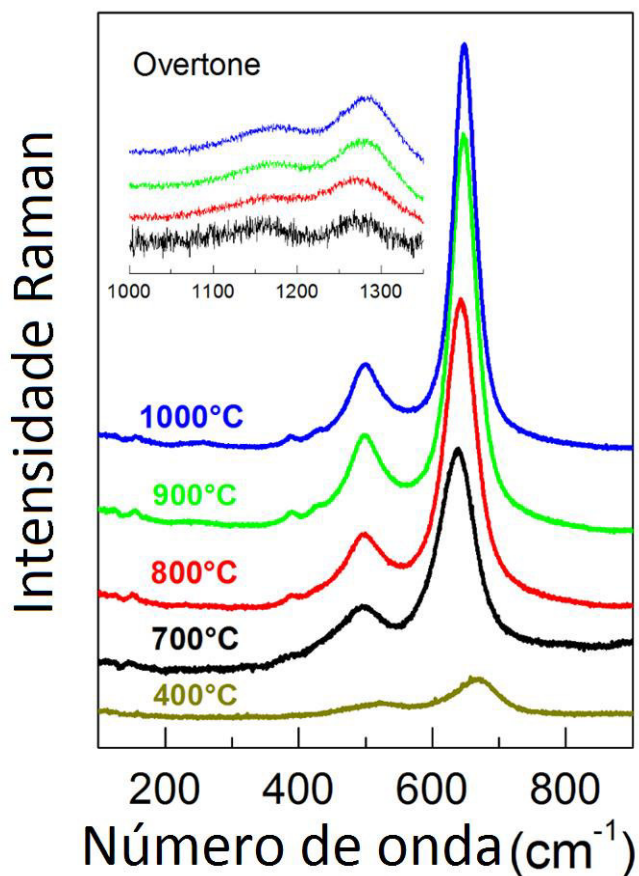


Figura 4-11 – Espectro Raman à temperatura ambiente das amostras de LCMO tratadas em temperaturas diferentes.

Foi observada a evolução do espectro Raman do LCMO em função da temperatura de tratamento térmico. O espectro Raman é marcado por dois modos mais intensos em torno de 648 e 499 cm^{-1} . O mais energético é geralmente classificado como um estiramento simétrico dos octaedros BO_6 (S), tipo “respiração”, o outro é atribuído a uma combinação de estiramento antissimétrico + torção (AS) [82]. Os fônons de mais baixo número de onda são geralmente menos “puros” e envolvem torções e rotações dos octaedros [83]. A intensidade dos modos Raman cresceu com aumento da temperatura de calcinação de modo que os modos mais fracos, observados em baixas frequências, foram melhor resolvidos para as amostras tratadas em mais altas temperaturas.

O aumento no fator de correlação observado, ou seja, o ordenamento dos cristalitos e incremento de suas dimensões reduz a anarmonicidade favorecendo a propagação dos fônons na rede devido ao aumento de seus tempos de vida. Desse modo, ocorre um estreitamento dos modos e conseqüentemente um incremento de suas intensidades, como foi observado aqui para o LCMO, ver **Figura 4-11**. Um comportamento semelhante também foi observado por Zhao *et al* [84] para o LNMO com crescimento das dimensões de nano partículas. Além dos modos observados na faixa de 100 – 900 cm^{-1} , bandas largas foram observadas por volta de 1168 e 1278 cm^{-1} . Esses modos mais fracos estão associados aos *overtones* ($\omega_n = n\omega$) dos modos fundamentais de estiramento mais intensos, ver *inset* da **Figura 4-11**. Um parâmetro interessante é a distância entre os modos mais intensos de estiramento simétricos (S) e antissimétrico (AS). A **Figura 4-12** mostra que houve distanciamento dos modos de estiramento S e AS com o aumento da cristalinidade.

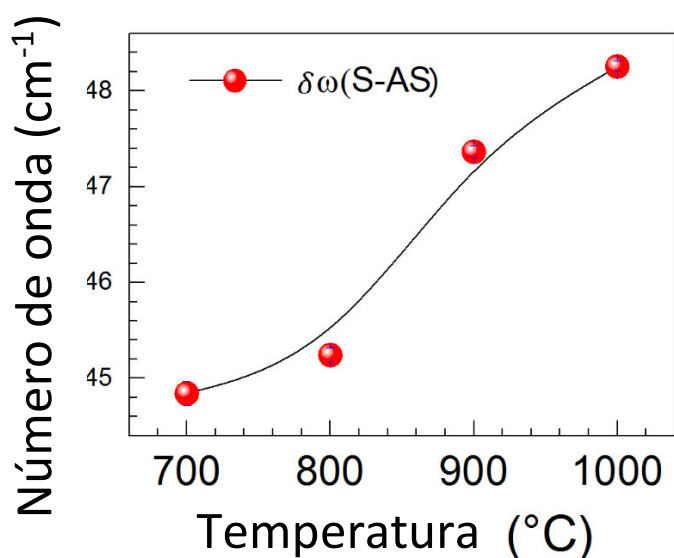


Figura 4-12 – Distância entre os modos mais intensos de estiramento simétricos (S) e antissimétrico (AS). A variação $\delta\omega(S - AS)$ é dada em cm^{-1} .

Como mostra a **Figura 4-13** (a) e (b), os modos Raman S e AS em função da temperatura de tratamento térmico. Em geral, pode ser observado um *blueshift* de ambos os modos com o incremento da temperatura de calcinação que parece estabilizar próximo a temperatura de 1000°C. Combinado com esse aumento de energia, os modos tornaram-se gradualmente mais estreitos até a temperatura de 1000°C, ver a **Figura 4-13** (c) e (d). [54,85].

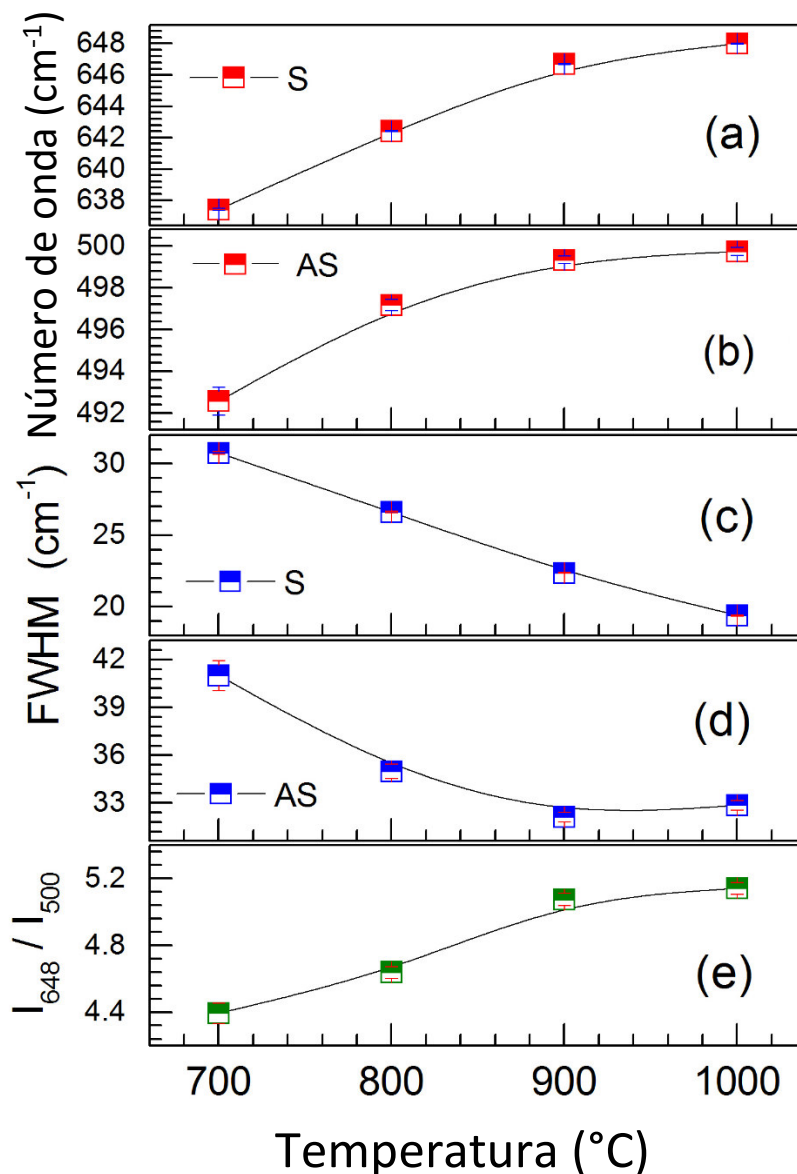


Figura 4-13 – (a) e (b) Número de onda dos modos de estiramento S e AS. (c) e (d) FWHM dos modos de estiramento S e AS. (e) Intensidade relativa entre os modos S e AS.

Do ponto de vista do crescimento da célula unitária, indicado pelos dados de DRX, o endurecimento dos modos Raman seria anômalo, uma vez que esses modos deveriam estar relaxando. Entretanto, esse aumento na energia dos modos de estiramento (ca. 10 cm^{-1}) endossa que o efeito de crescimento das partículas tem um impacto mais relevante sobre os fônons do que o aumento das dimensões da célula unitária. Partículas pequenas desestabilizam os fônons causando amolecimento dos fônons; partículas maiores juntamente com o melhor ordenamento iônico tornam os fônons mais estáveis e mais energéticos. Além disso, o incremento no ordenamento de carga é outro fator que influencia e reduz a anarmonicidade. Troung *et al* [54] mostraram que o ordenamento no sítio B tem um forte impacto sobre a largura dos modos (FWHM), sendo os modos em um sistema desordenado mais largos do que em um sistema ordenado. Foi observado que o FWHM do modo S diminuiu 10 cm^{-1} e para o modo AS o decréscimo foi de 9 cm^{-1} . A análise do espectro Raman indica que o incremento da temperatura de tratamento térmico favorece consideravelmente o ordenamento até temperaturas de aproximadamente 1000°C , para amostras tratadas termicamente em ar. Acima dessa faixa de temperatura, é esperado que as elevadas energias favoreçam a geração de vacâncias de oxigênio [60,86] contrabalanceando a ordem, principalmente por defeitos de anti-sítio e eventuais misturas de valência. De modo semelhante ao que ocorreu com a distância ($\delta\omega$) entre os modos de estiramento S e AS, a intensidade relativa entre os modos de estiramento também exibiu uma mudança de comportamento na faixa de temperatura estudada, como mostra as **Figura 4-13** (e). A intensidade relativa cresceu à medida que a temperatura aumentou, juntamente com a distância entre os estiramentos que cresceu aproximadamente 3 cm^{-1} atingindo um valor de 148 cm^{-1} para o composto obtido a 1000°C . A análise da evolução da ordem de forma sistemática com base nesses parâmetros ainda não havia sido observada.

Em geral, para perovskitas cúbicas complexas de fórmula geral $A_2BB'O_6$ sem giro entre os octaedros, *tilts*, (Notação de Glazer $a^0 a^0 a^0$), o grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (O_h^5 ou #225) é normalmente esperado. Nessa configuração, são previstos pela teoria de grupos, 4 modos ativos em Raman ($A_g \oplus E_g \oplus 2F_{2g}$), e 4 modos ativos no infravermelho ($4F_{1u}$). Porém, com as distorções e *tilts* dos octaedros para acomodação do íon terra-rara e otimização da distância La-O, ocorre uma redução na simetria e conseqüentemente um maior número de modos poderão ser observados no espectro do FTIR. Para a estrutura monoclinica, no entanto, há um aumento no número de fônons, sendo previstos 33 modos. Os átomos de (Mn,Co) que ocupam sítios distintos, ambos de simetria C_i , não participam diretamente dos modos ativos no Raman, porém participam de alguns modos ativos no infravermelho ($17A_u \oplus 16B_u$), tornando esses modos mais sensíveis ao ordenamento e a substituições eventuais no sítio B.

Os espectros de FTIR foram ajustados usando o modelo semi-quântico de quatro parâmetros proposto por Grevais e Piriou [87] com 13 osciladores. Esse número reduzido indica uma forte superposição dos modos IR ativos, principalmente devido à pequena distorção monoclinica juntamente com a anisotropia média nas amostras cerâmicas que impede que os modos A_u e B_u sejam resolvidos, conduzindo a um número de modos geralmente menor em perovskitas duplas [88–91]. Desse modo, o espectro se assemelha ao previsto para uma estrutura cúbica com quatro bandas ou quatro grupos de modos. Com a redução do raio iônico do íon terra rara é esperado uma melhor resolução dos modos. De acordo com modelo de quatro parâmetros os modos ativos no infravermelho contribuem para a constante dielétrica segundo a seguinte expressão:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \prod_j \frac{(\omega_{j,LO}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{j,LO})}{(\omega_{j,TO}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{j,TO})} \quad (22)$$

onde $\varepsilon(\omega)$ é a dependência da função dielétrica com a frequência, $\omega_{j,TO}$ e $\omega_{j,LO}$ correspondem às frequências dos ramos ópticos transversal (TO) e longitudinal (LO) do j -ésimo modo, respectivamente, $\gamma_{j,TO}$ e $\gamma_{j,LO}$ são os respectivos fatores de amortecimento dos fônons, e ε_∞ , a constante dielétrica em altas frequências devido à polarização eletrônica. Considerando uma incidência quase normal, o espectro de refletividade medido foi ajustado relacionando a equação anterior com a seguinte relação:

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (23)$$

A **Figura 4-14** mostra o espectro de refletividade medido juntamente com o melhor ajuste obtido para cada amostra de LCMO investigada.

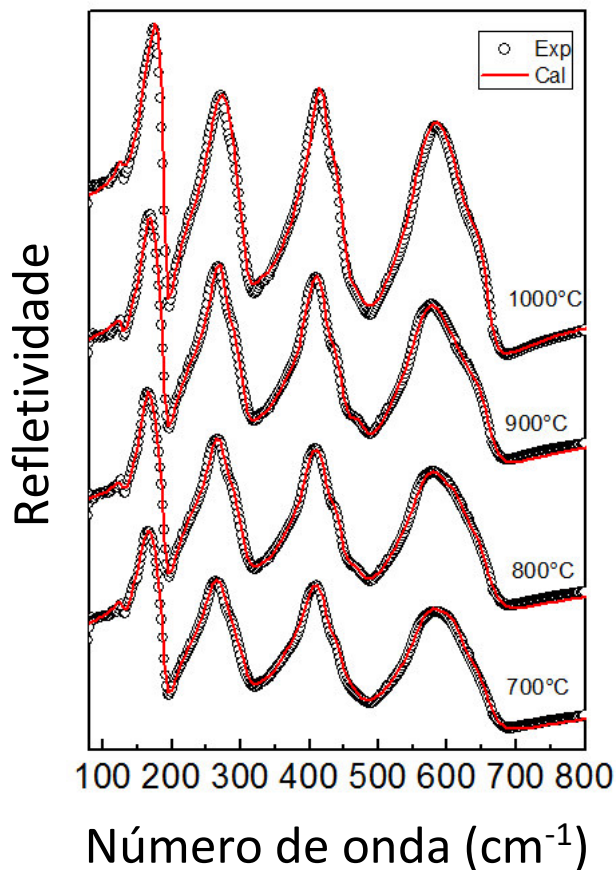


Figura 4-14 – Espectro de infravermelho das amostras de LCMO calcinadas em 700 – 1000 °C, por 16 h. Os círculos abertos representam os dados experimentais, enquanto as linhas sólidas representam as refletividades calculadas.

Os parâmetros iniciais do ajuste foram obtidos a partir da análise de Kramers–Kronig. A constante dielétrica complexa, $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$, foi calculada para cada espectro. As funções ε'' e $\text{Im}(1/\varepsilon)$ obtidas da análise de Kramers–Kronig são exibidas na **Figura 4-15**. Essas funções fornecem, respectivamente, os valores das frequências e amortecimento dos modos TO (transversais) e LO (longitudinais).

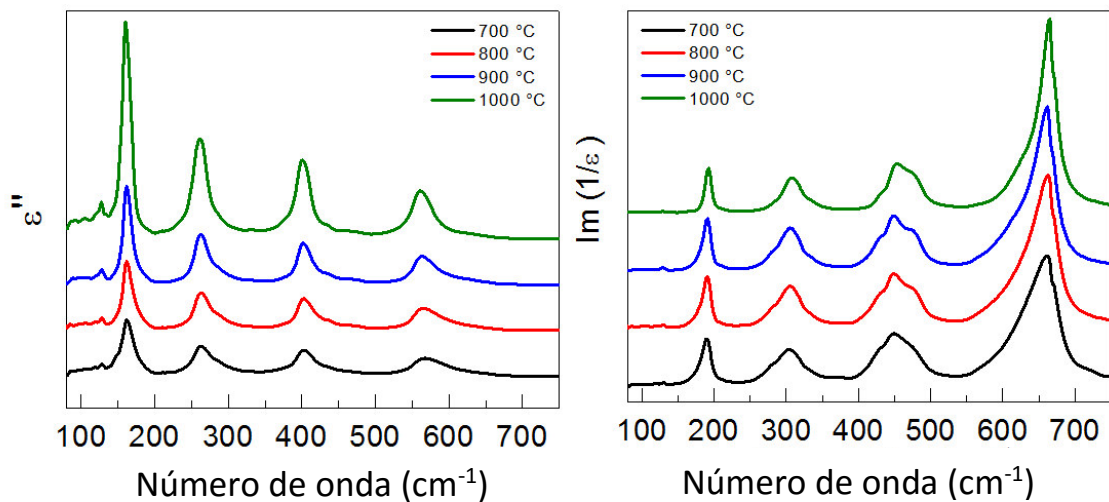


Figura 4-15 – Partes imaginárias das funções dielétricas calculadas a partir da análise de Kramers - Kronig para as amostras de LCMO na região do infravermelho distante (80–750 cm^{-1}).

A **Tabela 4-4** apresenta o conjunto completo de parâmetros para a amostra tratada termicamente a 900 °C obtidos do ajuste. São apresentadas as frequências, o amortecimentos dos fônons bem como as forças dielétrica dos osciladores ($\Delta\varepsilon_j$) e as perdas dielétricas ($Q_u = \varepsilon'/\varepsilon'' = \tan^{-1} \delta$). As forças dos osciladores podem ser descritas em termos dos parâmetros ópticos (frequências longitudinais e transversais e os respectivos amortecimentos) como

$$\Delta\varepsilon_{j,TO} = \frac{\varepsilon_\infty}{\omega_{jTO}^2} \times \frac{\prod_k (\omega_{k,LO}^2 - \omega_{j,TO}^2)}{\prod_{k \neq j} (\omega_{k,TO}^2 - \omega_{j,LO}^2)} \quad , \quad (24)$$

Enquanto que as perdas dielétricas são dadas por

$$\tan \delta_j = \omega \frac{\Delta \varepsilon_j \gamma_{j,TO} / \omega_{j,TO}^2}{\varepsilon_\infty + \sum_j \Delta \varepsilon_j} \quad (25)$$

Tabela 4-4- Parâmetros de dispersão do melhor ajuste numérico do espectro de FTIR obtido para a mostra de LCMO tratada 900 °C.

Modos	$\omega_{j,TO}$ (cm^{-1})	$\gamma_{j,TO}$ (cm^{-1})	$\omega_{j,LO}$ (cm^{-1})	$\gamma_{j,LO}$ (cm^{-1})	$\Delta \varepsilon_j$	$10^8 \tan \delta_j / \omega$
1	131,4	10,4	131,7	7,7	0,08	471
2	164,0	13,8	170,0	16,9	2,78	13360
3	173,0	24,7	190,6	12,4	0,39	3107
4	265,0	21,8	278,0	21,7	1,35	3936
5	284,5	34,4	306,0	29,0	0,36	1459
6	344,0	56,0	344,8	48,0	0,02	144
7	386,1	17,8	386,5	17,4	0,04	1673
8	403,0	31,6	425,0	25,8	0,92	897
9	433,8	36,4	449,9	27,0	0,15	287
10	470,0	50,5	483,0	37,5	0,14	299
11	558,0	50,1	596,0	45,6	0,67	1004
12	600,0	69,0	622,0	55,6	0,03	45
13	633,0	65,9	660,2	26,4	0,04	66
$\varepsilon_\infty = 3,7$		$\sum \Delta \varepsilon_j = 7,01$		$\sum \tan \delta_j / \omega = 25868 \times 10^{-8}$		
$\varepsilon_s = \varepsilon_\infty + \sum \Delta \varepsilon_j = 10,71$					$Q_u \times f = 116 \text{ THz}$	

De modo semelhante ao observado para as larguras dos modos observados no espectro Raman com o incremento da temperatura de tratamento térmico, os modos observados no IR se tornaram mais estreitos como mostra a **Figura 4-16**, novamente expressando uma redução na anarmonicidade que é um reflexo da redução de defeitos e ordenamento na distribuição de carga.

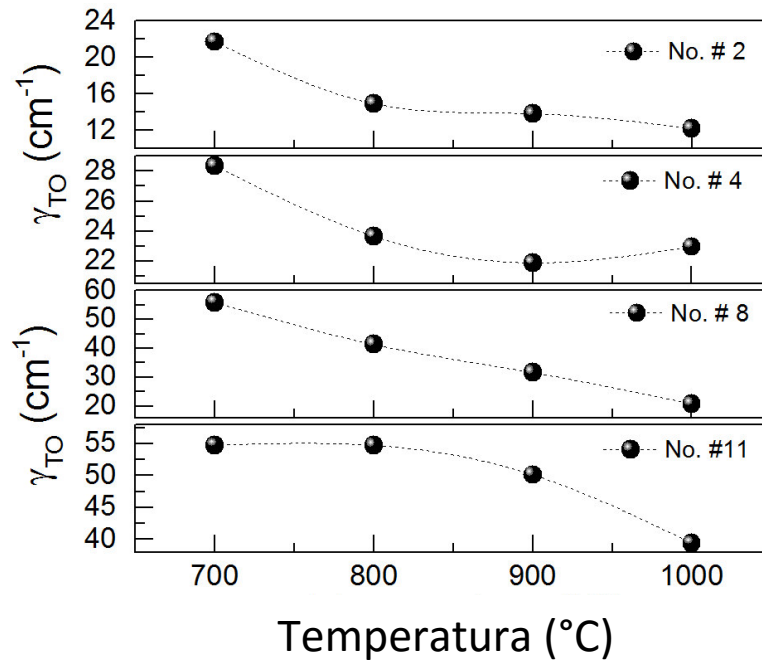


Figura 4-16 –Dependência dos amortecimentos ($\gamma_{j,TO}$) dos modos #2, #4, #8 e #11 com a temperatura de calcinação.

A partir da força do oscilador de cada modo, é possível estimar a constante dielétrica extrapolada à região de micro-ondas ($\omega_{j,LO} \gg \omega$), na qual

$$\varepsilon_s = \varepsilon_\infty + \sum \Delta\varepsilon_j. \quad (26)$$

A evolução da constante dielétrica com a temperatura de calcinação é mostrada na **Figura 4-17 (a)**. Pode-se observar que o aumento na temperatura de calcinação induz um incremento na constante dielétrica, isto é, quanto maior o ordenamento estrutural no sítio B, maior é a constante dielétrica intrínseca. A contribuição eletrônica ε_∞ é praticamente constante com a temperatura de calcinação, observando que apenas alguns modos têm uma força do oscilador alta ($\Delta\varepsilon_j$) e contribuem de forma mais significativa para a constante dielétrica ε_s , sendo eles os modos em $\sim 163, 263, 406$ e 558 cm^{-1} (No. #2, #4, #8 e #11), ver a **Tabela 4-4**. Em particular para a amostra tratada termicamente a 1000 °C , descontando a contribuição da polarização eletrônica, os modos #2 e #4 contribuem para cerca de 72 % da

constante dielétrica como também para o crescimento da constante dielétrica com o aumento da temperatura de calcinação. A **Figura 4-17 (b)** mostra como a constante dielétrica ϵ_s variou com a temperatura de calcinação a partir de 700 °C (ϵ_{s-700}), $\Delta\epsilon_s = \epsilon_s(T) - \epsilon_s(T = 700 \text{ °C})$, e a contribuição dos modos #2 e #4 para $\epsilon_s(T)$. Esses modos estão na faixa de frequência de 100 – 180 cm^{-1} (modo #2) e 250 – 330 cm^{-1} (modo #4). Ambos estão associados com modos do tipo Slater⁵ [92,93], os quais correspondem, principalmente, a movimentos dos íons B contra os íons de oxigênio. As vibrações intermediárias, que se encontram em torno de 370 – 480 cm^{-1} , são atribuídas aos modos de *bending* do grupo O – (Mn/Co) – O e vibrações fora de fase dos íons de Co e Mn. Já os modos de frequências $\omega > 500 \text{ cm}^{-1}$ estão associados aos estiramentos dos octaedros (Mn/Co)O₆. Vale notar que, de modo geral, a maioria dos modos tem uma força dielétrica ($\Delta\epsilon_j$) relativamente pequena indicando fraco acoplamento entre os modos conduzindo para baixas perdas dielétricas.

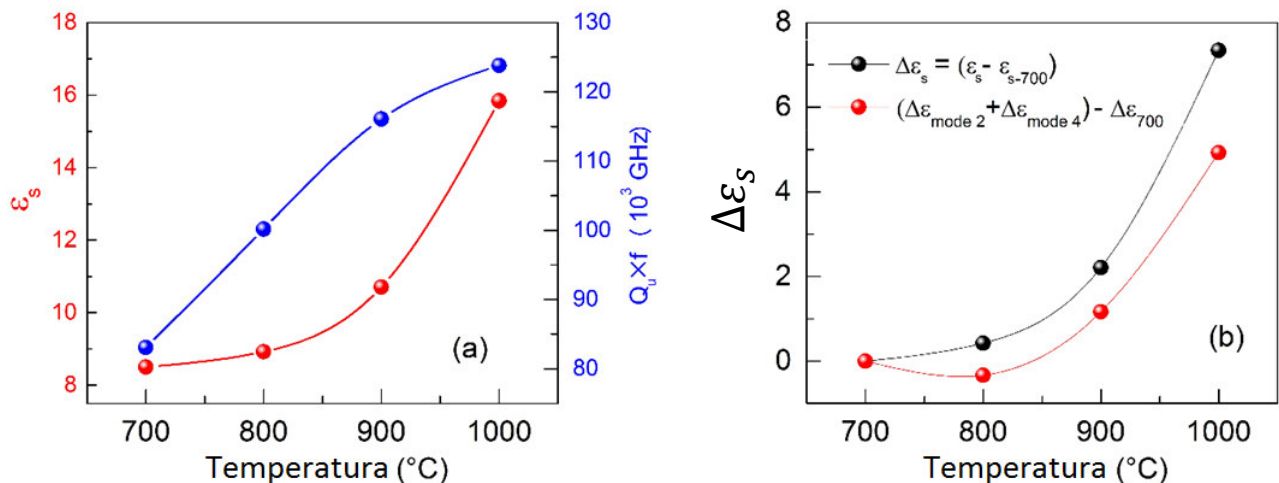


Figura 4-17 – (a) Dependência da constante dielétrica intrínseca ϵ_s com a temperatura de calcinação no LMCO. (b) Mostra as contribuições individuais ($\Delta\epsilon_j$) dominantes dos modos #2 e #4 para o crescimento da constante dielétrica com o incremento da temperatura de tratamento térmico.

⁵ Uma abordagem mais detalhada acerca desses modos tipo Slater será dada no próximo capítulo.

A otimização da estrutura cristalina com o incremento da temperatura também exerceu uma grande influência sobre as perdas dielétricas intrínsecas do LCMO. A partir do cálculo dessas perdas, estima-se que o fator de qualidade, $Q_u \times f \text{ (GHz)} = \epsilon' / \epsilon'' = \cotan \delta$, na região de micro-ondas (em 10 GHz ou 0.3333 cm^{-1}), variou de 83 para 124 THz no LCMO com o incremento da temperatura, ver **Figura 4-17** (a). Esse resultado mostra que o material tem um fator de qualidade elevado e adequado para aplicação em dispositivos de micro-ondas.

A constante dielétrica do LCMO, em particular para compostos com elevada desordem estrutural apresenta forte influência extrínseca segundo Yáñez-Vilar *et al* [94] conduzindo para uma constante dielétrica colossal (CDC) na ordem de 10^5 para temperatura ambiente e frequência $\nu < 10^4 \text{ Hz}$, além de altas perdas dielétricas, sendo a constante dielétrica de $\epsilon \sim 30$ para o sistema relaxado. Entretanto, os efeitos extrínsecos são brutalmente menores para compostos com elevado nível de ordenamento, as medidas dielétricas em radiofrequências realizadas por Yáñez-Vilar *et al* [94] a temperatura ambiente resultaram em uma constante dielétrica de $\epsilon \sim 15$ para altas frequências $\nu > 10^4 \text{ Hz}$. Portanto, esse valor obtido para constante dielétrica e as baixas perdas dielétricas foram associadas ao LCMO com elevado ordenamento de carga e uma alta magnetização de saturação de $5,54 \mu_B/\text{f.u.}$ próximo do valor teórico *spin-only* de $6,0 \mu_B/\text{f.u.}$ Esse resultado apresenta um excelente acordo com a constante dielétrica intrínsecas que obtemos a partir da análise do espectro de refletância no IR. Observamos que as perdas dielétricas diminuíram significativamente e houve um forte crescimento da constante dielétrica, que atingiu um valor de $\epsilon'_{intr} \sim 16$ para o LCMO obtido a 1000°C com elevado nível de ordem estrutural, como mostra **Figura 4-17** (a). De acordo com Silva *et al* [93] para a amostras de LCMO ordenada obtida a 1000°C o efeito CDC é puramente extrínseco. Os resultados de refletividade no presente trabalho mostram que efeito CDC

amplificado (duas ordens maior) observado em amostras com elevada desordem estrutural também tem um caráter puramente extrínseco e deve estar associado à natureza semicondutora [95,96] e à presença de defeitos de carga (intencionais ou não) que atuam como portadores de carga [97] e/ou deficiências de oxigênio que são suscetíveis às condições de processamento [56,61,98].

4.3 Conclusões

Portanto, amostras policristalinas de LCMO foram obtidas para diferentes temperaturas de tratamento térmico usando a rota de precursores poliméricos, sendo mantido os demais parâmetros fixos. As fases foram confirmadas por DRX para todas as temperaturas. A partir dos dados de DRX foi possível observar o incremento do fator de correlação em função da temperatura de tratamento térmico através da análise de Williamson Hall. De forma complementar, a morfologia e distribuição dos tamanhos de partículas foram investigados por microscopia eletrônica de varredura, que forneceu resultados coerentes com análise WH. As partículas apresentaram dimensões consistente com poucos cristalitos.

Medidas de XPS mostraram que os estados de oxidação das amostras de LCMO não sofreram mudanças substanciais com o incremento da temperatura de calcinação e os sistemas são muito similares, exibindo essencialmente íons Co^{2+} e Mn^{4+} . Foram obtidas as curvas de magnetização FC e ZFC para todas as amostras que exibiram uma única transição magnética em $T_c \sim 235$ K consistente com sistemas com elevada ordem de longo alcance e uma forte interação FM de super-troca (Co^{2+} -O- Mn^{4+}). Todas as amostras exibiram um comportamento adequado com Lei de Curie-Weiss na região paramagnética, exibindo um valor positivo de $T_\theta \approx T_c$ mostrando que a interação FM é dominante. Também foram obtidos os momentos paramagnéticos efetivos (μ_{eff}). Os *loops* de histerese mostraram que o

ordenamento cresceu com a temperatura de síntese, evidenciado pelo crescimento da magnetização de saturação, que atingiu o valor de $5,89 \mu_B/\text{f.u}$ para amostras LCMO1000, valor muito próximo do teórico que é de $6,0 \mu_B/\text{f.u}$, e pela redução da coercividade. Esse crescimento da magnetização de saturação, tendo em vista a invariância dos estados de oxidação, ocorreu devido ao crescimento progressivo da ordem estrutural dos sistemas.

Os fônons se mostraram bastante sensíveis à evolução estrutural com temperatura de tratamento térmico. Os modos ativos em Raman mais intensos, associados a estiramentos dos octaedros tiveram um *blue shift* de ca. $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$. Com incremento da temperatura, os modos, tanto os ativos no Raman quanto no IR, tiveram uma redução nas larguras com o incremento da temperatura de tratamento térmico. Isso é um reflexo do maior parâmetro de correlação e incremento no tempo de vida dos fônons. A diferença de energia e a intensidade relativa dos modos S e AS cresceu com incremento da temperatura de tratamento térmico e com o maior ordenamento estrutural.

As medidas de FTIR permitiram observar as principais contribuições dos fônons para constante dielétrica e a evolução das propriedades dielétricas intrínsecas do LCMO. Um melhoramento das propriedades dielétricas foi observado com o incremento da temperatura de tratamento térmico. Houve uma considerável redução das perdas dielétricas juntamente com um forte incremento da constante dielétrica, que atingido um valor de $\epsilon \sim 16$ para a amostras mais ordenada de LCMO obtido a 1000°C . Esse resultado evidencia o caráter extrínseco do efeito CDC observado para o LCMO e mostra um bom acordo com resultados prévios reportados na literatura, cuja constante dielétrica observada foi de $\epsilon \sim 15$ para altas frequências 10^4 Hz em especial para o LCMO com elevado nível de ordenamento no sítio B.

5 Constante dielétrica intrínseca do magnetodielétrico La_2CoMnO_6

5.1 Introdução

No que diz respeito à constante dielétrica intrínseca do LCMO, existem algumas controvérsias na literatura baseadas em medidas elétricas acerca do valor de ε_s para o sistema relaxado, como também em relação à origem da constante dielétrica colossal (CDC). Medidas na região de rádio frequência indicavam que o efeito CDC no LCMO pode variar algumas ordens de grandeza a depender do ordenamento estrutural no sítio B. Além disso, o ordenamento estrutural deve impactar significativamente nas perdas dielétricas.

Nesse sentido, nesse capítulo detalharemos um pouco mais a respeito de como o estudo de fônons aplicando a espectroscopia no infravermelho foi aplicada para investigar a constante dielétrica intrínseca do LCMO em sua fase mais ordenada, o LCMO1000. A espectroscopia no infravermelho é a forma mais promissora de evitar controvérsias concernentes à natureza intrínseca e extrínseca da resposta dielétrica de isolantes (e/ou semicondutores de *gap* elevado), devido a concentrações muito baixas de defeitos de carga. A resposta dielétrica no infravermelho (10^{11} - 10^{14} Hz) é completamente determinada a partir dos fônons e da polarização eletrônica, isto é puramente de origem intrínseca. Portanto, essa técnica é muito útil para investigar o comportamento dielétrico do LCMO e discutir o efeito CDC.

A **Figura 5-1** ilustra a discrepância entre alguns resultados presentes na literatura: Em baixas temperaturas (100 K) e altas frequências (10^6 Hz) Yáñez-Vilar *et al.* [94] reportaram

uma constante dielétrica de ca. $\epsilon' \sim 15$ e $\epsilon' \sim 30$, para amostras ordenada e desordenada; enquanto que Barón-González *et al.* [71], para a mesma frequência e temperatura (10^6 Hz e 100 K), obtiveram valores estimados para permissividade dielétrica do bulk de $\epsilon' \sim 67$ e $\epsilon' \sim 28$ para o LCMO ordenado e desordenado, respectivamente.

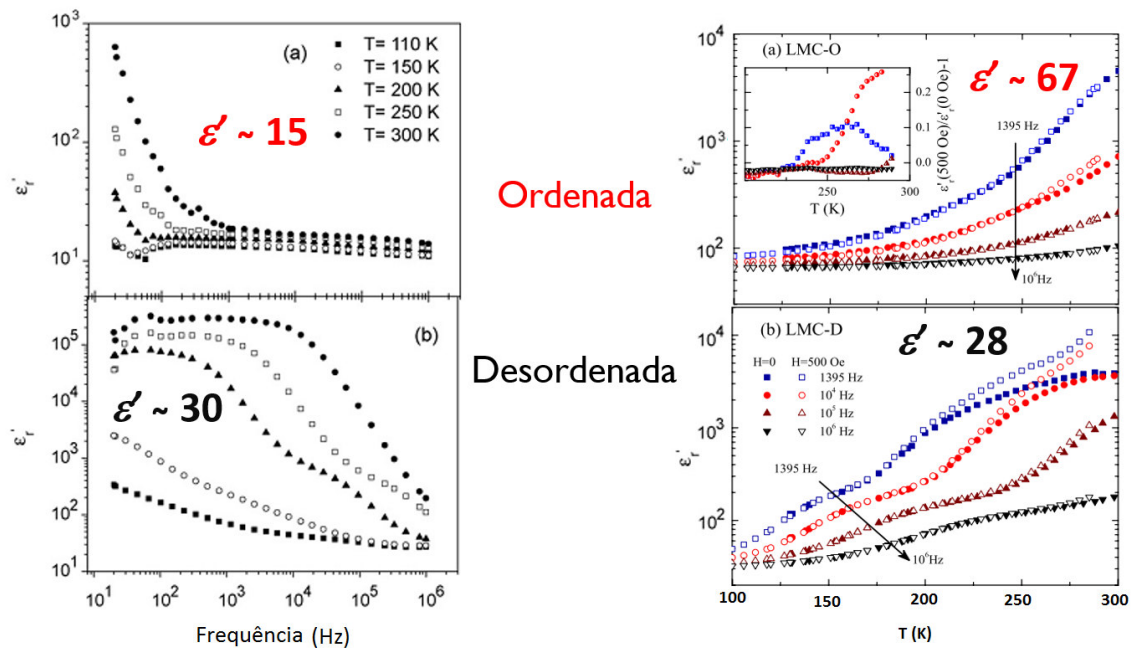


Figura 5-1 – (Esquerda) Dependência da constante dielétrica com a frequência para amostras ordenada (acima) e desordenada (abaixo) medida em diferentes temperaturas, extraída da ref. [94] Yáñez-Vilar *et al.*; (Direita) dependência da constante dielétrica com diferentes frequências em função da temperatura. Extraída da ref. [71] Barón-González *et al.*

Medidas de impedância realizadas por Lin e Chen [96] mostraram que, a constante dielétrica relaxa de $\sim 10^5$ em baixas frequências (~ 10 Hz), para valores da ordem de $\sim 10^2$ em altas frequências ($\sim 10^7$ Hz). A dispersão observada (*Debye-like relaxation*) é muito semelhante à observada no $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [99,100], em que defeitos extrínsecos originados de dopagens intencionais têm sido considerados como os responsáveis pela intrigante resposta dielétrica colossal [101]. Por outro lado, o valor relaxado em altas frequências é muito próximo do valor da constante dielétrica intrínseca do material puro [101]. Além disso, Lin e Chen [96]

atribuíram o comportamento tipo relaxor combinado com a constante dielétrica gigante (efeito CDC) ao ordenamento catiônico do Co^{2+} e do Mn^{4+} . Posteriormente, Venimadhav *et al.* [102] mediram uma constante dielétrica de ~ 10 em temperaturas abaixo de 20 K para nanopartículas com dimensões de 28 nm. Também concluíram, a partir dos desvios dos arcos de impedância, que características intrínsecas e extrínsecas contribuem para o efeito MD no LCMO. Tal efeito pode ter diferentes origens a depender da estrutura eletrônica, bem como do espectro de fônons do sistema.

Além disso, como esses materiais são centrossimétricos, a investigação dos fônons polares torna-se importante, uma vez que eles são mutuamente excludentes em relação aos modos Raman, por regra de seleção. Estes modos estão relacionados diretamente com as vibrações dos íons nos sítios atômicos B e B'. Perovskitas complexas de terras raras com estrutura monoclinica e ordenamento de carga 1:1 no sítio B e pertencente ao grupo espacial $P2_1/n$, também são promissoras para aplicação em ressonadores dielétricos e filtros em micro-ondas devido às baixas perdas dielétricas, que são melhoradas devido à menor anarmonicidade com otimização do ordenamento de carga, gerando um alto fator de qualidade e uma constante elétrica moderada [89,103]. Também, ao nosso conhecimento, os recentes estudos acerca do comportamento dos fônons em materiais como o LCMO e o LNMO envolveram apenas análises vibracionais dos modos ativos em Raman (não polares) [54,82]. Nesse sentido, foi investigado pela primeira vez o espectro de refletividade no infravermelho das amostras de LCMO sintetizadas pelo método de Pechini modificado. Os resultados obtidos permitem elucidar quais modos de vibração contribuem para a resposta dielétrica do material e discutir, por conseguinte, o papel da mesma no efeito CDC.

5.2 Resultados e Discussões

Medidas prévias de DRX e XPS mostraram que o LCMO é monoclinico com simetria pertencente ao grupo espacial $P2_1/n$ (#14 ou C_{2h}^5), e coerente com um ordenamento de carga dos íons com estados de oxidação Mn^{4+} e Co^{2+} . As medidas magnéticas da amostra LCMO1000 exibiram resultados adequados com sistema de elevada ordem catiônica de longo alcance, sendo atingida uma magnetização de saturação de $5,89 \mu_B/f.u.$, valor muito próximo do teórico que é de $6,0 \mu_B/f.u.$ Portanto, considerando a ocupação e simetria dos sítios de Wyckoff no LCMO segundo o grupo espacial $P2_1/n$ (#14 ou C_{2h}^5), e com duas fórmulas químicas por célula unitária ($Z = 2$), a teoria de grupos prevê, em termos das representações irreduzíveis do grupo fator C_{2h} , 24 modos ativos em Raman, ($12A_g \oplus 12B_g$), e 33 modos polares ativos no infravermelho, ($17A_u \oplus 16B_u$), conforme a **Tabela 5-1**.

Tabela 5-1– Modos normais de vibração no centro da zona de Brillouin (ponto Γ), do LCMO, de grupo espacial $P2_1/n$ (#14 ou C_{2h}^5), com $Z=2$.

Átomo	NOX	Posição de Wyckoff	Ocupação	Simetria do sítio atômico	Modos vibracionais (no ponto Γ)
La	3+	4e	1	C_1	$3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$
Co	2+	2c	1	C_i	$3A_u \oplus 3B_u$
Mn	4+	2d	1	C_i	$3A_u \oplus 3B_u$
O ₁	2-	4e	1	C_1	$3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$
O ₂	2-	4e	1	C_1	$3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$
O ₃	2-	4e	1	C_1	$3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$
$\Gamma_{IV} = 17A_u \oplus 16B_u$					
$\Gamma_{Raman} = 12A_g \oplus 12B_g$					
$\Gamma_{acústicos} = A_u \oplus 2B_u$					

É sabido, por outro lado, que em uma perovskita cúbica simples, de fórmula geral ABO_3 pertencente ao grupo espacial $Pm\bar{3}m$, são previstos apenas 3 modos ativos no infravermelho triplamente degenerados com simetria (F_{1u}), como mostra a **Figura 5-2**. O modo de maior

frequência é chamado modo *Axe* que é devido às vibrações dos oxigênios dos octaedros BO_6 enquanto que os dois modos de menor frequência são o modo *Slater* que envolve principalmente os íons B, e o modo tipo *Last*, que é principalmente devido à vibração dos íons A contra os octaedros de oxigênio.

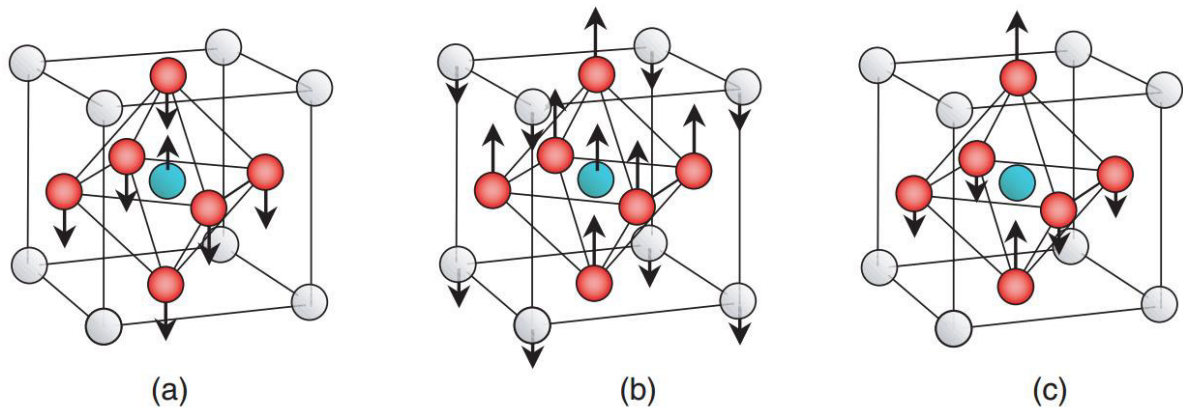


Figura 5-2 – Deslocamentos dos íons devidos as vibrações de fônons polares em uma estrutura perovskita simples. Modos tipo (a) Slater, (b) Last e (c) Axe. Apaptada da ref. [92]

Para uma estrutura perovskita dupla complexa de formula geral $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ devemos ter os três modos ativos no infravermelho correspondentes aos modos Slater, Last e Axe e um adicional devido as vibrações fora de fase dos íons B' e B'' , totalizando 4 modos ativos no infravermelho (4F_{1u}). Entretanto, como mencionado no capítulo anterior, para uma estrutura monoclinica, os átomos de Mn e Co ocupam sítios de Wyckoff distintos, porém, de mesma simetria C_i e não participam dos modos Raman, contribuindo unicamente para os modos ativos no infravermelho. Desse modo, a resposta dos fônons polares ativos medida no infravermelho nos fornece informações adicionais a respeito de como a ordem catiônica no sítio B afeta as propriedades dielétricas intrínsecas.

A **Figura 5-3** mostra o espectro de refletividade do LCMO1000 juntamente com o melhor ajuste obtido na região $80 - 3000 \text{ cm}^{-1}$. O espectro de refletividade do LCMO1000

apresenta um grupo de 4 bandas que lembra o espectro de uma perovskita dupla cúbica, porém, a distorção monoclinica permite resolver essas bandas alargadas em 13 osciladores. Os parâmetros iniciais para o ajuste da refletividade, segundo o modelo semi-quântico de quatro parâmetros proposto por Gervais e Piriou [87], foram obtidos a partir da análise de Kramers–Kronig do espectro experimental. A constante dielétrica complexa, $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$, foi calculada a partir do ajuste do espectro de refletividade. As funções ε' , ε'' e $\text{Im}(1/\varepsilon)$ foram obtidas a partir do ajuste e são exibidas na **Figura 5-4**. Lembrando que as partes imaginárias, ε'' e $\text{Im}(1/\varepsilon)$, fornecem, respectivamente, os valores das frequências e os amortecimentos dos ramos TO e LO.

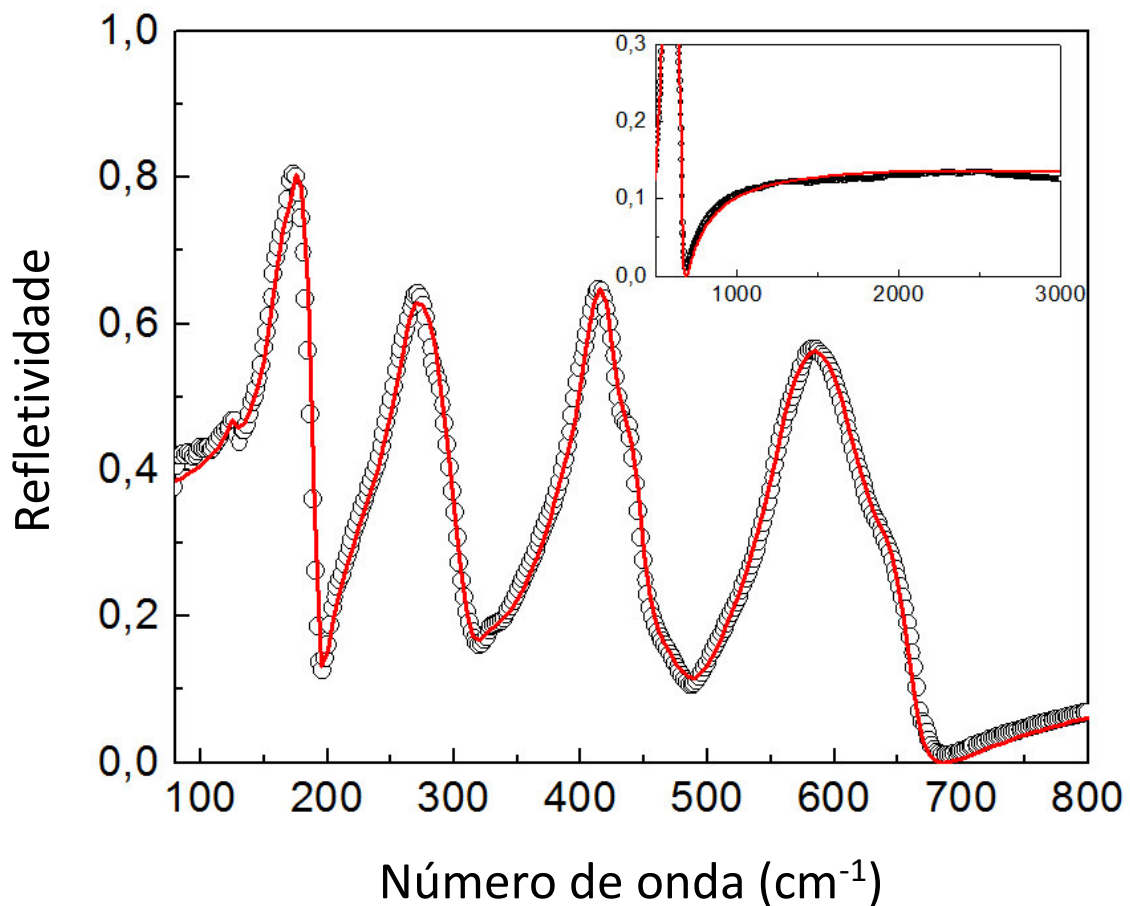


Figura 5-3 - Espectro de refletividade no infravermelho do LCMO cerâmico à temperatura ambiente. Os círculos pretos representam os dados experimentais e a curva vermelha representa a refletividade calculada. O *inset* destaca o espectro do material no infravermelho médio.

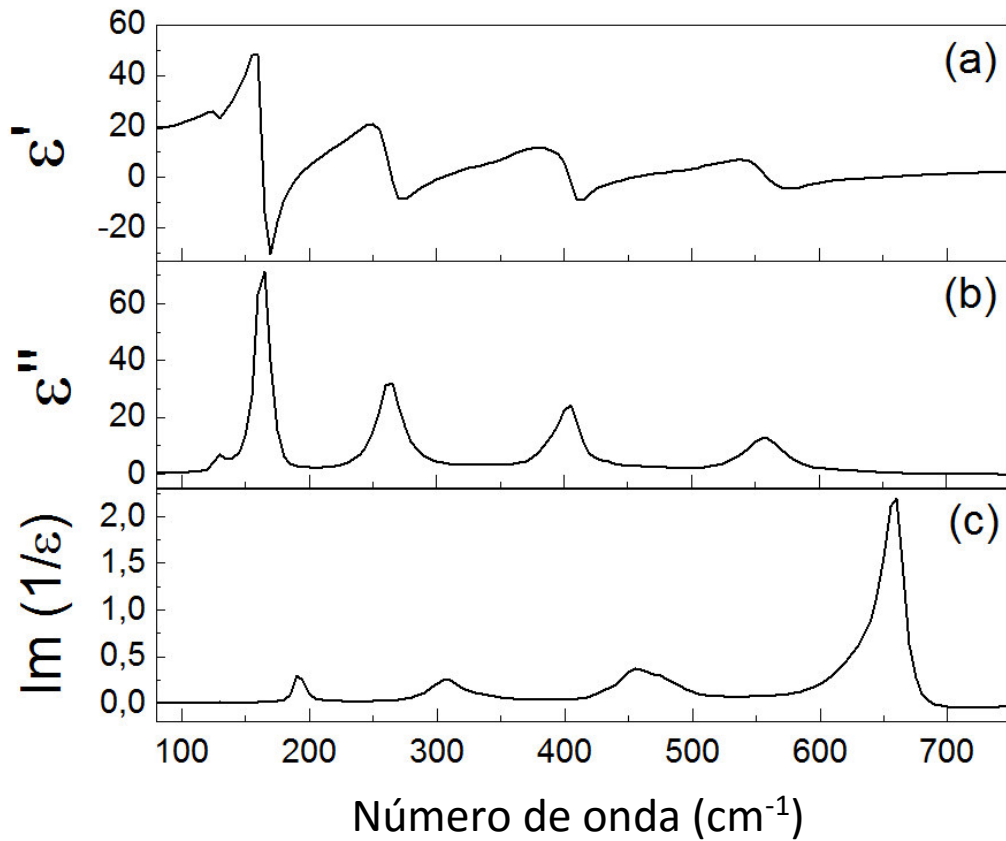


Figura 5-4 – (a) Parte real, (b) parte imaginária da função dielétrica do LCMO cerâmico na região do infravermelho distante. (c) Parte imaginária do inverso da constante dielétrica.

A **Tabela 5-2** apresenta o conjunto completo de parâmetros para o LCMO1000 obtidos do ajuste. São apresentados as frequências e os amortecimentos dos fônons, bem como as forças dos osciladores ($\Delta\epsilon_j$) e as perdas dielétricas ($Q_u = \epsilon'/\epsilon'' = \tan^{-1} \delta$). A força do oscilador pode ser descrita em termos dos parâmetros óticos (frequências dos ramos TO e LO e da constante dielétrica em altas frequências), sendo $\Delta\epsilon_{j,TO} = \frac{\epsilon_\infty}{\omega_{j,TO}^2} \times \frac{\prod_k(\omega_{k,LO}^2 - \omega_{j,TO}^2)}{\prod_{k \neq j}(\omega_{k,TO}^2 - \omega_{j,LO}^2)}$. Também pode ser conveniente definir a força do oscilador como $S_j = \Delta\epsilon_j \cdot \omega_{TO,j}^2$, ou seja,

$$S_j = \epsilon_\infty \times \frac{\prod_k(\omega_{k,LO}^2 - \omega_{j,TO}^2)}{\prod_{k \neq j}(\omega_{k,TO}^2 - \omega_{j,LO}^2)}, \quad (27)$$

uma grandeza que contribui para distinção entre os diferentes tipos de modos na rede e está relacionada à carga efetiva do modo (*Born effective charge*), ou seja, à mudança na polarização devido aos deslocamentos dos íons, também referida como dinâmica de carga (*dynamical charge*). Desse modo, o termo $\Delta\epsilon_j$ pode ser denominado força dielétrica, uma vez que representa a contribuição de cada fônon para a constante dielétrica intrínseca.

Tabela 5-2– Parâmetros de dispersão do melhor ajuste numérico do espectro de FTIR obtido para a mostra de LCMO tratada 1000 °C.

Modos	$\omega_{j,TO}$ (cm^{-1})	$\Upsilon_{j,TO}$ (cm^{-1})	$\omega_{j,LO}$ (cm^{-1})	$\Upsilon_{j,LO}$ (cm^{-1})	$\Delta\epsilon_j$	$10^8 \tan \delta_j / \omega$
1	127,6	8	128,4	9	0,30	932
2	163,4	12	172,6	18	5,03	14500
3	173,0	12	191,7	9	0,14	368
4	262,9	23	283,9	34	2,87	6015
5	284,4	35	307,2	30	0,04	99
6	329,0	30	331,0	31	0,05	87
7	385,6	29	386,5	33	0,08	92
8	406,4	21	427,5	24	1,13	897
9	433,8	27	449,9	28	0,16	144
10	470,2	66	482,4	45	0,17	317
11	558,2	39	598,7	57	0,94	746
12	599,0	59	621,4	55	$< 10^{-2}$	1
13	634,0	66	660,2	19	0,05	54
$\epsilon_\infty = 4,9$		$\Sigma \Delta\epsilon_j = 10,94$			$\Sigma \tan \delta_j / \omega = 24252 \times 10^{-8}$	
$\epsilon_s = \epsilon_\infty + \Sigma \Delta\epsilon_j = 15,84$					$Q_u \times f = 124 \text{ THz}$	

A assinatura dos modos pode ser realizada considerando a frequência de plasma e as contribuições dielétricas dos fônons de acordo com Hlinka et al [92]. A frequência de plasma Ω_j do j-ésimo modo, está relacionada à força do oscilador ($\Omega_j^2 = S_j$), onde $S_j = \Delta\epsilon_j \cdot \omega_{TOj}^2$. Portanto, é observado que o modo com frequência de plasma mais alta, $\Omega_j = \sqrt{\Delta\epsilon_j \cdot \omega_{TOj}^2}$, é assinado essencialmente como modo *Slater*. Para perovskitas simples ($Pm\bar{3}m$), com poucas

exceções a exemplo do PbTiO_3 , o modo tipo *Slater* é o modo de mais baixa frequência. Entretanto, a classificação dos modos muda para perovskitas complexas ordenadas do tipo $A(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$ ($Fm\bar{3}m$). É esperado uma função dielétrica com 4 bandas, sendo três deles correspondem aos modos mencionados acima (Last-Slater-Axe), e um modo adicional associado às vibrações fora de fase dos íons B' e B'' . Para essa nova configuração, é observado que os modos de frequências mais baixas são do tipo *Last*, com menor frequência de plasma, seguido pelo modo *Slater* com maior contribuição, estiramentos B' - B'' e modos do tipo *Axe* observados em mais altas frequências.

Para o presente sistema, um policristal de LCMO, cuja estrutura cristalina é monoclinica e de menor simetria ($P2_1/n$), são previstos 33 modos ativos no IR distribuídos em quatro regiões. Logo, é conveniente avaliar a frequência de plasma dos modos por região, $\Omega_{banda} = (\sum_j \Omega_j^2)^{1/2}$. Assim, observa-se que os modos com número de onda abaixo de 130 cm^{-1} são do tipo *Last* (vibrações de $\text{La}-[\text{Mn,Co}]\text{O}_6$). Os modos observados entre 150 e 300 cm^{-1} possuem altas frequências de plasma, coerente com uma forte mudança na polarização devido aos deslocamentos dos íons, sendo associados ao modo tipo *Slater* (vibrações de $(\text{Co,Mn}) - \text{O}$). Descontando a contribuição da polarização eletrônica para a constante dielétrica, esses modos contribuem com 46% da constante dielétrica estática, sendo que o modo #2 tem a maior força de oscilação, com $\Delta\epsilon_2 = 5,03$; i. e., essas vibrações atômicas geram o maior momento dipolar do espectro de fônons do LCMO. O segundo modo mais forte, modo #4, contribui com 26% de constante dielétrica. Esses modos juntos contribuem com cerca de 70% para a constante dielétrica estática. Portanto, as vibrações de baixa frequência geram o maior momento de dipolo do espectro de fônons polares do LCMO. Na região intermediária do espectro, i.e. para número de onda entre 300 cm^{-1} e 500 cm^{-1} , esses modos são associados

às vibrações fora de fase dos íons de Co e Mn³⁷. Ao último grupo, com modos de frequências $\omega > 500 \text{ cm}^{-1}$, associam-se às elongações dos octaedros, ou seja, estiramentos dos octaedros (Mn/Co)O₆. Essa região apresenta a menor contribuição para a constante dielétrica, cerca de 9%, e proveniente em grande parte do modo #11. A contribuição dos fônons para a constante dielétrica diminui sistematicamente com o incremento do número de onda. A **Figura 5-5** mostra a representação dos autovetores dos modos ativos no infravermelho, que possuem maior força de oscilador (modos #2, #4, #8 e #11). Considerando que medidas de infravermelho despolarizadas foram realizadas no LCMO, não é possível discernir os modos A_u e B_u, então um par de modos calculados prováveis é apresentado, na **Figura 5-5**, para cada um dos modos #2, #4, #8 e #11. Os cálculos de dinâmica de rede foram realizados com base na resolução da matriz FG de Wilson utilizando o software Vibratz [52,53]. As frequências dos modos calculados estão exibidas na **Tabela 5-3**.

Tabela 5-3- Modos ativos no infravermelho calculados com base no método da matriz FG de Wilson.

<i>Modos ativos no infravermelho</i>				
Calc. (cm ⁻¹)	Simetria	Calc. (cm ⁻¹)	Simetria	Obs. $\omega_{j,TO}$ (cm ⁻¹)
632,0	A _u	643,7	B _u	634,0
608,3	A _u	642,6	B _u	599,0
582,4	A _u	560,6	B _u	558,2
518,2	A _u	547,0	B _u	470,2
488,4	A _u	450,2	B _u	433,8
451,1	A _u	433,4	B _u	406,4
291,3	A _u	275,5	B _u	385,6
257,1	A _u	257,0	B _u	284,4
210,0	A _u	222,4	B _u	262,9
171,1	A _u	168,4	B _u	173,0
149,0	A _u	157,9	B _u	163,4
134,0	A _u	140,3	B _u	127,6
125,7	A _u	116,9	B _u	
107,3	A _u	102,3	B _u	
96,5	A _u	75,8	B _u	
67,6	A _u	55,4	B _u	
61,4	A _u			

Para determinar o conjunto de constantes de força que descreve melhor a estrutura e os fônons do LCMO, os seus valores iniciais foram obtidos partir dos dados reportados por Iliev *et al* [104], sendo otimizados aplicando cálculos de mínimos quadrados, considerando as frequências dos modos Raman [80,105], a fim de modelar a frequência dos fônons observados com discrepância menor que 5%. O conjunto final de constantes de força é dado na **Tabela 5-4**.

Tabela 5-4 - Constantes de força otimizadas na modelagem da dinâmica de rede no LCMO à temperatura ambiente.

Referência da constante de força	Ligação química considerada	Distância (Å)	Valor da constante de força (N/cm)
K1	La - O (3)	2,4186	2,151
K2	La - O (2)	2,4608	2,518
K3	La - O (1)	2,4959	1,632
K4	Co - O (3)	2,0311	0,419
K5	Co - O (2)	2,0144	0,633
K6	Co - O (1)	2,0707	0,167
K7	Mn - O (3)	1,9350	0,548
K8	Mn - O (2)	1,9334	0,231
K9	Mn - O (1)	1,8836	0,404
F1	O(1) - O(2)	2,8142	0,167
F2		2,9617	0,614
F3	O(1) - O(3)	2,8782	0,024
F4		2,9227	0,329
F5	O(2) - O(3)	2,8421	0,547
F6		2,8790	0,323
F7	O(1) - O(2)	2,6927	0,330
F8		2,7058	0,597
F9	O(1) - O(3)	2,6841	0,249
F10		2,7167	0,343
F11	O(2) - O(3)	2,7304	0,395
F12		2,7403	0,402

Tabela 5-5 – Atribuições dos modos ativos no Raman com base na análise da matriz FG de Wilson.

<i>Modos ativos no Raman</i>					
Calc. (cm ⁻¹)	Obs.* (cm ⁻¹)	Simetria	Calc. (cm ⁻¹)	Obs.* (cm ⁻¹)	Simetria
650,2	645,0	A _g	636,9	640,0	B _g
633,2		A _g	610,7		B _g
596,6		A _g	548,1	549,0	B _g
493,1	498,0	A _g	537,8		B _g
425,0	422,0	A _g	485,7	483,0	B _g
387,9	387,0	A _g	404,5	408,0	B _g
328,3		A _g	368,3		B _g
267,7	260,0	A _g	207,3		B _g
209,2		A _g	176,0	170,0	B _g
84,5		A _g	84,9	99,0	B _g
31,7		A _g	23,7		B _g
16,4		A _g	17,7		B _g

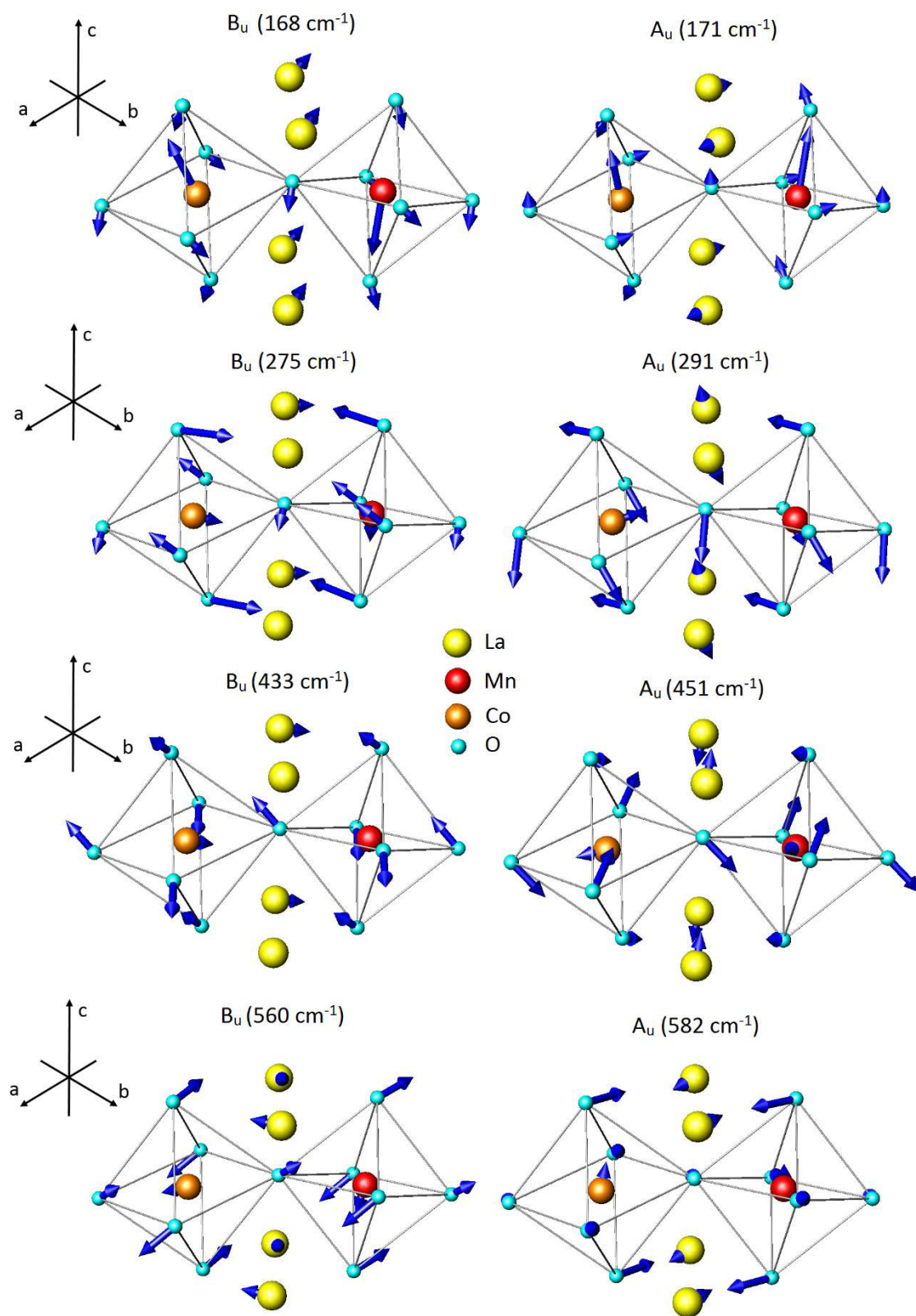


Figura 5-5 – Representação dos modos ativos no infravermelho com maiores forças dielétrica do oscilador, $\Delta\epsilon$ (modos #2, #4, #8 e #11). As esferas amarelas, laranjas, vermelhas e azuis representam, nessa ordem, os átomos de lantânio, cobalto, manganês e oxigênio.

A **Figura 5-5** mostra que os modos de baixa frequência são coerentes com dinâmica dos modos tipo *Slater* onde deslocamentos dos íons de Mn e Co são relativamente grandes. Os deslocamentos desses íons em direções opostas ao movimento dos oxigênios geram grandes momentos de dipolo que, em geral, são responsáveis pelas elevadas forças de oscilador. A força dielétrica elevada $\Delta\epsilon$ do modo #2 revela a importância do ordenamento de carga dos íons no sítio B para a constante dielétrica. Como visto no capítulo anterior, com crescimento do ordenamento de carga no sítio B, a força dielétrica $\Delta\epsilon$ desse modo se elevou sistematicamente, sendo uma das principais impulsionadoras no crescimento da constante dielétrica intrínseca de ϵ_s 8 para 16. Além disso, valores distintos para a constante dielétrica foram reportados como dependentes do nível de ordenamento desses íons no sistema relaxado [71,94]. Os modos de alta frequência são dominados por movimentos complexos dos oxigênios, pois eles ocupam sítios de Wyckoff de baixa simetria (C_1) e não têm restrições quanto as direções de movimento. Nesse caso, o momento de dipolo resultante é pequeno e, por conseguinte, também o valor de $\Delta\epsilon$.

A maioria dos modos possui $\Delta\epsilon$ relativamente pequeno e também uma menor contribuição para a perda dielétrica, $\tan \delta_j$, uma vez que

$$\tan \delta_j = \omega \frac{\Delta\epsilon_j \gamma_{j,TO} / \omega_{j,TO}^2}{\epsilon_\infty + \sum_j \Delta\epsilon_j} \quad (28)$$

Os valores calculados para as perdas dielétricas de cada modo foram obtidos usando a Eq. (28) e são mostrados juntamente com os parâmetros de dispersão ótica na **Tabela 5-2**. A partir do cálculo dessas perdas, estima-se que o fator de qualidade, Q_u , na região de micro-ondas (em 10 GHz ou $0,3333 \text{ cm}^{-1}$), é da ordem de

$$Q_u \times f = \epsilon' / \epsilon'' \times f = \tan^{-1} \delta \times f \sim 124 \text{ THz} \quad (29)$$

no LCMO. Esse resultado mostra que o material tem um fator de qualidade elevado e adequado para aplicação em dispositivos de micro-ondas. A parte real da constante dielétrica, ε' , na região de micro-ondas pode ser considerada independente da frequência e é dada por

$$\varepsilon'(0) = \varepsilon_{\infty} + \sum \Delta\varepsilon_j \quad (30)$$

uma vez que $\omega_{j,LO} \gg \omega$. Para o bulk do LCMO, foi obtida uma constante dielétrica intrínseca de $\varepsilon'_{intr} \sim 16$. Esse valor é muito próximo ao obtido por Yáñez-Vilar *et al.* [94], de $\varepsilon'_{intr} \sim 15$, em radiofrequência ($> 10^4$ Hz) e baixas temperaturas (100 K) para o LCMO ordenado, e por outros autores, que obtiveram ε' em torno de 10 em altas frequências [96] e baixas temperaturas [102]. Portanto, esses resultados mostram que o efeito CDC é puramente extrínseco [101] e que a contribuição fônica e eletrônica (ε'_{intr}) responde completamente pelo valor da constante dielétrica RF relaxada. O efeito CDC em outros compostos, como por exemplo no $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO), tem sido associado à natureza semicondutora e à presença de defeitos de carga (intencionais ou não) que atuam como portadores de carga [97,106]. De maneira análoga, o LCMO exibe um caráter semicondutor [95,96], com ordenamento de carga e deficiência de oxigênio dependente das condições de processamento [56,61,98].

5.3 Conclusões

Portanto, foi obtido pela primeira vez o espectro de refletividade do $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ cerâmico, produzido pelo método Pechini modificado. Medidas de XRD e XPS mostram que a amostra cristalizou-se em uma fase ordenada ($\text{Mn}^{4+}/\text{Co}^{2+}$) de uma perovskita dupla, no grupo espacial $\text{P2}_1/\text{n}$. Dos 33 modos polares previstos pela teoria de grupos para essa estrutura, 13 foram resolvidos. O ajuste do espectro de refletividade foi realizado pelo modelo semi-quântico de quatro parâmetros. Os parâmetros de dispersão dos modos polares foram

obtidos, e revelaram que os modos de baixa frequência (na região de $100 - 180 \text{ cm}^{-1}$) respondem por cerca de 50% da constante dielétrica. Esses modos estão diretamente ligados a maiores deslocamentos dos íons nos sítios B. O pequeno valor de $\Delta\varepsilon$ para a maioria dos osciladores mostra que os modos são pouco acoplados, o que leva a baixas perdas dielétricas.

Ficou claro que a amostra de LCMO com elevado nível de ordem estrutural apresenta uma constante dielétrica intrínseca de $\varepsilon'_{intr} \sim 16$, e um Q_u de qualidade coerente com baixas perdas, $Q_u \times f \text{ (GHz)} \sim 124 \text{ THz}$, extrapolado para a região de micro-ondas, em 10 GHz. O valor da constante dielétrica intrínseca casa perfeitamente com os valores obtidos da constante dielétrica relaxada em RF, demonstrando que o efeito CDC do LCMO tem origem extrínseca.

6 *Acoplamento spin-fônon na perovskita* *Gd(Co_{0.5}Mn_{0.5})O₃*

6.1 *Introdução*

Perovskitas manganitas baseadas em terras raras apresentam uma rica interação entre as propriedades elétricas e magnéticas que tem sido demonstrado em uma gama de fenômenos observados em cerâmicos, na forma de pós e filmes finos. Por exemplo, podemos citar a magnetorresistência gigante observada em perovskitas baseadas em LaMnO₃ [107], a ocorrência de comportamento multiferróico [108,109] e a descoberta de um forte acoplamento magnetoelétrico na perovskita La(Ni_{1/2}Mn_{1/2})O₃ ordenada (usualmente escrita como La₂NiMnO₆, adiante LNMO [8]. A exploração de substituintes químicos no sítio B tem concentrado muitos esforços sobre as perovskitas do tipo REMnO₃ (RE = terra rara), uma vez que a escolha do íons magnéticos, o raio iônico de RE e os cátions B substituintes, dirigem o magnetismo, a ferroeletricidade, e seus acoplamentos [15,110–116].

As propriedades ferróicas e multiferróicas dependem dos arranjos estruturais da célula unitária (dimensões dos cátions, ângulos e distâncias), portanto, investigações do acoplamento spin-fônon em manganitas são de grande interesse e representam uma ferramenta conveniente para o estudo de sistemas em que a ferroeletricidade é induzida magneticamente [117]. De fato, existe uma vasta literatura sobre a investigação do acoplamento spin-fônon em materiais magnetoelétricos usando espectroscopia Raman e no infravermelho compreendendo tanto perovskitas simples quanto duplas [111,116,118–120]. A preparação das amostras, incluindo a exploração de tensões induzidas em filmes epitaxiais, impacta as propriedades multiferróicas e gera diferenças interessantes entre espécimes

preparados seguindo rotas diferentes, porém, com composições químicas idênticas. Um exemplo paradigmático é o da manganita ordenada com substituição de Co, $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ (LCMO), que mostra que mostra o acoplamento spin-fônon no filme fino, enquanto os fônons permaneceram insensíveis para o ordenamento magnético na amostra cerâmica [121]. A explicação conclusiva para estas diferenças particulares permanece não revelada e estimula a investigação de toda a família, incluindo sistemas ordenados (convencionalmente do tipo $\text{RE}_2\text{CoMnO}_6$) e desordenados (convencionados como $\text{RECo}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$). Nesse trabalho, foi investigado o acoplamento spin-fônon na perovskita $\text{Gd}(\text{Co}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_3$ (GCMO) usando a espectroscopia Raman em função da temperatura, que tem sido uma ferramenta importante para investigar ordem, transições magnéticas e acoplamentos spin-fônon em perovskitas [77,105,116,119,122–124].

6.2 Resultados e Discussões

Na **Figura 6-1** é mostrado o padrão de difração de raios X obtido para a amostra de GCMO. As reflexões foram indexadas de acordo com uma estrutura ortorrômbica, pertencente ao grupo espacial *Pnma*. Os parâmetros obtidos do refinamento estão em excelente acordo com aqueles obtidos previamente para amostra sintetizada por reação do estado sólido [125] e com parâmetros calculados teoricamente pelo programa SPuDS [126]. Os parâmetros estruturais obtidos da análise do refinamento da DRXP estão resumidos nas tabelas: **Tabela 6-1** à **Tabela 6-3**. Vestígios de Gd_2O_3 (<0,5%) foram detectados como uma fase secundária. Óxidos do tipo RE_2O_3 são rotineiramente observados em perovskitas baseadas em terras raras [116,118].

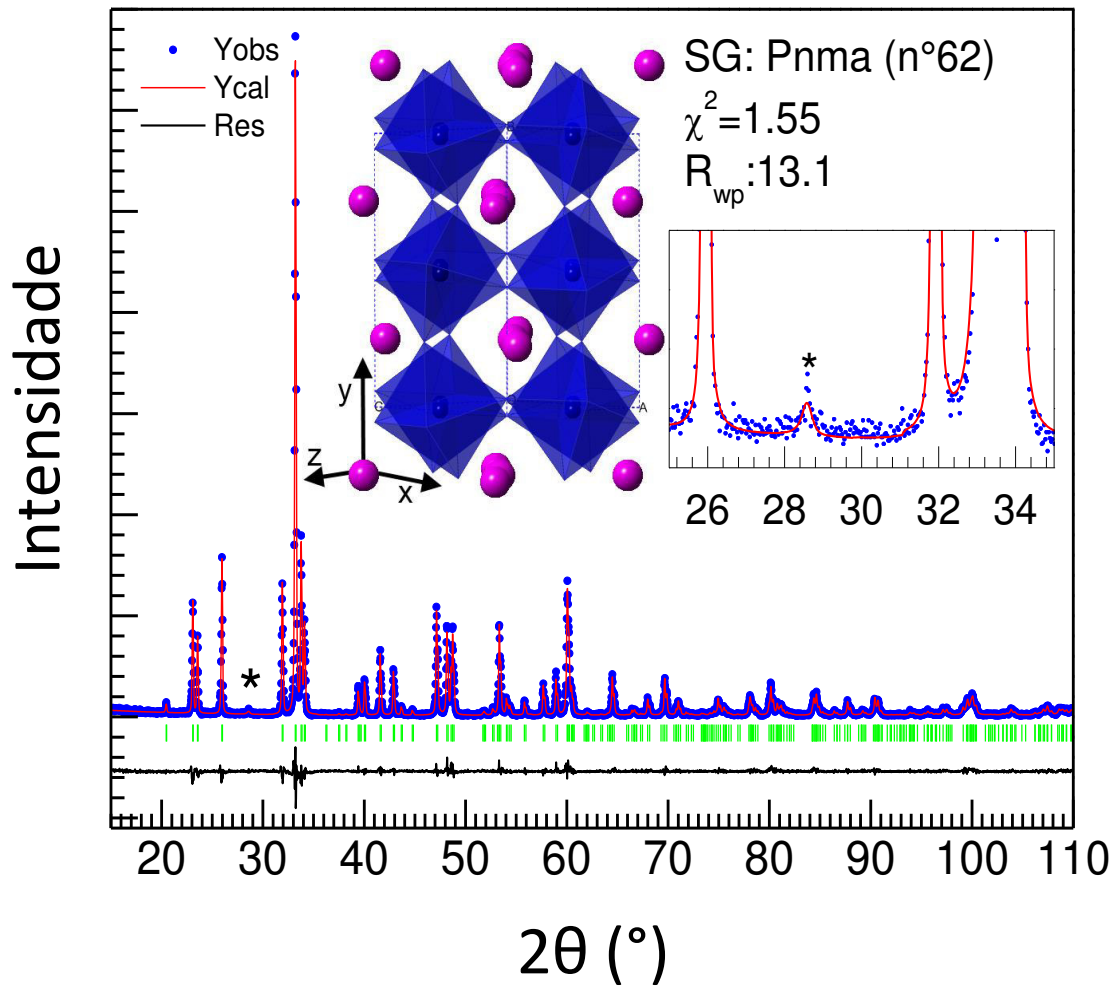


Figura 6-1 – Padrão de difração de raios X do GCMO sintetizado a 1100 °C/16 h. A linha vermelha representa o ajuste usando o método Rietveld e a linha preta é o resíduo entre padrão experimental e o calculado. O *inset* na parte superior direita mostra uma visão detalhada dos picos. O asterisco mostra o pico mais intenso associado a fase secundária de Gd₂O₃.

Tabela 6-1 - Coleção de dados e detalhes do refinamento da amostra GCMO.

Propriedades Cristalográficas e Refinamento	Dados
Grupo espacial; Z	Pnma (no. 62); 2
Parâmetros de Rede, Å	a = 5,60503(5), b = 7,55299(8) , c = 5,30460(5)
Temperatura, K	298(1)
Densidade (calculada), g/cm ³	7,7563
Volume de Célula (calculada), Å ³	224,569(4)
λ , Å	1,540560 (Cu _{Kα})
Perfil de Função	Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt * Axial divergence asymmetry
Parâmetros <i>Caglioti</i> (U, V, W)	0,0066, -0,018, 0,011
χ^2 ; R _p ; R _{wp} ; R _{exp}	1,55; 9,53; 13,1; 10.5
Código do arquivo cif da coleção ICSD usado no procedimento de refinamento	023562

Tabela 6-2 - Coordenadas atômicas obtidas do refinamento da estrutura ortorrômbica da amostra de GCMO.

Íon	Sítio	Simetria	Coordenadas		
			x	y	z
Gd	4c	C _s ^{xz}	0,06629(19)	1/4	-0,0158(3)
(Co, Mn)	4b	C _i	0	0	1/2
O1	4c	C _s ^{xz}	0,4697(19)	1/4	0,098(2)
O'2	8b	C ₁	0,3023(16)	0,0474(11)	-0,3027(15)

Tabela 6-3 – Distâncias das ligações calculadas para os sítios A e B do GCMO.

Ligação	Distância da ligação, Å	Ligação	Distância da ligação, Å
Gd1--O1	2,281(11)	Co1/Mn1--O1	1,966(3)
Gd1--O1	2,340(11)		
Gd1--O2 (×2)	2,336(9)	Co1/Mn1--O2	1,983(8)
Gd1--O2 (×2)	2,620(9)		
Gd1--O2 (×2)	2,531(8)		
Gd1--O1 (×2)	3,135(11)	Co1/Mn1--O2	2,023(9)
Gd1--O1 (×2)	3,3980(11)		
Gd1--O2 (×2)	3,488(8)		

As medidas magnéticas foram executadas usando um magnetômetro do tipo SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) na faixa de temperatura entre 10 e 300 K. As curvas típicas FC e ZFC são mostrada na **Figura 6-2**.

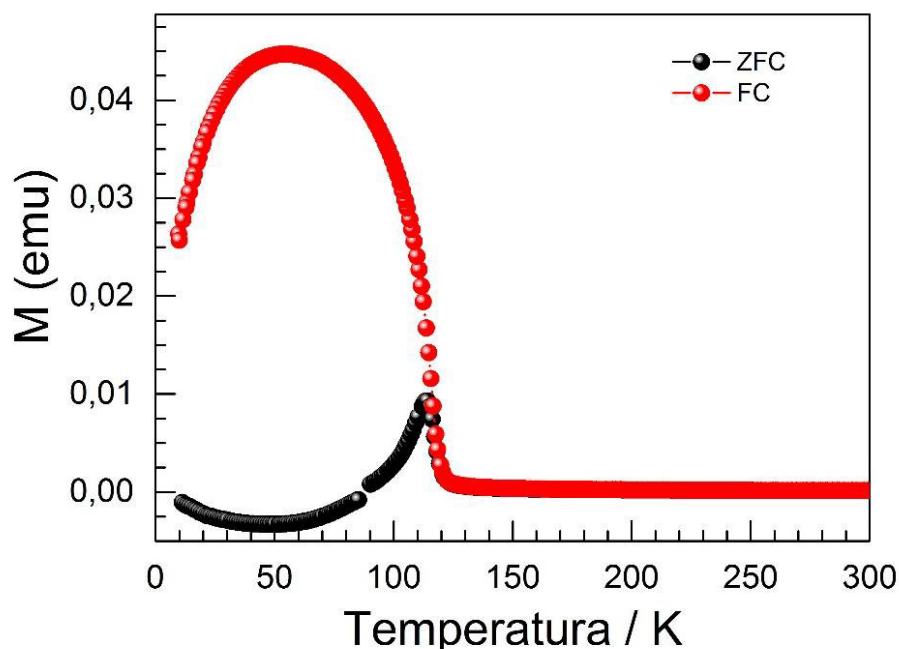


Figura 6-2 – Curvas de magnetização FC (vermelho) e ZFC (preto) medidas a 100 Oe.

A curva ZFC exibe um comportamento observado em diversos compostos baseados em cobalto, com um pico próximo à temperatura crítica $T_c \sim 117$ K. Para compostos baseados em níquel é comum observar um platô que colapsa em T_c [127]. Compostos baseados em cobalto usualmente têm sua curva de magnetização FC incrementada (ou tendendo para uma constante) quando decresce a temperatura, fato que foi observado no LCMO e não foi observado para o GCMO que exibe um decréscimo na magnetização FC para temperaturas abaixo de 50 K. A mesma transição antiferromagnética foi mencionada por Wang *et al* [125] e também observada por outros autores [128]. Outro fato interessante que vale ser salientado, é o decréscimo pronunciado na magnetização ZFC em baixas temperaturas, assumindo um valor negativo. Essa dependência térmica original tem sido atribuída à

interação de troca antiferromagnética que se estabelece entre as subredes do Gd e a subrede dos metais de transição (Co e Mn), devido a três principais fatores: (i) grande momento magnético do cátion terra rara; (ii) os momentos dos terras raras são praticamente não correlacionados; (iii) uma interação de troca negativa entre as redes RE e |Co+Mn|. A contribuição dos terras raras cresce com a redução da temperatura devido ao aumento da coerência entre os seus momentos magnéticos.

A **Figura 6-3** mostra a curva de histerese medida a 10 K para do GCMO. O campo magnético aplicado de 10 KOe não foi suficiente para saturar a magnetização. Entretanto, curva de histerese indica claramente que o antiferromagnetismo é realmente dominante em baixas temperaturas como sugere a transição observada em ~50 K. Além disso, não se observa uma magnetização remanente e nem coercividade significativa.

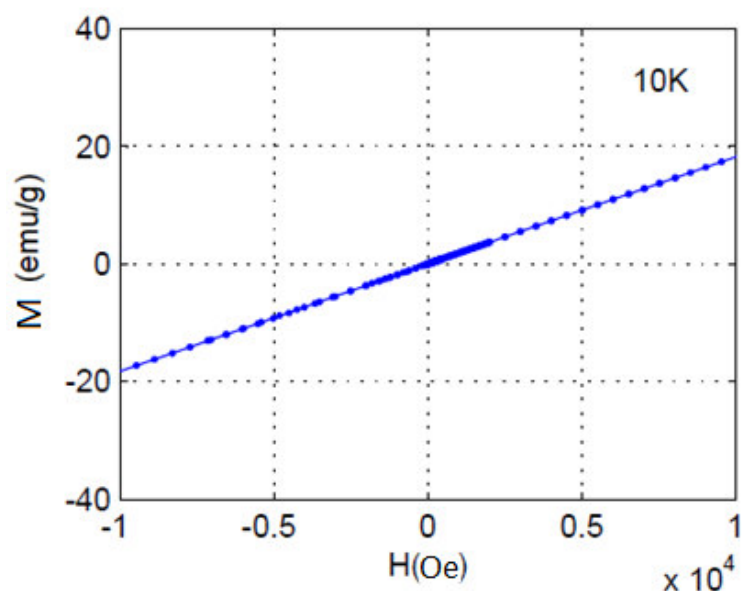


Figura 6-3 – Curva de histerese medida a 10 K para o GCMO.

A **Figura 6-4** mostra o espectro Raman a temperatura ambiente correspondente a amostra GCMO. De acordo com a ocupação dos sítios de wyckoff, a teoria de grupos prevê 24 fônons Raman ativos para o GCMO, cuja distribuição em termos das representações irreduzíveis para o grupo fator mmm é $7A_g \oplus 5B_{1g} \oplus 7B_{2g} \oplus 5B_{3g}$ [52]. Foram observados 10 modos à temperatura ambiente. O número de modos observados, menor do que o previsto, não é surpresa uma vez que o $GdMnO_3$ e $GdCoO_3$ mostram um espectro Raman de baixa intensidade, até mesmo em baixas temperaturas [117,129].

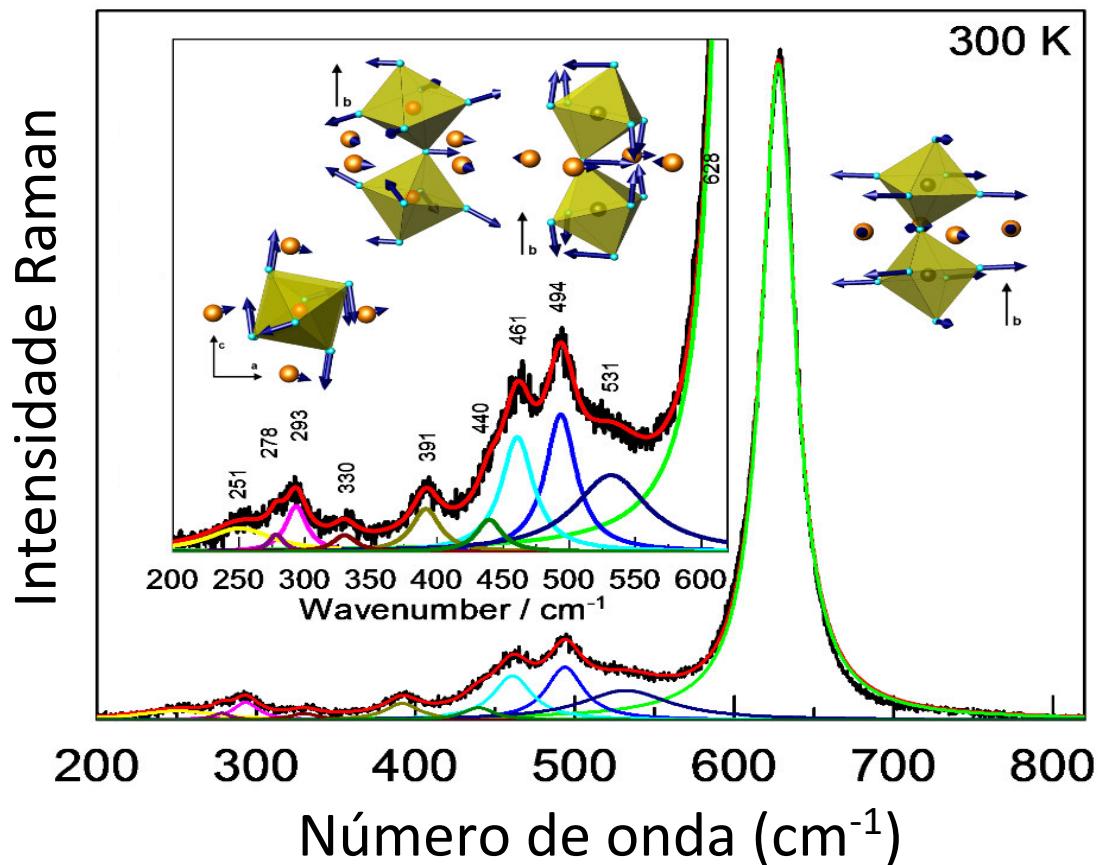


Figura 6-4 - Espectro Raman do GCMO a temperatura ambiente. O *inset* mostra de forma magnificada a região do espectro de baixa frequência. Os deslocamentos atômicos dos principais modos observados são previstos: 626 cm^{-1} , 494 cm^{-1} , 391 cm^{-1} e 293 cm^{-1} .

Os fônons observados foram classificados baseado no método da matriz FG de Wilson [52,53,130]. Os modos podem ser divididos em regiões de baixo número de onda,

abaixo de 450 cm^{-1} , e altos números de onda, acima de 450 cm^{-1} . Na região de baixo número de onda as vibrações são usualmente não puras, compreendendo combinações de vibrações (estiramentos, torções, rotações, etc.) com grande deslocamento dos íons de Gd. Para a região de altos números de onda, as vibrações são quase puras. O fônon muito intenso observado em 628 cm^{-1} corresponde ao estiramento simétrico dos octaedros $(\text{Mn,Co})\text{O}_6$, porém é principalmente devido aos oxigênios equatoriais (íons O2). Esse resultado está em excelente acordo com trabalhos prévios realizados por Iliev *et al* [131]. O modo em 461 cm^{-1} é devido às torções dos octaedros $(\text{Mn,Co})\text{O}_6$. Além disso, o giro dos octaedros $(\text{Mn,Co})\text{O}_6$ ao longo do eixo y e outros modos de torção foram observados em 293 e 494 cm^{-1} , respectivamente. Esses modos são ilustrados na **Figura 6-4**. Além desses modos, outros modos mais fracos foram observados em 251 , 278 , 330 , 391 , 440 e 531 cm^{-1} . A classificação completa desses modos está listada na **Tabela 6-4**. A classificação dos modos está de acordo com aqueles propostos para outras perovskitas baseadas em Mn com simetria $Pnma$ [131,132] e com resultados prévios para o GCMO [133]. Cálculos de dinâmica de rede foram realizados por meio da resolução da matriz FG de Wilson utilizando o software Vibratz [52,53]. A descrição detalhada dos cálculos de fônons usados na modelagem e as ilustrações de todos os modos observados no espectro Raman são dadas a seguir.

Tabela 6-4 – Atribuição dos modos ativos no Raman do $Gd(Co_{1/2}Mn_{1/2})O_3$ baseados na análise da matriz FG de Wilson.

Observado (cm^{-1})	Calculado (cm^{-1})	Simetria	Principais movimentos dos átomos
251	255,6	A_g	Torção do octaedro / RE movendo no xz plano
278	277,9	B_{1g}	Giro do octaedro fora de fase ao longo do eixo y / RE e O apical movendo ao longo do eixo y
293	295,9	A_g	Giro do octaedro em fase ao longo do eixo y/ RE e O apical movendo no plano xz
330	334,5	B_{1g}	Estiramento assimétrico do octaedro / RE movendo ao longo do eixo y
391	381,1	A_g	Estiramento assimétrico do octaedro / RE movendo no plano xz
440	439,5	B_{2g}	Giro do octaedro fora de fase ao longo do eixo x / RE e O apical movendo no plano xz
461	463,1	A_g	Torção do octaedro
494	494,2	A_g	Torção do octaedro
531	540,4	B_{2g}	Estiramento assimétrico do octaedro
628	624,8	B_{2g}	Estiramento do octaedro no plano xz devido aos oxigênios equatoriais / RE movendo no mesmo plano

Para determinar o conjunto de constantes de força que descreve melhor a estrutura e os modos vibracionais do GCMO, os valores iniciais foram obtidos partir dos dados reportados por Iliev *et al* [104]. Tais valores iniciais foram modificados a fim de modelar as frequências dos fônons observadas. O conjunto final de constantes de força é dado na **Tabela 6-5**.

Tabela 6-5A distribuição de energia potência (PED) é dada na **Tabela 6-5**. A PED possibilita perceber a “localização da energia” e as contribuições majoritárias em termos das constantes de força dos modos ativos. Pode-se notar, por exemplo, como é importante a participação do íon terra rara, Gd, nos modos de baixas frequências, através das constantes K1-K4.

Tabela 6-5 - Constantes de força otimizadas na modelagem da dinâmica de rede no GCMO à temperatura ambiente.

Constantes de força	Átomos	Distância (Å)	Valor da constante de força (N/cm)
K1	Gd -O (1)	2,2814	1,261
K2	Gd -O (1)	2,3403	0,886
K3	Gd -O (2)	2,3362	0,733
K4	Gd -O (2)	2,5313	0,465
K5	Co/Mn - O (1)	1,9658	0,412
K6	Co/Mn - O (2)	1,9835	0,185
K7	Co/Mn - O (2)	2,0235	0,210
F1	O(1) - O(2)	2,7654	0,445
F2	O(1) - O(2)	2,7821	0,198
F3	O(1) - O(2)	2,8032	0,221
F4	O(1) - O(2)	2,8759	0,494
F5	O(2) - O(2)	2,8091	0,524
F6	O(2) - O(2)	2,8577	0,667

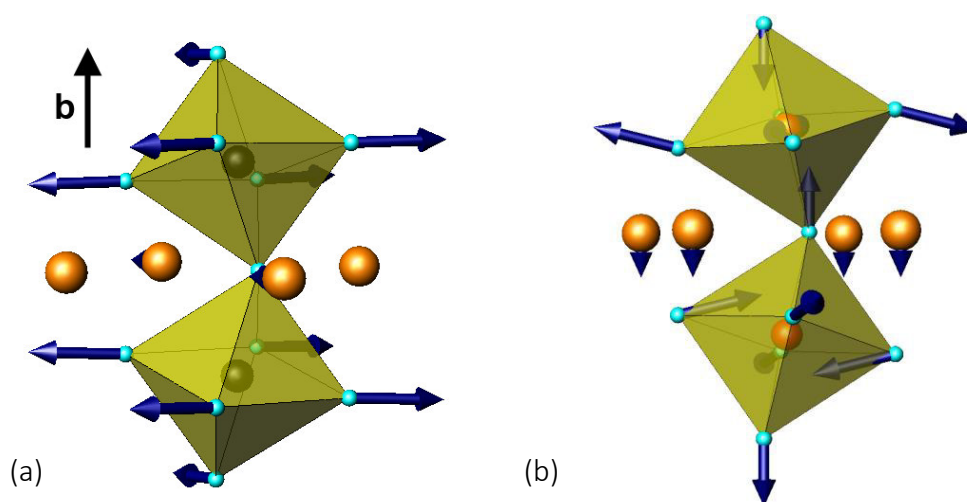
Tabela 6-6 – Distribuição de energia potência (PED) do GCMO calculada pelo modelo de forças de curto alcance.

Simetria	Calculado (cm ⁻¹)	Observado (cm ⁻¹)	(PED)
A_g	255,6	251	K4 - 47%; K1 - 20%; F3 - 17%
B_{1g}	277,9	278	K4 - 60%; K3 - 15%;
A_g	295,9	293	K3 -27%; K4 - 19%; K6/F6- 12%
B_{1g}	334,5	330	F4 - 26%; F3 - 21% K5 - 15%
A_g	381,1	391	K3 -25%; F4 - 25%; K7- 12%
B_{2g}	439,5	440	K1 - 36%; F4 - 20%; F1 - 18%
A_g	463,1	461	F2- 36%; F4 - 24%; F1 - 22%
A_g	494,2	494	K1 - 48%; F4 - 15%; F2 - 12%
B_{2g}	540,4	531	F6 - 56%; F4 - 12%; K3 - 11%
B_{2g}	624,8	628	F6 - 66%; F4 - 10%

Os números de onda e a forma dos modos observados no espectro Raman experimental do GCMO a temperatura ambiente foram comparados com trabalhos reportados de outros compostos com estrutura perovskitas Pnma, bem como os resultados dos cálculos da dinâmica de rede de trabalhos prévios realizados por Iliev *et al* [131]. Nesse último trabalho referenciado, foi realizada a espectroscopia Raman polarizada de perovskitas

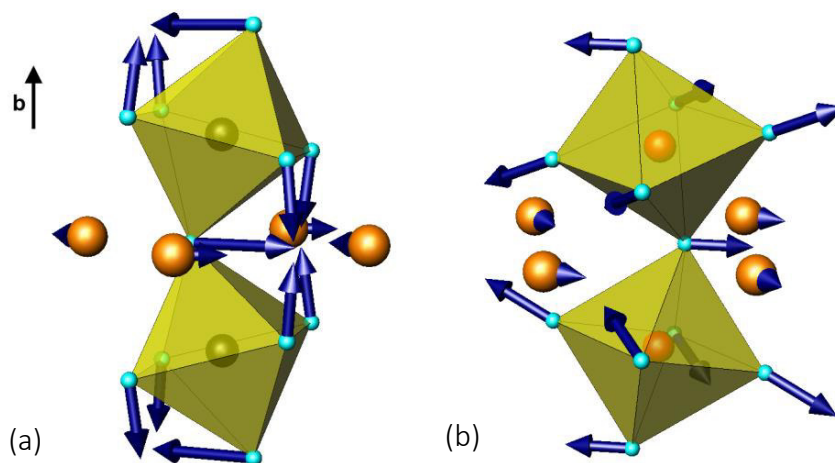
isoestruturais viabilizando a distinção clara das simetrias dos modos A_g , B_{1g} , B_{2g} e B_{3g} que são ativos no Raman.

Para a análise dos movimentos atômicos que constituem os fônons da estrutura Pnma, foram levados em conta: (i) os movimentos dos átomos Gd e O1 que são restritos pela simetria do sítio (C_s^{xz}) a mover-se no plano xz para os modos A_g e B_{2g} e ao longo do eixo y para os modos B_{1g} e B_{3g} . Como os átomos O2 tem baixa simetria (C1) não existem restrições sobre as direções de vibração desse átomos para todos os modos Raman, que geralmente movem-se ao longo (estiramento) ou perpendicularmente (*torções ou giros*) à direção da ligação (Mn,Co)-O2; (ii) a célula unitária contém dois octaedros (Mn,Co)O₆ ao longo do eixo y e os átomos de oxigênio desses octaedros vizinhos podem vibrar em fase ou fora de fase. A seguir são mostradas algumas figuras que ilustram os movimentos atômicos de cada modo Raman ativo observado.



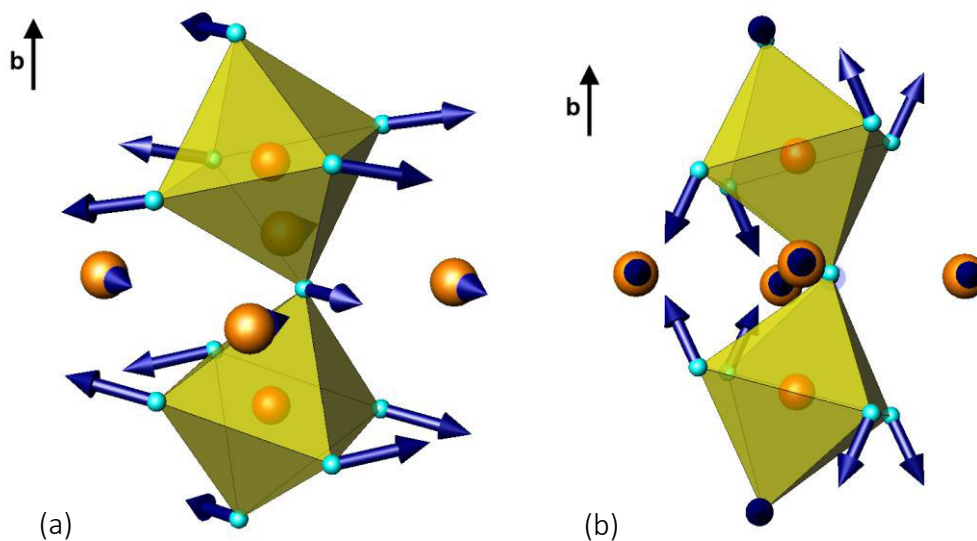
Calculados em 624 e 334 cm^{-1} .

Figura 6-5 - Figura (a) Modos de estiramento do octaedro em fase e (b) fora de fase (Mn/Co)O₆. Os movimentos dos átomos Gd e O1 são restritos pela simetria do sítio (C_s^{xz}) ao plano xz para os modos A_g e B_{2g} e ao longo do eixo y para os modos B_{1g} e B_{3g} .



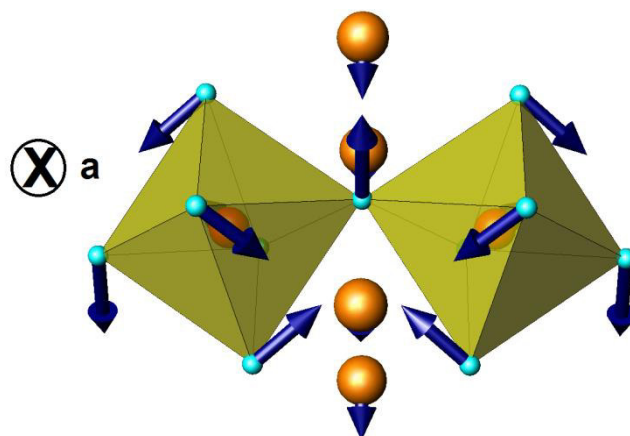
Calculados em 494 e 381 cm^{-1} .

Figura 6-6 – (a) Torções do octaedro fora de fase e (b) estiramento antissimétrico dos oxigênios O2 com simetria A_g .



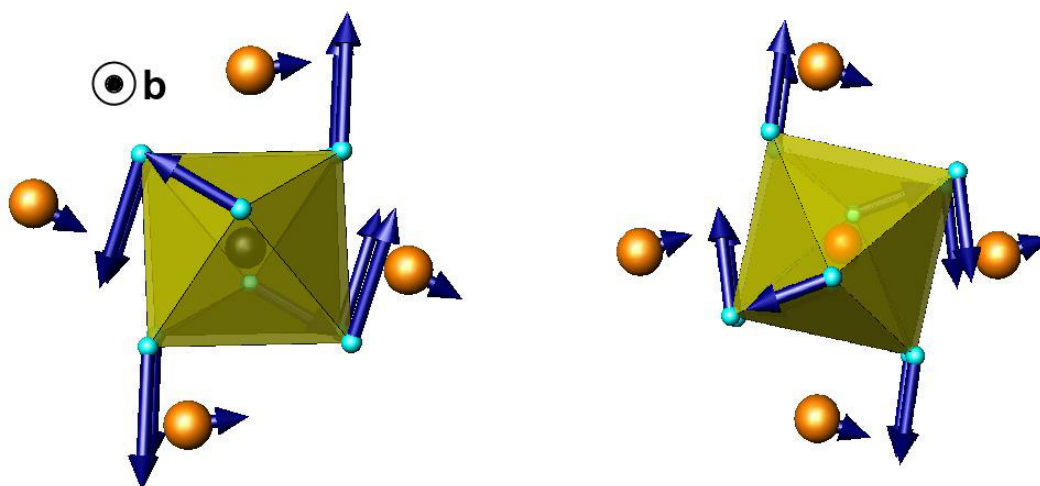
Calculados em 540 e 463,1 cm^{-1} .

Figura 6-7 – (a) Torção dos octaedros em fase com simetria B_{2g} . (b) Torção fora de fase com simetria A_g e O1 movendo ao longo do eixo x.



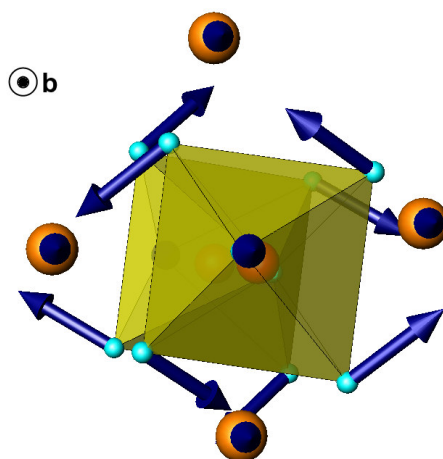
Calculado em $439,5 \text{ cm}^{-1}$.

Figura 6-8 – Giro dos octaedros fora de fase em torno do eixo x com simetria B_{2g} . RE e O apical movendo no plano xz.



Calculado em $295,6$ and $255,6 \text{ cm}^{-1}$.

Figura 6-9 – Giro dos octaedros em fase em torno do eixo y com simetria A_g . Para esses fônons os íons RE e O1 movem-se no plano xz e em fase.



Calculado em $277,9 \text{ cm}^{-1}$

Figura 6-10 – Giro dos octaedros fora de fase em torno do eixo y com simetria B_{1g} . Para esses fônons os íons RE e O1 movem-se ao longo do eixo y.

A **Figura 6-11** mostra a dependência do espectro Raman do GCMO com a temperatura entre a temperatura ambiente e 40 K. Como esperado, nenhuma mudança notável foi observada uma vez que o GCMO não sofre transições estruturais nessa faixa de temperatura [125].

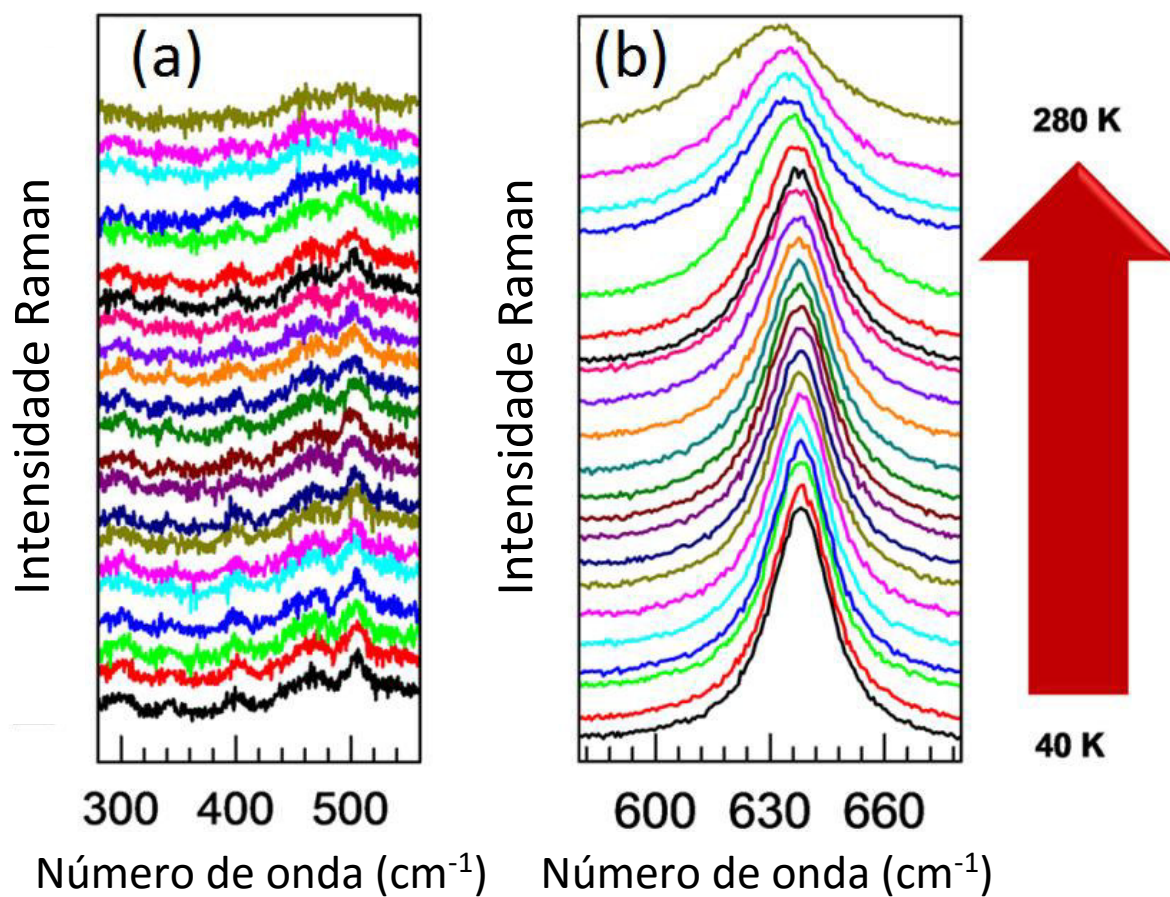


Figura 6-11 – Dependência com a temperatura do espectro Raman do GCMO para as regiões de (a) baixo número de onda, modos pouco intensos (b) alto número de onda, modo de estiramento mais intenso. As medidas com temperatura foram realizadas com passos de 20 K quando distante da transição magnética e com passos de 5 K quando próximo da transição.

A dependência com a temperatura da posição dos modos mais intensos de estiramento dos octaedros (Mn,Co)O₆ é mostrada na **Figura 6-12**.

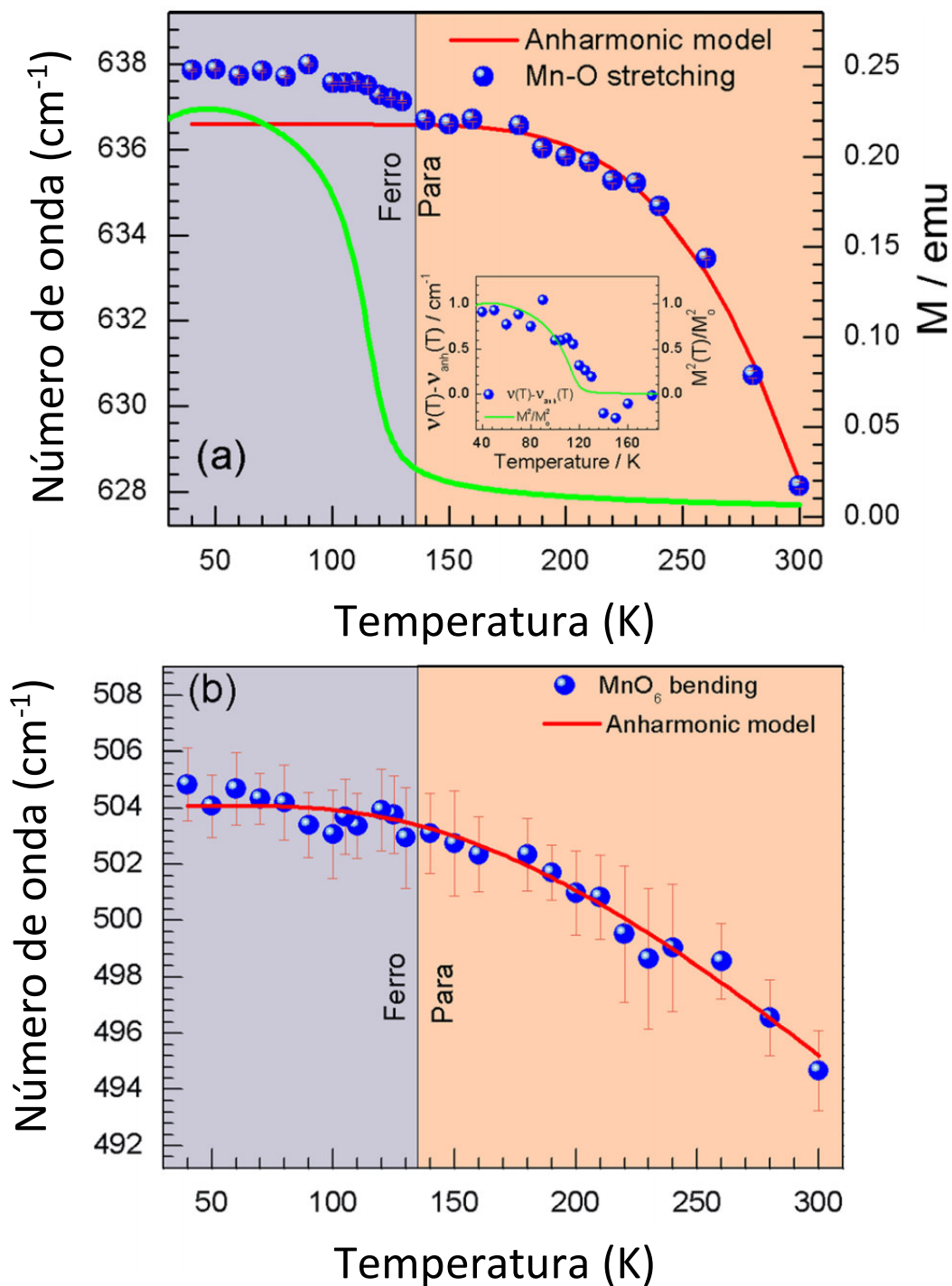


Figura 6-12 – Dependência com a temperatura da posição dos dois principais modos observados para o GCMO (esferas azuis). A linha vermelha mostra o efeito da contribuição da anarmonicidade para a dependência dos fônons com a temperatura, descrito pelo modelo de Balkanski. A figura (a) mostra a magnetização, linha verde. Inserido na figura (a) é exibida a comparação entre o afastamento do modo de estiramento do comportamento usual da anarmonicidade com o quadrado da magnetização $(M(T)/M_0)^2$.

Em sua dependência com a temperatura o modo de estiramento mostra um desvio a partir do comportamento usual da posição do fônon devido a contribuição da anarmonicidade, que segue o modelo proposto por Balkanski *et al* [134] dado por:

$$\omega(T) = \omega_o - C \left[1 + \frac{2}{(e^{\hbar\omega_o/k_B T} - 1)} \right], \quad (31)$$

onde C e ω_o são parâmetros de ajuste. Na ausência de transições estruturais, como é o caso do GCMO, a dependência dos fônons com a temperatura segue esse modelo. Esse desvio é similar ao observado para outras perovskitas com transições magnéticas, e está associado a renormalização dos fônons induzida pelo ordenamento magnético [105,111,116,119,121,135,136], usualmente entendido como uma assinatura do acoplamento entre os spins e os fônons. Para checar essa hipótese, foi medido, na mesma faixa de temperatura, a magnetização do GCMO, que é exibida na **Figura 6-12**. A curva de magnetização revela que o início do alinhamento dos momentos magnéticos ocorre em uma temperatura de Curie próxima a 120 K, o que é consistente com outras medidas magnéticas realizadas no GCMO [125]. Nossos dados evidenciam que o comportamento do modo de estiramento afasta-se do modelo da anarmonicidade próximo à temperatura de transição magnética, confirmando o acoplamento entre o ordenamento magnético e os fônons. A comparação entre o afastamento do modo de estiramento do comportamento usual da anarmonicidade e o quadrado da magnetização foi inserida na **Figura 6-12 (a)**, destacando que a renormalização do fônon ajusta-se com o quadrado da magnetização, como previsto pela teoria de campo médio [45].

Nosso principal achado é que, contrariamente a perovskitas similares [111,116,118,119], a renormalização implica em um endurecimento do fônon, sugerindo que o acoplamento spin-fônon, no presente caso, não estabiliza a transição magnética [45]. Esse comportamento é diferente do que é observado para o modo de estiramento da perovskita simples GdMnO_3 [117] e se assemelha ao observado para o LaCoO_3 [137]. Enfim, isso reflete o grande acoplamento do ordenamento magnético com o modo de estiramento simétrico no LaCoO_3 quando comparado com o GdMnO_3 [115,137].

Por outro lado, é interessante comparar as propriedades do acoplamento spin-fônon do LCMO e GCMO. O LCMO não exibiu o acoplamento no policristal (*bulk*), porém o acoplamento foi reportado para o filme fino [105]. Contudo, esse efeito é claramente observado no GCMO (**Figura 6-12 (a)**). As principais diferenças são: o ordenamento estrutural (LCMO e GCMO são perovskitas ordenada e desordenada, respectivamente); o raio iônico do íon terra rara (Gd é quase 10% menor do que o La); e o momento magnético do íon terra rara (presente para o Gd, mas ausente no La). Também é importante levar em consideração que as perovskitas simples LaMnO_3 e LaCoO_3 exibem o acoplamento spin-fônon [45,137]. Entretanto, foi provado que em perovskitas duplas que o efeito não é completamente dirigido pelas dimensões dos raios iônicos [116]. Baseado nesses resultados, a observação do acoplamento spin-fônon no GCMO sugere que sua magnitude pode estar ligada à ordem estrutural. Com esse resultado, nós antecipamos que o filme fino de GCMO deve exibir um acoplamento spin-fônon mais forte do que o LCMO, pois o efeito é bastante pronunciado no *bulk* de GCMO.

6.3 Conclusões

Em resumo, nós investigamos a dependência com a temperatura do espectro Raman da perovskita de $\text{Gd}(\text{Co}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_3$ entre 40 K e 300 K. A caracterização magnética da mesma amostra indica que ocorre uma transição ferromagnética em $T_c \sim 120$ K. Enquanto nenhuma mudança foi observada no espectro Raman que pudesse ser atribuída a uma transição estrutural, a dependência com a temperatura do modo de estiramento simétrico dos oxigênios dos octaedros exibiram em endurecimento anômalo próximo da transição ferromagnética. Nós argumentamos que esse efeito está relacionado a renormalização do fônon induzida pelo acoplamento spin-fônon, sugerindo que a magnitude desse fenômeno é influenciada pela ordem estrutural.

7 *Influência do íon RE sobre constante dielétrica intrínseca das perovskitas duplas RE₂CoMnO₆ (RE = La e Y).e Gd(Co_{0.5}Mn_{0.5})O₃*

7.1 *Introdução*

As amostras policristalinas RE₂CoMnO₆ (RE = La e Y) e Gd(Co_{0.5}Mn_{0.5})O₃ obtidas pelo método dos precursores poliméricos foram investigadas por difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e refletividade no infravermelho (FTIR). Nossos resultados mostram que todas as amostras apresentam características espectroscópicas e vibracionais semelhantes, sendo que com estados de oxidação dos íons de Co e Mn são majoritariamente Co²⁺ e Mn⁴⁺. Medidas de refletividade foram empregadas para investigar os fônons polares e as propriedades dielétricas intrínsecas dos materiais, que, como esperado, não exibiram dependência com os tamanhos de partículas, sendo que o La₂CoMnO₆ (fase mais ordenada tratada a 1000°), Gd(Co_{0.5}Mn_{0.5})O₃ e Y₂CoMnO₆ mostraram valores de constante dielétrica próximos, $\epsilon'_{intr} = 15,8, 17,7$ e $16,0$, respectivamente. Além disso, os espectros de FTIR mostraram uma evolução adequada com a redução do íon raio do terra rara exibindo um desdobramento crescente dos agrupamentos de modos, devido ao aumento das inclinações dos octaedros e à redução do ângulo <Co-O-Mn>.

7.2 Resultados e Discussões

A **Figura 7-1** mostra o padrão de difração de raios X obtidos para a amostra de YCMO. As análises Rietveld foram executadas usando o software GSAS. As amostras YCMO e LCMO foram indexadas como estruturas monoclinicas pertencentes ao grupo espacial $P2_1/n$, de acordo com trabalhos prévios de difração de nêutrons [71,138,139], confirmando que os compostos são monofásicos. O padrão de DRX obtido da amostra de GCMO foi indexado com fase ortorrômbica com grupo espacial $Pnma$ [119], ao nosso conhecimento não há dados que suportem uma estrutura monoclinica para esse composto. Além disso, nossos resultados prévios indicam que esse sistema, na atual configuração, deve possuir elevado grau de desordem.

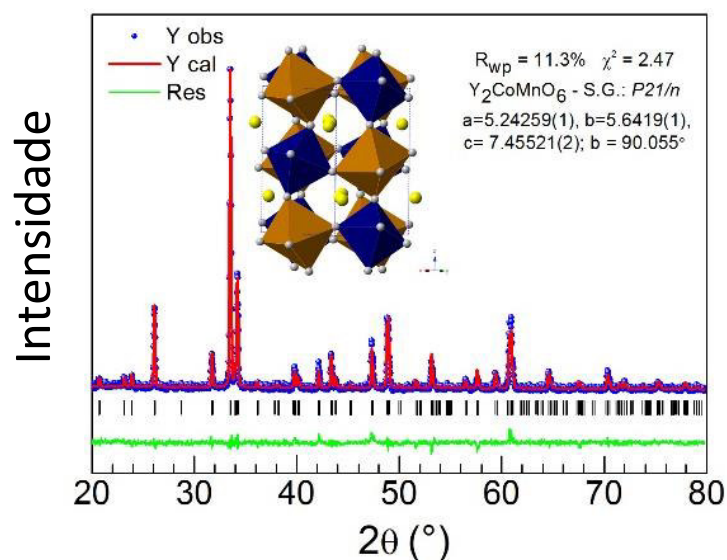


Figura 7-1 – Padrão de difração de raios X do YCMO. A linha vermelha representa o ajuste usando o método Rietveld e a linha verde é o resíduo entre o padrão calculado e o experimental. No *inset* é mostrada a estrutura cristalina.

Parâmetros de rede, volume da célula unitária, ângulos Co-O-Mn e parâmetros de refinamento obtidos para o LCMO, YCMO e GCMO são mostrados na **Tabela 7-1**. Observando

a **Tabela 7-1** pode-se notar a variação nos ângulos entre os íons Co-O-Mn para os diferentes materiais. Essa variação nos ângulos ocorre devido à rotação dos octaedros (Co/Mn)O₆ que aumenta com a redução do raio iônico do íon A causando uma redução do volume da célula unitária, logo, o ângulo entre os íons Co-O-Mn também é reduzido. A redução desse ângulo enfraquece a interação de super-troca que em geral implica na redução da temperatura de Curie T_c.

Tabela 7-1 – Parâmetros estruturais do RECMO obtidos do refinamento dos dados de difração de raios X.

Parâmetros	LCMO	GCMO	YCMO
Grupo espacial	P2 ₁ /n	Pnma	P2 ₁ /n
a (Å)	5,5255(1)	5,6050(5)	5,2425(1)
b (Å)	5,4847(1)	7,5529(8)	5,6419(1)
c (Å)	7,7775(2)	5,3046(5)	7,4552(2)
β (deg)	90,074±0,005	90°	90,055±0,005
V, Å ³	235,710±0,005	224,568±0,006	220,512±0,005
<Co-O-Mn>	160,4°	148,2°	143,1°
R _{wp} , χ ²	6,53%, 1,88	13,1%, 1,55	11,3%, 2,47

Uma investigação acerca dos estados de oxidação dos íons de Co e Mn foi realizada usando XPS. A **Figura 7-2** mostra espectro do oxigênio O 1s que pode ser decomposto em duas componentes maiores. Os picos presentes na primeira região de mais baixa energia, entre 529,4 – 530,0 eV, são geralmente aceitos como sendo dos oxigênios da rede na forma O²⁻ (*metal oxygen bond*). Outros picos eventuais, com energia entre 531,0 – 532,5 eV são assinalados como oxigênios absorvidos na superfície na forma de O₂²⁻ ou O⁻, bem como na forma de carbonatos ou hidroxilas, CO₃²⁻ ou OH⁻ [140]. Para o LCMO e GCMO, o pico referente aos oxigênios da rede estão em 529,7 eV enquanto que para o YCMO o pico está centrado em 529,9 eV, com uma sutil diferença de 0,2 eV. Os espectros a nível de núcleo do Co 2p e do Mn 2p são mostrados na **Figura 7-3**.

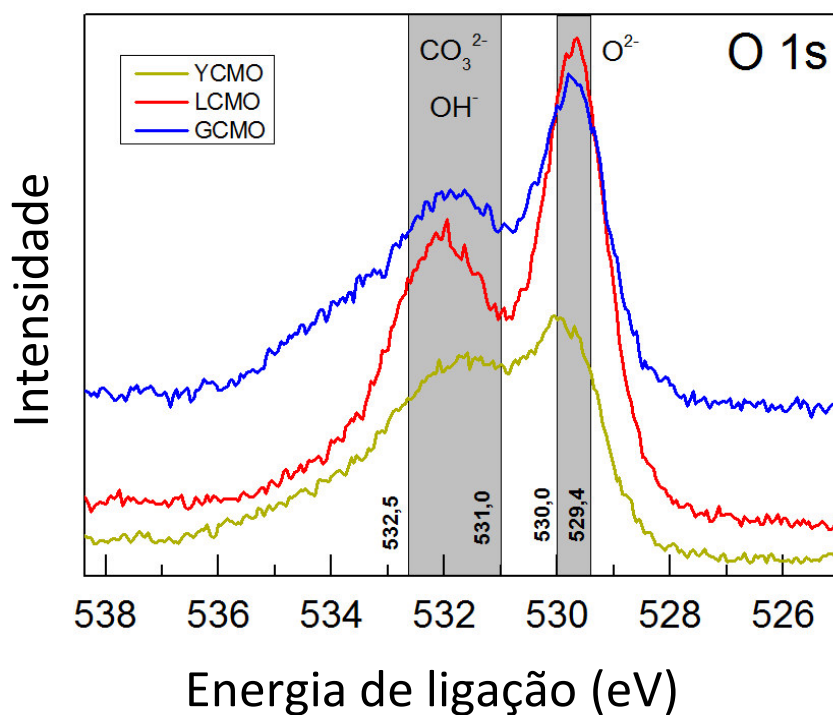


Figura 7-2 – Espectro de XPS dos cerâmicos LCMO, GCMO e YCMO para o O 1s em nível de núcleo.

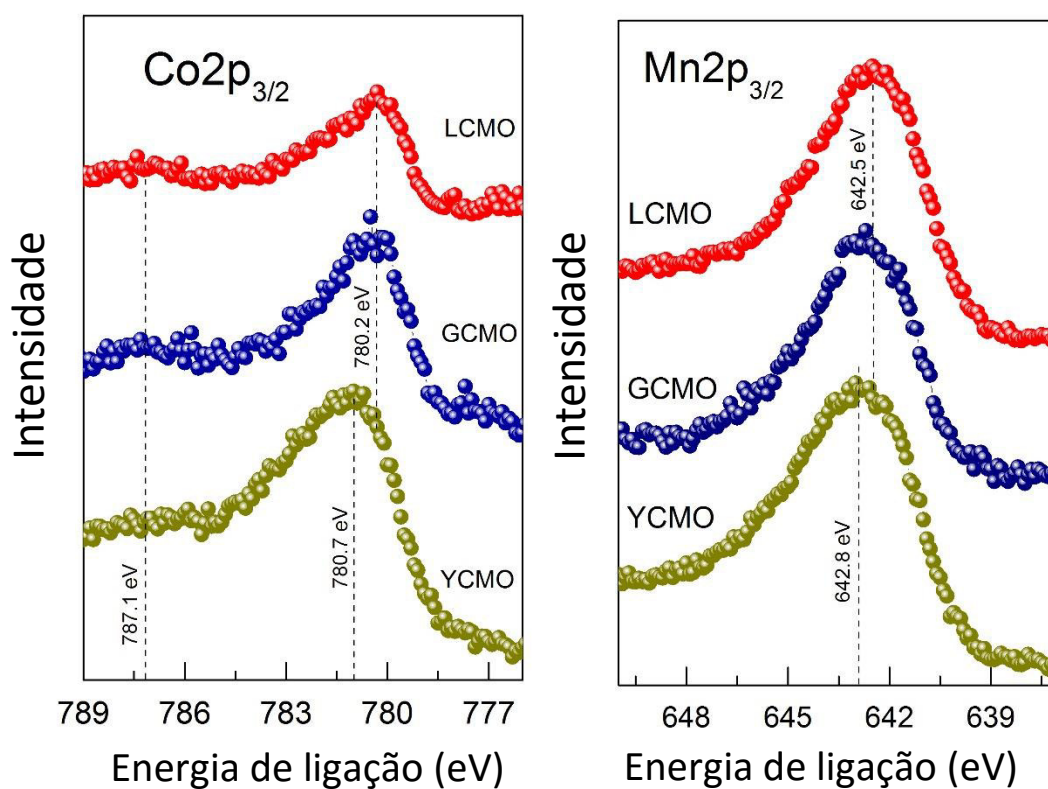


Figura 7-3 – XPS dos cerâmicos LCMO, GCMO e YCMO: (esquerda) Co 2p e (direita) Mn 2p em nível de núcleo.

O pico principal do espectro do Co $2p_{3/2}$ tem energia centrada em 780,2 eV para o LCMO e GCMO, enquanto para o YCMO está centrado em 780,7 eV. Para o CoO, onde o cobalto tem estado de oxidação 2+, o pico aparece em 780,5 eV [43]. O pico satélite fraco observado em 787,1 eV é também característico do CoO [68]. O pico do Mn $2p_{3/2}$ está centrado torno 642,5 eV para o LCMO e GCMO, enquanto para o YCMO é observado em 642,8 eV. A diferença de energia (ΔE) do picos do Mn $2p_{3/2}$ em relação ao oxigênio da rede são de 112,8 e 112,9 eV, valores associados ao Mn^{4+} [140]. Além disso, para o MnO_2 o pico associado ao Mn $2p_{3/2}$ é observado em 642,2 eV [43,68]. O estado de oxidação de todas as amostras é bastante semelhante, sendo que os estados de oxidação do Co e Mn são principalmente Co^{2+}/Mn^{4+} , coerente com a estrutura monoclinica prevista para o LCMO e YCMO. Quanto ao GCMO, apesar da diferença de carga observada, espera-se que a amostra seja consideravelmente desordenada. Alguns indícios podem ser citados: (I) o acoplamento spin fônon indica interações antiferromagnéticas fortes coerente com desordem. Os defeitos de anti-sítio favorecem a interação do tipo $Co^{2+}-O-Co^{2+}$ e $Mn^{4+}-O-Mn^{4+}$ que são antiferromagnéticas. (II) com a redução dos íons terra rara de La para Gd, por exemplo, surgem maiores tensões no empacotamento dos íons causando uma “inércia organizacional” maior na formação do composto. A amostra baseada em Y, com íon A ainda menor, só pode ser formada em temperaturas mais elevadas, atingindo 1350 °C.

A **Figura 7-4** mostras as micrografias das amostras cerâmicas LCMO, GCMO e YCMO e as distribuições estatísticas de tamanhos de partículas. As micrografias obtidas para o LCMO e GCMO mostram um aglomerado de micropartículas com distribuição principal de tamanhos centrado em 494,8 nm e 523,8 nm, respectivamente, sendo que a distribuição de micropartículas do LCMO foi menos uniforme e ajustou-se melhor com um distribuição

bimodal com duas faixas de tamanhos de partículas (P1 e um pico secundário P2), ambos centrados abaixo de 1 μm .

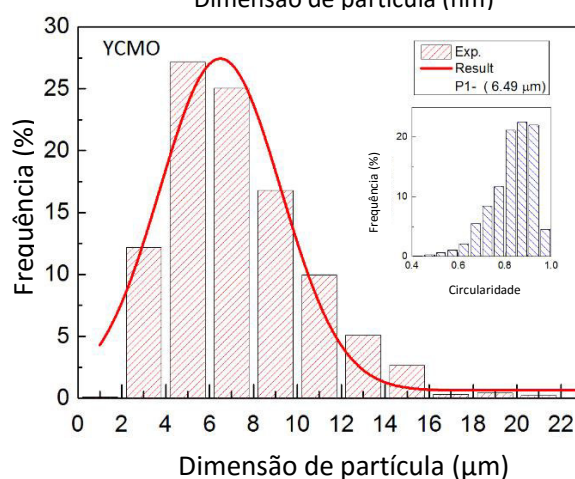
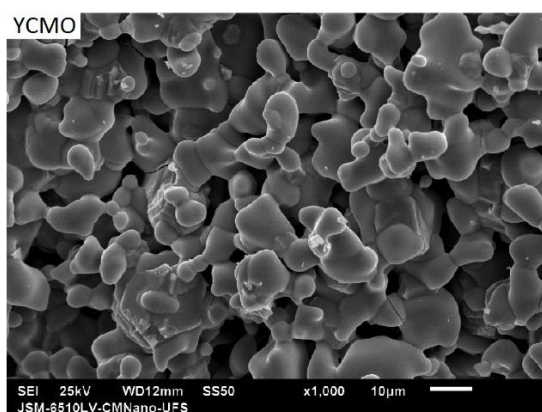
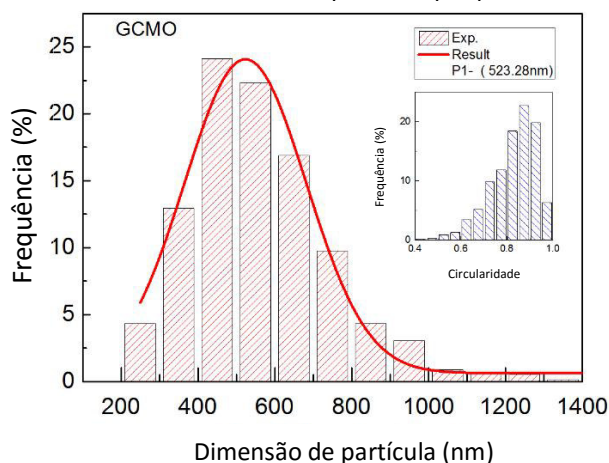
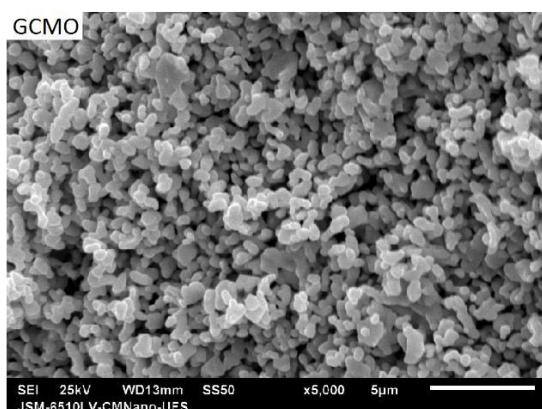
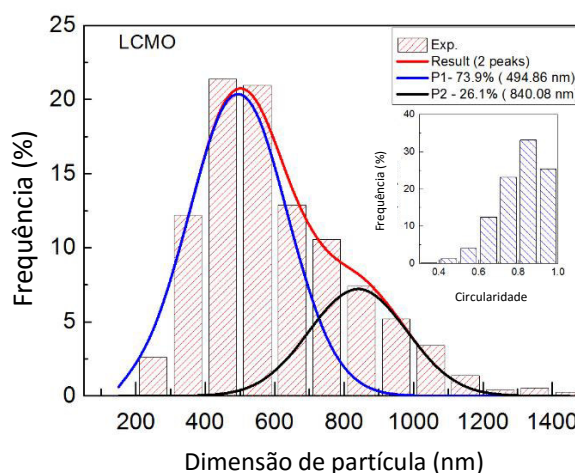
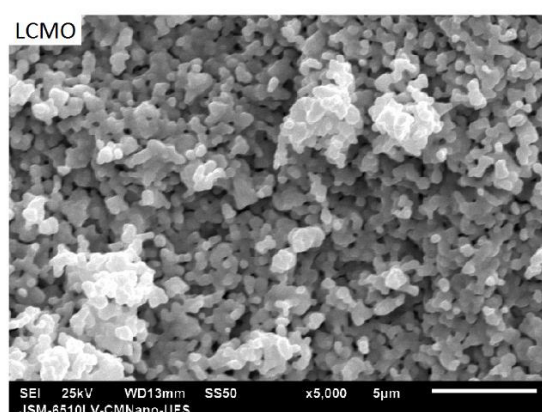


Figura 7-4 – (Esquerda) Micrografias obtidas por MEV do LCMO, GCMO e YCMO nas quais as partículas apresentam morfologia aproximadamente esférica e elipsoidal. (Direita) Distribuição de tamanhos de partículas das amostras LCMO, GCMO e YCMO.

As semelhanças na evolução micro estrutural do LCMO e GCMO se dá em virtude da semelhança química dos materiais, bem como devido à rota comum de síntese com tratamentos térmicos a 1000 e 1100 °C por 16 h, respectivamente. O uso de temperaturas mais altas e um número maior de ciclos de calcinação na rota de síntese conduziram a partículas de YCMO para maiores dimensões, com uma distribuição de partículas micrométricas centrada em 6,49 μm . As micrografias desses materiais também mostram um aspecto bastante homogêneo denotando a existência de uma única fase, no limite de sua acurácia experimental.

A fim de investigar a influência da substituição do íon A sobre as propriedades vibracionais e estruturais desses materiais, técnicas de espectroscopia Raman e no infravermelho foram empregadas e os resultados são apresentados e discutidos a seguir.

Do ponto de vista da análise vibracional, para uma perovskita dupla com uma estrutura cristalina ortorrômbica pertencente ao grupo espacial $Pnma$ (D_{2h}^{16} , No. 62, $Z = 2$), são previstos pela teoria de grupos 24 modos ativos em Raman ($7A_g \oplus 5B_{1g} \oplus 7B_{2g} \oplus 5B_{3g}$) e 25 modos polares ativos em infravermelho ($9B_{1u} \oplus 7B_{2u} \oplus 9B_{3u}$). Para uma estrutura monoclinica pertencente ao grupo espacial $P2_1/n$ (C_{2h}^5 , No. 14, $Z = 2$), são previstos, pela teoria de grupos em termos das representações irredutíveis, 24 ($12A_g \oplus 12B_g$) modos ativos em Raman e 33 ($17A_u \oplus 16B_u$) modos ativos no infravermelho. A **Figura 7-5** mostra os espectros Raman normalizados e sobrepostos para o LCMO, GCMO e YCMO. Em geral, o número de modos Raman observados para perovskitas duplas da família tipo $\text{RE}_2\text{CoMnO}_6$ é menor do que o previsto pela teoria de grupos e os espectros são dominado por dois modos principais, um mais intenso observado entre 626 e 646 cm^{-1} , associado ao estiramento simétrico dos octaedros $(\text{Co/Mn})\text{O}_6$ e outro modo mais largo associado à combinação do

estiramento antissimétrico e torções dos octaedros, observado entre 490 e 510 cm^{-1} [83,104]. Os espectros normalizados possibilitam perceber que os modos de baixas frequências são mais sensíveis às distorções e tornam-se melhor resolvidos com a variação do ângulo $B'-O-B''$ devido ao incremento na rotação dos octaedros com a gradual redução do raio do íon A, enquanto as distâncias B-O permanecem aproximadamente constantes [133]. Todos os modos observados nos espectros Raman estão listados na **Tabela 7-2**, tendo sido observados 14 modos para o YCMO, 11 modos para GCMO e 9 para LCMO. Em geral, a frequência dos modos aumenta para íons terras raras menores (a partir La, Gd e Y, nessa ordem), devido a um fenômeno conhecido como contração dos lantanídeos. Também vale notar que os modos de baixas frequências são mais suscetíveis às vibrações do íon A, sofrendo um efeito claro de massa ao serem deslocados para altas frequências, sendo que o efeito é mais forte no espectro Raman do YCMO.

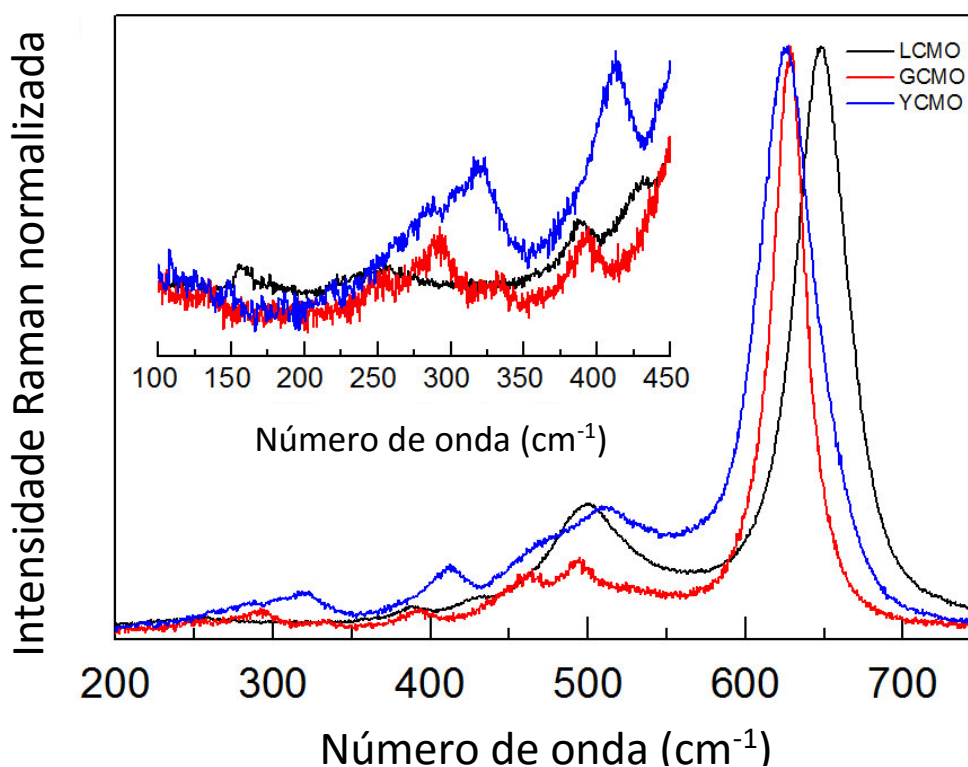


Figura 7-5 – Espectro Raman normalizado a temperatura ambiente das amostras LCMO, GCMO e YCMO.

As medidas Raman nesses compostos, realizadas até esse ponto do trabalho, mostram que o efeito de ordem-desordem nesses compostos tem uma influência sutil sobre a forma dos espectros. O espectros Raman das amostras de LCMO com diversos níveis de ordenamento (capítulo 4) tiveram variações na energia, largura e intensidades relativa dos fônons, porém, a modificação no grau de ordem não foi suficiente para tornar modos previstos e não detectados, mensuráveis. Entretanto, com a substituição do íon A, essa modificação foi notada, com um aumento progressivo no número de modos observados, variando de 9 para 14, ao passar de La para Y. Essa observação, salienta que os espectros Raman das fases ordenadas e desordenadas são bastante semelhantes em condições ambientes em virtude das pequenas mudanças estruturais. Entretanto, a evolução desses espectros com a redução da temperatura, especialmente próximos às temperaturas críticas, devem ser bastante diferentes principalmente quando se trata do acoplamento spin-fônon, evidenciando os efeitos da ordem desordem.

As amostras também foram investigadas usando espectroscopia na região do infravermelho, possibilitando comparar as propriedades dielétricas intrínsecas, tais como constante dielétrica, perdas dielétricas e fator de qualidade. Além disso, investigou-se qual a influência da substituição do íon A sobre essas propriedades e sobre os fonons ativos no infravermelho. A **Figura 7-6** mostra os espectros de refletividade no infravermelho para o LCMO, GCMO e YCMO. Os espectros foram ajustados usando o modelo semi-quântico de quatro parâmetros proposto por Gervais e Piriou [87].

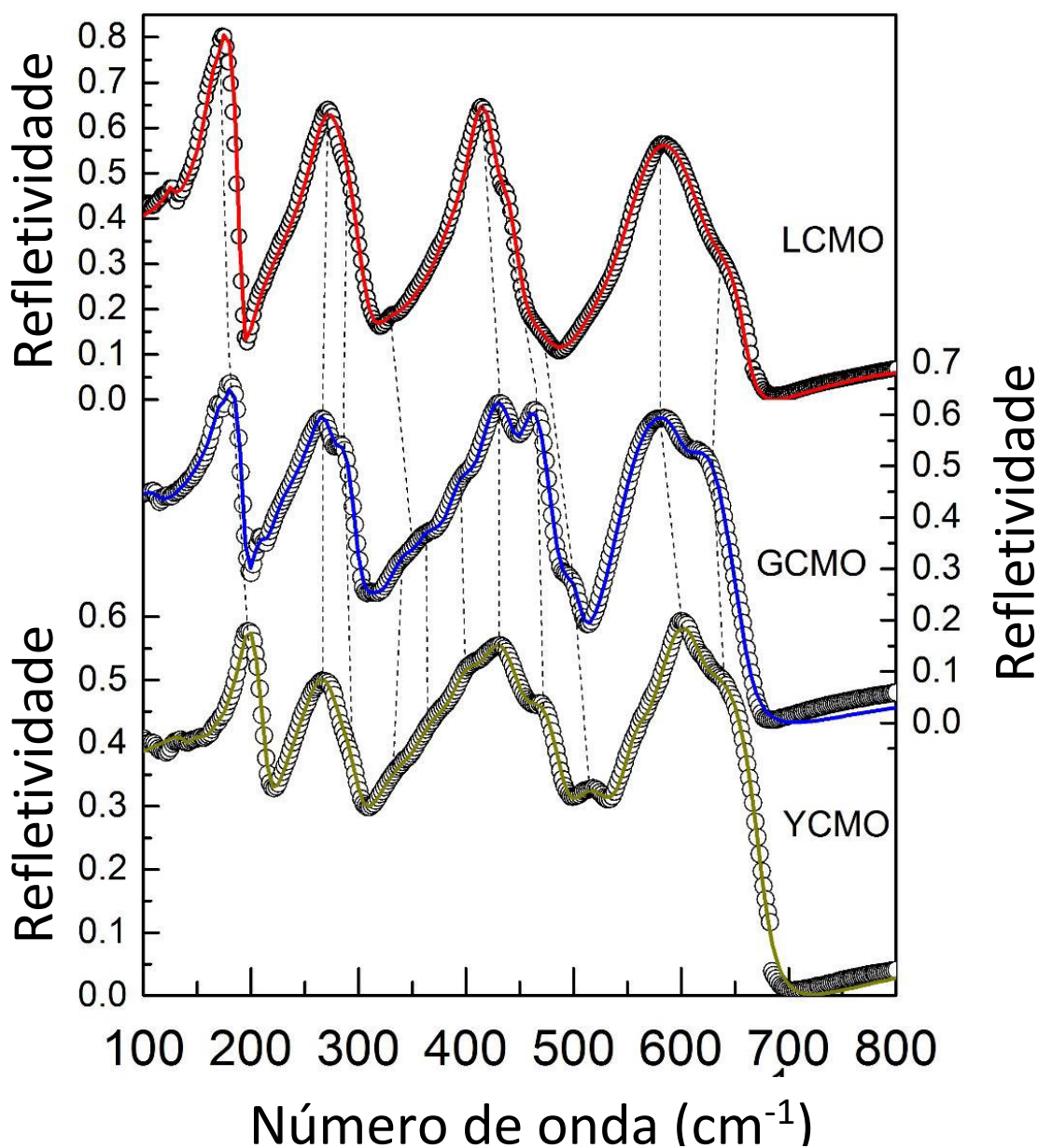


Figura 7-6 – Espectros de refletividade no infravermelho dos cerâmicos de LCMO, GCMO e YCMO. Os círculos abertos representam os dados experimentais, enquanto os ajustes são mostrados pelas linhas sólidas. As linhas pontilhadas conectam alguns modos escolhidos para mostrar as variações de frequências dos fônons com a contração do lantanídeo e a pequena massa do Y.

Embora sejam previsto 33 modos polares ativos no infravermelho, em perovskitas duplas com ordenamento 1:1 e simetria monoclinica, a diferença de energia dos modos $17A_u$ e $16B_u$ é pequena, de modo que esses modos não são resolvidos individualmente, portanto é

comum a observação de até 17 modos [88–90]. De fato, os espectros no infravermelho das **Figura 7-6** mostram que os modos polares são agrupados dentro de quatro grupo de modos, derivados da estrutura cúbica (Notação de Glazer $a^0 a^0 a^0$) pertencente ao grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (O_h^5 ou #225) no qual são previstos pela teoria de grupo apenas 4 modos triplamente degenerados ($4F_{1u}$) [91]. Com o decréscimo do fator de tolerância t (abaixo de 0,985), os octaedros sofrem rotações e distorções para se ajustar a uma simetria mais baixa, aumentando o número de modos normais de vibração, principalmente pelo aumento da degenerescência, inclusive por modos que tornam se presentes no centro da zona de Brillouin. Essa é a razão pela qual o espectro de infravermelho de perovskitas duplas cerâmicas não resolve os modos pertencentes às diferentes representações irredutíveis (isso seria possível, portanto, via medidas com luz polarizada em um monocristal orientado). Embora existam dificuldades de resolver o modos normais, as análises das mudanças dos espectros experimentais a partir de LCMO [r_{La} (XII) =1,36 Å; t = 0,964] para o GCMO [r_{Gd} (XII) =1,22 Å; t =0,914] com o decréscimo do raio iônico de A e do fator de tolerância mostra que vários modos emergem dos agrupamentos de modos, de forma que a banda entre 300 e 550 cm^{-1} adquire uma nova forma. Agora, ao comparar o espectro FTIR do GCMO e YCMO [r_Y (XII) =1,20 Å; t =0,907], nos quais o decréscimo do raio iônico de A e do fator de tolerância é menor, pode-se ver que a forma dos espectros é aproximadamente idêntica. De forma semelhante ao observado nos modos Raman ativos, os espectros de refletividade do LCMO, GCMO e YCMO são bastante semelhantes e mostram um alargamento das bandas com a redução do raio iônico do íon terra rara possibilitando a observação de mais modos.

Como uma tendência geral, considerando que as materiais devem possuir estruturas cristalinas semelhantes, os espectros na **Figura 7-6** mostram alguns desvios de frequência a partir do LCMO para o GCMO (lantânido, ou contração de volume), que cresce ainda mais

para o YCMO (efeito de massa, além da redução de volume). Essas variações são indicadas pelas linhas pontilhadas conectando alguns modos normais escolhidos na figura. A **Tabela 7-2** apresenta o conjunto completo de parâmetros obtidos dos ajustes das curvas de FTIR das amostras policristalinas de LCMO, GCMO e YCMO. Juntamente com as frequências dos modos TO e LO e seus respectivos amortecimentos, são apresentadas as contribuições de cada modo para a constante dielétrica intrínseca ($\Delta\epsilon_j$).

Os modos foram assinados considerando a frequência de plasma, a força dielétrica $\Delta\epsilon_j$ dos fônons polares individuais de acordo Hlinka *et al.* [92], e cálculos de dinâmica de rede [93]. Pode-se notar os modos de mais baixa frequência, abaixo de $\sim 130, 150$ e 170 cm^{-1} (para o LCMO, GCMO e YCMO, respectivamente), são fracos, apresentando pequenas contribuições para a constante dielétrica. Esses modos estão associados à vibrações dos cátions RE contra a estrutura octaédrica $(\text{Mn/Co})\text{O}_6$ [93], conhecidos como modos *Last*. Normalmente, os modos que fornecem a maior contribuição para a constante dielétrica estática (intrínseca) derivam do modo original tipo *Slater*. Originalmente, o modo *Slater* corresponde ao deslocamento dos cátions B contra os oxigênios do octaedro BO_6 . Assim, devido à redução de simetria e consequente incremento no número de modo polares ativos no infravermelho, um grupo de modos deriva do modo tipo *Slater*, em particular, o modo polar mais forte é observado em 163 cm^{-1} para o LCMO, 177 cm^{-1} para o GCMO, e 197 cm^{-1} para o YCMO. Descontando a contribuição devido a polarização eletrônica, esses modos contribuem com 46, 34 e 30 % para a constante dielétrica intrínseca, respectivamente. Juntamente com as contribuições dos modos 263 cm^{-1} para o LCMO, 250 cm^{-1} para o GCMO e 262 cm^{-1} para o YCMO, as contribuições crescem para cerca de 70, 60 e 54%. Pode-se notar que à medida que a distorção de rede cresce (menor raio iônico do RE), as participações individuais dos fônons tornam-se menores ou mais “diluídas”. Por outro lado, as regiões de mais alto número de onda, em geral,

apresentam as menores contribuições para a constante dielétrica estática. A região intermediária de frequência, aproximadamente entre 300 cm^{-1} e 500 cm^{-1} , é principalmente associadas às vibrações fora de fase dos íons de Co e Mn [92], cujas diferenças são principalmente devido às mudanças de volume da célula unitária. Apenas pequenas variações são observadas para o último grupo de modos, com frequências $\omega > 500\text{ cm}^{-1}$, os quais estão associam-se às elongações dos octaedros $(\text{Mn/Co})\text{O}_6$.

LCMO $r_{La}(XII) = 1,36; t = 0,964$					GCMO $r_{Gd}(XII) = 1,22; t = 0,914$					YCMO $r_Y(XII) = 1,20; t = 0,907$					
Raman (cm^{-1})	$\omega_{j,TO}/\Upsilon_{j,TO}$ (cm^{-1})	$\omega_{j,LO}/\Upsilon_{j,TO}$ (cm^{-1})	$\Delta\varepsilon_j$	$10^8 \times$ $\tan \delta_j/\omega$	Raman (cm^{-1})	$\omega_{j,TO}/\Upsilon_{j,TO}$ (cm^{-1})	$\omega_{j,LO}/\Upsilon_{j,TO}$ (cm^{-1})	$\Delta\varepsilon_j$	$10^8 \times$ $\tan \delta_j/\omega$	Raman (cm^{-1})	$\omega_{j,TO}/\Upsilon_{j,TO}$ (cm^{-1})	$\omega_{j,LO}/\Upsilon_{j,TO}$ (cm^{-1})	$\Delta\varepsilon_j$	$10^8 \times$ $\tan \delta_j/\omega$	
124	127,7 (8)	128,4 (8)	0,30	932							138,7 (15)	139,1 (13)	0,10	494	
	163,4 (12)	172,6 (18)	5,03	14500		170,6 (8)	171,4 (8)	0,87	1431	127	158,2 (27)	159,0 (22)	0,27	1858	
	173,0 (12)	191,7 (9)	0,14	368	135	177,3 (20)	194,9 (11)	4,60	17410		172,7 (17)	173,7 (16)	0,33	1251	
										148	196,7 (20)	214,3 (21)	3,51	11409	
157						208,5 (21)	213,4 (17)	0,60	1656						
177						229,2 (37)	236,7 (37)	1,52	6106	171					
	262,9 (23)	283,9 (33)	2,87	6015		249,8 (39)	261,2 (38)	2,27	8136	185	262,5 (39)	286,4 (38)	2,84	10056	
232					251	262,5 (23)	279,2 (27)	0,22	419						
259	284,4 (35)	307,2 (30)	0,04	99		284,2 (20)	299,8 (23)	0,25	358	261	292,1 (27)	298,4 (28)	0,15	295	
						278	313,2 (32)	318,3 (32)	0,16	297	283	343,5 (50)	346,4 (40)	0,44	1170
	329,0 (30)	331,0 (31)	0,05	87		293	345,0 (36)	350,1 (27)	0,50	856	303	364,1 (61)	388,2 (46)	2,21	6453
388	385,6 (29)	386,5 (33)	0,08	92		330	359,1 (33)	374,0 (46)	0,53	786	321	393,8 (32)	413,3 (60)	0,35	459
	406,4 (21)	427,5 (23)	1,13	897		391	392,3 (28)	403,0 (38)	0,46	477	389	424,6 (40)	450,8 (49)	0,41	581
426	433,8 (27)	449,9 (28)	0,16	144		440	419,1 (29)	447,9 (32)	0,73	699	411	465,7 (45)	490,5 (38)	0,30	402
	470,2 (66)	482,4 (45)	0,17	317		461	455,0 (25)	483,8 (33)	0,16	112	469	507,6 (47)	531,7 (58)	0,23	269
499	558,2 (39)	598,7 (56)	0,94	746		494	499,8 (26)	506,1 (22)	0,06	35	509	553,4 (32)	562,3 (40)	0,15	97
	598,7 (59)	621,4 (55)	$< 10^{-2}$	1		531	544,7 (45)	603,6 (36)	0,61	527	545	579,6 (49)	618,7 (39)	0,32	293
							606,9 (37)	643,1 (26)	0,02	12					
646	634,0 (66)	660,2 (20)	0,05	54		628	644,3 (28)	656,8 (25)	$< 10^{-2}$	1	626	623,7 (45)	675,3 (27)	0,03	21
$\varepsilon_s = \varepsilon_\infty + \Sigma \Delta \varepsilon_j = 15,84$					$\varepsilon_s = \varepsilon_\infty + \Sigma \Delta \varepsilon_j = 17,79$					$\varepsilon_s = \varepsilon_\infty + \Sigma \Delta \varepsilon_j = 16,00$					
$\Sigma \tan \delta_j/\omega = 24252 \times 10^{-8}$ $Q_u \times f = 124$ THz					$\Sigma \tan \delta_j/\omega = 39314 \times 10^{-8}$ $Q_u \times f = 76$ THz					$\Sigma \tan \delta_j/\omega = 35110 \times 10^{-8}$ $Q_u \times f = 85$ THz					

Tabela 7-2 – Frequência dos modos Raman observados e parâmetros de dispersão para o melhores ajustes dos espectros de FTIR das amostras policristalinas de LCMO, GCMO e YCMO.

Para ter uma completa descrição macroscópica da contribuição dos fônons (e eletrônica) para a resposta dielétrica intrínseca, nós podemos calcular as contribuições individuais dos fônons para a perdas dielétricas a partir dos parâmetros de dispersão, dados por: $\tan \delta_j = \omega \frac{\Delta \varepsilon_j \gamma_{j,TO} / \omega_{j,TO}^2}{\varepsilon_\infty + \sum_j \Delta \varepsilon_j}$. O fator de qualidade intrínseco, Q_u , é o recíproco das perdas totais dos fônons no sistema é usualmente calculada por extrapolação à região de micro-ondas (em 10 GHz ou $0,3333 \text{ cm}^{-1}$), e apresentado com seu produto com a frequência. Para nossas cerâmicas, foram obtidos $Q_u \times f \approx 124, 76$ e 85 THz para LCMO, GCMO e YCMO, respectivamente. O valores de $\tan \delta_j$ e $Q_u \times f$ também são mostrados na **Tabela 7-2**. De um modo geral, todas as amostras exibem baixas perdas dielétricas, entretanto, o GCMO exibiu as maiores perdas dielétricas entre todos os sistemas estudados nesse trabalho. Esse dado ressalta o fato de que esperamos ter um sistema desordenado, lembrando que as perdas dielétricas são reduzidas com a otimização do ordenamento estrutural, devido principalmente à redução da anarmonicidade dos fônons na rede. Isso foi observado claramente para a série de compostos de LCMO, por meio do crescimento expressivo do fator de qualidade e do tempo de vida dos fônons com o melhoramento da ordem catiônica no sítio B.

A parte real da constante dielétrica, ε' , na região de micro-ondas pode ser considerada como independente da frequência sendo dada por $\varepsilon'(0) = \varepsilon_\infty + \sum \Delta \varepsilon_j$ uma vez que $\omega_{j,LO} \gg \omega$. Todas as amostras apresentaram valores próximos para a constante dielétrica intrínseca, $\varepsilon'_{intr} \sim 15,8, 17,8$ e $16,0$, para LCMO, GCMO e YCMO, respectivamente. Embora o tamanho de partícula influencie as propriedades dielétricas [141], aqui as diferenças dos tamanhos de partículas das amostras de LCMO e GCMO em relação a de YCMO, não impactou no valor da constante dielétrica intrínseca, mostrando coerência dos resultados de FTIR que salienta a

resposta intrínseca, ou seja, a composição e a estrutura cristalina do material, desprezando os fatores extrínsecos como porosidades, defeitos ou eventual segunda fase.

7.3 Conclusões.

Em resumo, temos que amostras cerâmicas de RE_2CoMnO_6 ($RE = La$ e Y) e $Gd(Co_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ foram obtidas pelo método dos precursores poliméricos com sucesso. Medidas de XPS mostraram que os estados de oxidação dos íons de Co e Mn são semelhantes entre si, e principalmente do tipo Co^{2+}/Mn^{4+} . As investigações espectroscópicas dos fônons Raman e infravermelho ativos mostraram que os sistemas possuem características vibracionais bastante semelhantes, sendo que as maiores modificações dos fônons observados se dão principalmente devido a efeitos de massa e volume da célula unitária com substituição do íon A. Até 14 modos Raman e 17 modos em infravermelho foram discernidos a partir dos ajustes dos dados experimentais. A partir dos parâmetros de dispersão dos fônons polares foram obtidas as constantes dielétricas intrínsecas, $\epsilon'_{intr} \sim 15,8, 17,9$ e $16,0$ para o LCMO, GCMO e YCMO, respectivamente, as quais são bastante semelhantes. Por outro lado, a contribuição dos fônons para esse valor é menos centralizada nos modos de baixa frequência (modo tipo Slater) para amostras com menor íon A. O fator de qualidade, recíproco das perdas dielétricas, também foi obtido, $Q_u \times f \approx 124, 74$ e 83 THz, extrapolado para a região de micro-ondas em 10 GHz, para as amostras de LCMO, GCMO e YCMO, respectivamente. As amostras possuem baixas perdas dielétricas, entretanto, o GCMO apresentou as maiores perdas e o menor fator de qualidade entre as amostras estudadas, coerente com a maior desordem estrutural desse sistema.

8 Conclusões Gerais

Nessa tese, foram investigadas as propriedades físicas de um conjunto de três sistemas: $\text{RE}_2\text{CoMnO}_6$ (RE = La e Y) e $\text{Gd}(\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_3$. Em um primeiro momento o foco desse trabalho esteve na obtenção desses compostos de forma controlada, com reprodutibilidades e excelência de pureza. Em um segundo momento, a atenção voltou-se para otimização de propriedades físicas tecnologicamente relevantes e para o melhor entendimento dos mecanismos que controlam os acoplamentos entre as propriedades dielétricas, magnéticas e a rede. A investigação foi realizada utilizando uma gama de técnicas experimentais em parceria com diversas universidades, dentre elas empregamos as técnicas de DRX, MEV, XPS, espectroscopia Raman e refletividade no infravermelho e magnetometria usando SQUID.

Alguns avanços importantes foram alcançados. Amostras policristalinas nanométricas e/ou micrométricas dos três sistemas foram obtidas aplicando o método dos precursores poliméricos. Todos os sistemas apresentaram níveis de pureza desejado, e suas respectivas fases foram confirmadas usando DRX. Além disso, houve avanços na nossa capacidade de sintetizar e obter sistemas cerâmicos complexos. Rotas de síntese diferentes foram empregadas a fim de otimizar as propriedades físicas de interesse.

O primeiro sistema, o $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$, foi obtido sob diferentes temperaturas de tratamento térmico, fixando os demais parâmetros do processo de síntese. Medidas de DRX confirmaram as fases das amostras, e a análise de micro estrutura usando MEV explicitou o caráter micrométrico do sistema e a sua evolução com incremento da energia térmica de tratamento. Análise de XPS mostraram que as amostras de LCMO são quimicamente idênticas e com estado de oxidação dos íons magnéticos principalmente 2+ e 4+, para Co e Mn respectivamente. As medidas magnéticas mostraram transições de fase PM-FM simples (T_c

~235 K) consistente com sistemas com elevada ordem de longo alcance e uma forte interação FM de super-troca (Co^{2+} -O- Mn^{4+}). Além disso, o incremento do ordenamento estrutural foi monitorado através dos loops de histerese. O ordenamento estrutural cresceu com a temperatura de síntese, evidenciado pelo crescimento da magnetização de saturação, que atingiu o valor de $5,89 \mu_B/\text{f.u}$ para amostras LCMO1000, valor muito próximo do teórico que é de $6,0 \mu_B/\text{f.u}$, e pela redução da coercividade. O monitoramento dos fônons da rede usando espectroscopia Raman possibilitou monitorar a otimização estrutural através das frequências e largura dos modos Raman e estabelecer novos parâmetros de monitoramento da ordem como intensidade relativa e distância entre os modos de estiramento, aqui, por simplicidade, chamados de S e AS. Medidas de refletividade no infravermelho permitiram investigar os fônons polares desse sistema e as principais contribuições dos fônons para constante dielétrica e a evolução das propriedades dielétricas intrínsecas. A otimização da ordem estrutural conduziu o sistema para menores perdas dielétricas e incremento das constante dielétrica intrínseca. Complementarmente, as propriedades dielétricas intrínsecas ajudaram a elucidar questões abertas na literatura, confirmando o caráter extrínseco do efeito CDC, eliminando controvérsias, que do ponto de vista intrínseco a constante dielétrica é maior para sistemas estruturalmente ordenados.

O sistema $\text{Gd}(\text{Co}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_3$ teve a dependência do seu espectro Raman investigada com em função da temperatura. Com a redução da temperatura, o modo de estiramento simétrico dos octaedros BO_6 exibiram em endurecimento anômalo próximo da transição ferromagnética que ocorreu em $T_c \sim 120 \text{ K}$. Esse efeito foi relacionado a renormalização do fônon induzida pelo acoplamento spin-fônon, sugerindo que a magnitude desse fenômeno é influenciada pela ordem estrutural.

Avanços na investigação desse sistema mostraram que os estados de oxidação dos íons de Co e Mn são 2+ e 4+, respectivamente, semelhante ao observado para os demais compostos LCMO e YCMO. Entretanto, outras propriedades físicas indicam que o sistema é desordenado devido às condições de processamento, a exemplo do acoplamento spin-fônon, que exibiu um endurecimento do fônon mais intenso junto a transição magnética, bem como as perdas dielétricas que foram as maiores dentre os sistemas estudados, inclusive os sistemas parcialmente ordenados de LCMO. As análises vibracionais mostraram que os sistemas são semelhantes do ponto de vista vibracional. A partir dos parâmetros de dispersão dos fônons polares foram obtidas as constantes dielétricas intrínsecas para o LCMO, GCMO e YCMO, $\epsilon'_{intr} \sim 15,8, 17,9$ e $16,0$, respectivamente, as quais tem valores próximos. Por outro lado, a contribuição dos fônons para a constante dielétrica é menos centralizada nos modos de baixa frequência (modo tipo Slater) para amostras com menor íon A, passando de ca. 70 % para o La para 54 % para Y. O fator de qualidade, recíproco das perdas dielétricas, também foi obtido, $Q_u \times f \approx 124, 74$ e 83 THz, extrapolado para a região de micro-ondas em 10 GHz, para as amostras de LCMO, GCMO e YCMO, respectivamente.

Vale pontuar, que, do ponto de vista geral de síntese e controle da ordem estrutural nesses sistemas, ficou claro que com a redução do raio iônico do íon terra rara que ocupa o sítio A da estrutura perovskita dupla ocorre uma maior “inércia organizacional” dos íons e conseqüentemente, para uma mesma temperatura de tratamento térmico pode haver maior desordem estrutural para sistemas onde os íons A são menores, como é o caso do GCMO obtido nas mesmas condições sementes a ou LCMO, porém apresentou elevado grau de desordem estrutural. O sistema YCMO, com o íon A ainda menor, só foi obtido em temperaturas mais elevadas, 1350°C.

Apêndice A – Publicações científicas

A.1 – Artigos publicados referentes à tese.

JOURNAL OF APPLIED PHYSICS **117**, 214105 (2015)



Intrinsic dielectric properties of magnetodielectric $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$

R. X. Silva,^{1,2} R. L. Moreira,³ R. M. Almeida,³ R. Paniago,³ and C. W. A. Paschoal^{2,a)}

¹Departamento de Física, Universidade Federal do Maranhão, Campos VII, 65400-000 Codó - MA, Brazil

²Departamento de Física, Universidade Federal do Maranhão, Campus do Bacanga, 65085-580 São Luís - MA, Brazil

³Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, ICEx, 31270-901 Belo Horizonte - MG, Brazil

(Received 12 November 2014; accepted 10 May 2015; published online 4 June 2015)

Manganite with a double perovskite structure is an attractive material because of its interesting magnetoelectric and dielectric responses. In particular, colossal dielectric constant (CDC) behavior has been observed in $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ (LCMO) at radio frequencies and at room temperature. In this paper, we used infrared-reflectivity spectroscopy to study a LCMO ceramic obtained through a modified Pechini's method to determine the phonon contribution to the intrinsic dielectric response of the system and to investigate the CDC origin. The analysis of the main polar modes and of the obtained phonon parameters indicate that the CDC effect of LCMO is of pure extrinsic origin. In addition, we estimated the dielectric constant and the quality factor of the material in the microwave region to be $\epsilon'_s \sim 16$ and $Q_u \times f \sim 124$ THz, which verifies that LCMO is appropriate for application in microwave devices and circuitry. © 2015 AIP Publishing LLC.

[<http://dx.doi.org/10.1063/1.4921441>]

JOURNAL OF APPLIED PHYSICS **114**, 194102 (2013)



Spin-phonon coupling in $\text{Gd}(\text{Co}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_3$ perovskite

R. X. Silva,^{1,2} H. Reichlova,^{3,4} X. Marti,^{3,4,5} D. A. B. Barbosa,^{2,6} M. W. Lufaso,⁶ B. S. Araujo,⁷ A. P. Ayala,⁷ and C. W. A. Paschoal^{2,5,8,a)}

¹Curso Ciências Naturais, Universidade Federal do Maranhão, Campus VII, 65400-000 Codó-MA, Brazil

²Departamento de Física, Universidade Federal do Maranhão, Campus do Bacanga, 65085-580 São Luís-MA, Brazil

³Institute of Physics ASCR, v.v.i., Cukrovarnická 10, 162 53 Praha 6, Czech Republic

⁴Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, Ke Karlovu 5, 12116 Praha 2, Czech Republic

⁵Department of Materials Science and Engineering, University of California Berkeley, Berkeley, California 94720-7300, USA

⁶Department of Chemistry, University of North Florida, 1 UNF Drive, Jacksonville, Florida 32224, USA

⁷Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, P.O. Box 6030, 60455-970 Fortaleza-CE, Brazil

⁸Department of Physics, University of California Berkeley, Berkeley, California 94720-7300, USA

(Received 18 September 2013; accepted 24 October 2013; published online 15 November 2013)

We have investigated the temperature-dependent Raman-active phonons and the magnetic properties of $\text{Gd}(\text{Co}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_3$ perovskite ceramics in the temperature range from 40 K to 300 K. The samples crystallized in an orthorhombic distorted simple perovskite, whose symmetry belongs to the $Pnma$ space group. The data reveal spin-phonon coupling near the ferromagnetic transition occurring at around 120 K. The correlation of the Raman and magnetization data suggests that the structural order influences the magnitude of the spin-phonon coupling. © 2013 AIP Publishing LLC.

[<http://dx.doi.org/10.1063/1.4829902>]



Structural order, magnetic and intrinsic dielectric properties of magnetoelectric $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$



Rosivaldo X. Silva ^{a, b, c}, Alan S. de Menezes ^a, Rafael M. Almeida ^{c, d}, Roberto L. Moreira ^c, R. Paniago ^c, Xavi Marti ^e, Helena Reichlova ^e, Miroslav Maryško ^e, Marcos Vinicius dos S. Rezende ^f, Carlos William A. Paschoal ^{g, *}

^a Departamento de Física, Universidade Federal do Maranhão, Campus VII, 65400-000, Codó, MA, Brazil

^b Departamento de Física, Universidade Federal do Maranhão, Campus do Bacanga, 65085-580, São Luís, MA, Brazil

^c Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, ICEX, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brazil

^d Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão, Campus Imperatriz, 65919-050, Imperatriz, MA, Brazil

^e Institute of Physics ASCR, v.v.i., Cukrovarnická 10, 162 53, Praha 6, Czech Republic

^f Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 49500-000, Itabaiana, SE, Brazil

^g Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, 65455-900, Fortaleza, CE, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 August 2015

Received in revised form

6 November 2015

Accepted 17 November 2015

Available online 29 November 2015

Keywords:

$\text{La}_2\text{CoMnO}_6$

Double perovskite

Structural order

Magnetodielectric

Raman spectroscopy

Infrared spectroscopy

ABSTRACT

Rare-earth manganites with a double perovskite structure play an important role in the field of multiferroics and magnetoelectrics as they encompass remarkable dielectric properties, semiconductivity and ferromagnetism near room temperature. In this family, $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ is one of the most investigated compounds partially due to its ferromagnetic Curie temperature reaching up to 235 K. Since their magnetic and dielectric properties are strongly influenced by the B-site ordering of Co and Mn ions, understanding and mitigating the sources of structural disorder becomes a crucial task in order to produce functional materials. In this paper, we present a series of $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ ceramics covering a broad spectrum of B-site orderings obtained by employing different calcination temperatures and synthesis conditions. Consequently, the magnetic and intrinsic dielectric properties, which depend on the ordering, change accordingly. Next, we show that the intrinsic dielectric constant of $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ is weakly dependent on the calcination temperature and we argue that the early observed colossal dielectric constant is of an extrinsic origin. Finally, we report reduced dielectric losses upon changing the calcination temperatures thus enabling a tool for enhancing the unloaded quality factor as demanded by dielectric resonator at microwave frequencies applications.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

A.2 – Outros trabalhos publicados.



CrossMark

research papers

Acta Crystallographica Section B
Structural Science,
Crystal Engineering
and Materials

ISSN 2052-5192

Tolerance factor for pyrochlores and related structures

R. Mouta,^a R. X. Silva^b and
C. W. A. Paschoal^{a, c, d, * ‡}

In this work a new empirical tolerance factor for compounds with pyrochlore structure is proposed. This suggested tolerance factor is based on experimental structural data and on the tolerance factors proposed. However, since it does not depend on the structural data, this new tolerance factor permits the prediction of some properties of these compounds directly. Also, a good structure stability field for the pyrochlore formation is observed when this tolerance factor is used.

Received 11 March 2013

Accepted 23 July 2013

^aDepartamento de Física, CCET, Universidade Federal do Maranhão, 65085-580, São Luís – MA, Brazil, ^bCurso de Ciências Naturais, Universidade Federal do Maranhão, Campus VII, 65400-000, Codó – MA, Brazil,

^cDepartment of Materials Science and Engineering, University of California Berkeley, Berkeley, CA 94720-1760, USA, and

^dDepartment of Physics, University of California Berkeley, Berkeley, CA 94720-7300, USA

‡ Permanent address: DEFIS-UFMA: tel: +55 98 3272 9209; fax: +55 98 3272 8204. Alternative email addresses: paschoal.william@gmail.com; paschoal.william@berkeley.edu.

Correspondence e-mail: paschoal@ufma.br

A.3 – Artigos em fase de preparação.

“Multiple spin-phonon coupling in multiferroic Y_2CoMnO_6 ” – Rosivaldo X. Silva, et al. **Em fase de preparação.**

“Structural, local valence and influence of RE cation on infrared-reflectivity of RE_2CoMnO_6 (RE = La e Y) and $Gd(Co_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ ceramics”. Rosivaldo X. Silva, et al. **Em fase de preparação**

9 Referências

- [1] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, P. F. P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett* **61**, 2472 (1988).
- [2] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen, *Science* (80). **264**, 413 (1994).
- [3] N. A. Hill, *J. Phys. Chem. B* **104**, 6694 (2000).
- [4] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, *Nature* **442**, 759 (2006).
- [5] A. P. Pyatakov and A. K. Zvezdin, *Physics-Uspekhi* **55**, 557 (2012).
- [6] M. Azuma, K. Takata, T. Saito, S. Ishiwata, Y. Shimakawa, and M. Takano, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 8889 (2005).
- [7] P. Padhan, P. Leclair, A. Gupta, M. A. Subramanian, and G. Srinivasan, *J. Physics-Condensed Matter* **21**, 306004 (2009).
- [8] N. S. Rogado, J. Li, A. W. Sleight, and M. A. Subramanian, *Adv. Mater.* **17**, 2225 (2005).
- [9] M. Fiebig, *J. Phys. D-Applied Phys.* **38**, R123 (2005).
- [10] J. F. Scott, *Nat. Mater.* **6**, 256 (2007).
- [11] J. F. I. Zutic and S. D. Sarma, *Rev. Mod. Phys.* **76**, (2004).
- [12] J. Ryu, V. Carazo, K. Uchino, and H. E. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 4948 (2001).
- [13] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V Waghmare, N. a Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, and R. Ramesh, *Science* (80). **299**, 1719 (2003).
- [14] M. P. Singh, K. D. Truong, S. Jandl, and P. Fournier, *J. Appl. Phys.* **107**, 09D917 (2010).
- [15] D. Choudhury, P. Mandal, R. Mathieu, A. Hazarika, S. Rajan, A. Sundaresan, U. V Waghmare, R. Knut, O. Karis, P. Nordblad, and D. D. Sarma, *Phys. Rev.* **108**, 127201 (2012).
- [16] Y. Q. Lin and X. M. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.* **94**, 782 (2011).

- [17] R. N. Mahato, K. Sethupathi, and V. Sankaranarayanan, *J. Appl. Phys.* **107**, 09D714 (2010).
- [18] J. Krishna Murthy and a. Venimadhav, *J. Appl. Phys.* **111**, 024102 (2012).
- [19] J. Krishna Murthy and A. Venimadhav, *J. Appl. Phys.* **113**, 163906 (2013).
- [20] H. Schmid, *Ferroelectrics* **162**, 665 (1994).
- [21] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, *Nature* **426**, 55 (2003).
- [22] N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guha, and S. Cheong, *Nature* **429**, 392 (2004).
- [23] L. W. Martin, S. P. Crane, Y. H. Chu, M. B. Holcomb, M. Gajek, M. Huijben, C.-H. Yang, N. Balke, and R. Ramesh, *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 434220 (2008).
- [24] E. Ascher, H. Rieder, H. Schmid, and H. Stössel, *J. Appl. Phys.* **37**, 1404 (1966).
- [25] G. A. Smolensky, A. I. Agranovskaya, and V. A. Isupov, *Sov. Phys. Solid State* **1**, 149 (1959).
- [26] L. L. D and L. E. M, *Elektrodinamika Sploshnykh Sred (Electrodynamics of Continuous Media)* (Nauka, Moscow, 1992).
- [27] G. Srinivasan, *Annu. Rev. Mater. Res.* **40**, 153 (2010).
- [28] N. T. Dunning and H. D. Megaw, *Trans. Faraday Soc.* **42**, 705 (1994).
- [29] V. M. Goldschmidt, *Str. Nor. Vidensk-Akad. Oslo* **1**, (1926).
- [30] S. Vasala and M. Karppinen, *Prog. Solid State Chem.* **43**, 1 (2015).
- [31] A. M. Glazer, *Acta Crystallogr. Sect. B-Structural Sci.* **B 28**, 3384 (1972).
- [32] A. M. Glazer, *Acta Crystallogr. Sect. A Cryst. Physics, Diffraction, Theor. Gen. Crystallogr.* **31**, 756 (1975).
- [33] C. J. Howard and M. a Carpenter, *Acta Crystallogr. B.* **66**, 40 (2010).
- [34] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics* (Pergamon Press, 1980).
- [35] M. T. Anderson, K. B. Greenwood, G. A. Taylor, and K. R. Poeppelmeier, *Prog. Solid State*

- Chem. **22**, 197 (1993).
- [36] T. Kyômen, R. Yamazaki, and M. Itoh, Chem. Mater. **16**, 179 (2004).
- [37] K. H. J. Buschow and F. R. De Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials* (Kluwer Academic Publishers, New York, 2003).
- [38] G. F. Dionne, *Magnetic Oxides* (Springer US, Boston, MA, 2009).
- [39] J. B. Goodenough, A. Wold, J. Arnett, and N. Nenyunk, Phys. Rev. B **124**, 373 (1961).
- [40] J. Kanamori, J. Phys. Chem. Solids **10**, 87 (1959).
- [41] C. Narayana, V. S. Bhadram, M. Viswanathan, P. S. A. Kumar, A. B. Garg, R. Mittal, and R. Mukhopadhyay, **28**, 28 (2011).
- [42] F. N. Sayed, S. N. Achary, S. Deshpande, B. Rajeswari, R. M. Kadam, S. Dwebedi, A. K. Nigam, and A. K. Tyagi, Zeitschrift Für Anorg. Und Allg. Chemie **640**, 1907 (2014).
- [43] H. Z. Guo, A. Gupta, T. G. Calvarese, and M. A. Subramanian, Appl. Phys. Lett. **89**, 262503 (2006).
- [44] R. I. Dass and J. B. Goodenough, Phys. Rev. B **67**, 014401 (2003).
- [45] E. Granado, A. García, J. Sanjurjo, C. Rettori, I. Torriani, F. Prado, R. Sánchez, A. Caneiro, and S. Oseroff, Phys. Rev. B **60**, 11879 (1999).
- [46] W. Baltensperger and J. S. Helman, Helv. Phys. Acta **41**, 668 (1968).
- [47] M. P. Pechini, 3.330.697 (1967).
- [48] C. L. Bull, D. Gleeson, and K. S. Knight, J. Phys. Condens. Matter **15**, 4927 (2003).
- [49] A.C. Larson and R. B. Von Dreele, Gen. Struct. Anal. Syst. (1994).
- [50] C. C. Marsh, A. Clark, Philos. Mag. **19**, 449 (1969).
- [51] J. Rodríguez-Carvajal, Phys. B Condens. Matter **192**, 55 (1993).
- [52] L. Piseri and G. Zerbi, J. Mol. Spectrosc. **26**, 254 (1968).
- [53] T. Shimanouchi, M. Tsuboi, and T. Miyazawa, J. Chem. Phys. **35**, 1597 (1961).
- [54] K. D. Truong, M. P. Singh, S. Jandl, and P. Fournier, Phys. Rev. B **80**, 134424 (2009).

- [55] K. D. Truong, J. Laverdière, M. P. Singh, S. Jandl, and P. Fournier, *Phys. Rev. B* **76**, 132413 (2007).
- [56] R. Dass and J. Goodenough, *Phys. Rev. B* **67**, 014401 (2003).
- [57] F. N. Sayed, S. N. Achary, O. D. Jayakumar, S. K. Deshpande, P. S. R. Krishna, S. Chatterjee, P. Ayyub, and A. K. Tyagi, *J. Mater. Res.* **26**, 567 (2011).
- [58] a J. Barón-González, C. Frontera, J. L. García-Muñoz, B. Rivas-Murias, and J. Blasco, *J. Phys. Condens. Matter* **23**, 496003 (2011).
- [59] S. Yáñez-Vilar, M. Sánchez-Andújar, J. Rivas, and M. a. Señarís-Rodríguez, *J. Alloys Compd.* **485**, 82 (2009).
- [60] R. Dass and J. Goodenough, *Phys. Rev. B* **67**, 014401 (2003).
- [61] T. Kyômen, R. Yamazaki, and M. Itoh, *Chem. Mater.* **15**, 4798 (2003).
- [62] I. O. Troyanchuk, A. P. Sazonov, and H. Szymczak, *J. Exp. Theor. Phys.* **99**, 363 (2004).
- [63] M. Viswanathan, P. S. A. Kumar, V. S. Bhadram, C. Narayana, A. K. Bera, and S. M. Yusuf, *J. Phys. Condens. Matter* **22**, 346006 (2010).
- [64] P. A. Joy, Y. B. Kholam, S. K. Date, and I. La, *Phys. Rev. B* **62**, 8608 (2000).
- [65] P. A. Joy, Y. B. Kholam, S. N. Patole, and S. K. Date, *Mater. Lett.* **46**, 261 (2000).
- [66] F. N. Sayed, S. N. Achary, S. Deshpande, B. Rajeswari, R. M. Kadam, S. Dwebedi, A. K. Nigam, and A. K. Tyagi, *Zeitschrift Für Anorg. Und Allg. Chemie* **640**, 1907 (2014).
- [67] G.K. Williamson, W.H. Hall, *Acta Met.* **1**, 22 (1953).
- [68] J. F. Moulder and J. Chastain, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data* (Perkin Elmer Corp., 1992).
- [69] J. K. Murthy and A. Venimadhav, *J. Appl. Phys.* **113**, 163906 (2013).
- [70] A. T. Fulmer, J. Dondlinger, and M. A. Langell, *Appl. Surf. Sci.* **305**, 544 (2014).
- [71] A. J. Barón-González, C. Frontera, J. L. García-Muñoz, B. Rivas-Murias, and J. Blasco, *J. Phys. Condens. Matter* **23**, 496003 (2011).

- [72] Y. Bai, Y. Xia, H. Li, L. Han, Z. Wang, X. Wu, S. Lv, X. Liu, and J. Meng, (2012).
- [73] R. L. Moreira, F. M. Matinaga, and A. Dias, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 428 (2001).
- [74] J. E. F. S. Rodrigues, D. M. Bezerra, A. R. Paschoal, A. P. Maciel, and C. W. D. A. Paschoal, *Vib. Spectrosc.* **72**, 8 (2014).
- [75] J. Deng, J. Chen, R. Yu, G. Liu, and X. Xing, *J. Alloy. Compd.* **472**, 502 (2009).
- [76] J. E. F. S. Rodrigues, D. Morais Bezerra, A. Pereira Maciel, and C. W. a. Paschoal, *Ceram. Int.* **40**, 5921 (2014).
- [77] J. E. F. S. Rodrigues, E. Moreira, D. M. Bezerra, A. P. Maciel, and C. W. de Araujo Paschoal, *Mater. Res. Bull.* **48**, 3298 (2013).
- [78] J. Brugess, H. Gou, A. Gupta, and S. Street, *Vibrational Spectrosc.* **48**, 113 (2008).
- [79] M. P. Singh, K. Truong, S. Jandl, and P. Fournier, *Phys. Rev. B* **79**, 224421 (2009).
- [80] M. Iliev, M. Abrashev, A. Litvinchuk, V. Hadjiev, H. Guo, and A. Gupta, *Phys. Rev. B* **75**, 104118 (2007).
- [81] R. B. Macedo Filho, A. Pedro Ayala, and C. William de Araujo Paschoal, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 192902 (2013).
- [82] M. N. Iliev, M. V Abrashev, A. P. Litvinchuk, V. G. Hadjiev, H. Guo, and A. Gupta, 1 (2007).
- [83] R. X. Silva, H. Reichlova, X. Marti, D. A. B. Barbosa, M. W. Lufaso, B. S. Araujo, a. P. Ayala, and C. W. A. Paschoal, *J. Appl. Phys.* **114**, 194102 (2013).
- [84] S. Zhao, L. Shi, S. Zhou, J. Zhao, H. Yang, and Y. Guo, *J. Appl. Phys.* **106**, 123901 (2009).
- [85] K. Truong, J. Laverdière, M. P. Singh, S. Jandl, and P. Fournier, *Phys. Rev. B* **76**, 132413 (2007).
- [86] H. Z. Guo, A. Gupta, J. Zhang, M. Varela, and S. J. Pennycook, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 202509 (2007).
- [87] F. Gervais and B. Piriou, *Phys. Rev. B Solid State* **10**, 1642 (1974).
- [88] G. Santosh Babu, V. Subramanian, V. R. K. Murthy, R. L. Moreira, and R. P. S. M. Lobo, *J. Appl. Phys.* **103**, 084104 (2008).
- [89] G. S. Babu, V. Subramanian, V. R. K. Murthy, I.-N. Lin, C.-T. Chia, and H.-L. Liu, *J. Appl.*

- Phys. **102**, 064906 (2007).
- [90] A. Dias, G. Subodh, M. T. Sebastian, M. M. Lage, and R. L. Moreira, Chem. Mater. **20**, 4347 (2008).
- [91] R. Zurmühlen, J. Petzelt, S. Kamba, V. V. Voitsekhovskii, E. Colla, and N. Setter, J. Appl. Phys. **77**, 5341 (1995).
- [92] J. Hlinka, J. Petzelt, S. Kamba, D. Noujni, and T. Ostapchuk, Phase Transitions **79**, 41 (2006).
- [93] R. X. Silva, R. L. Moreira, R. M. Almeida, R. Paniago, and C. W. A. Paschoal, [Http://www.cornell.edu/](http://www.cornell.edu/) **arXiv:1411**, (2014).
- [94] S. Yáñez-Vilar, M. Sánchez-Andújar, J. Rivas, and M. A. Señarís-Rodríguez, J. Alloys Compd. **485**, 82 (2009).
- [95] M. Zhu, Y. Lin, E. W. C. Lo, Q. Wang, and Z. Zhao, Appl. Phys. Lett. 062406 (2012).
- [96] Y. Q. Lin and X. M. Chen, J. Am. Ceram. Soc. **94**, 782 (2011).
- [97] M. C. Ferrarelli, D. C. Sinclair, A. R. West, H. A. Dabkowska, A. Dabkowski, and G. M. Luke, J. Mater. Chem. **19**, 5916 (2009).
- [98] M. Viswanathan, P. S. A. Kumar, V. S. Bhadram, C. Narayana, A. K. Bera, and S. M. Yusuf, J. Physics-Condensed Matter **22**, 1 (2010).
- [99] M. A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B. A. Reisner, and A. W. Sleight, J. Solid State Chem. **151**, 323 (2000).
- [100] C. C. Holmes, T. Vogt, S. M. Shapiro, S. Wakimoto, and A. P. Ramirez, Science (80). **293**, 673 (2001).
- [101] C. P. L. Rubinger, R. L. Moreira, G. M. Ribeiro, F. M. Matinaga, S. Autier Laurent, B. Mercey, and R. P. S. M. Lobo, J. Appl. Phys. **110**, 074102 (2011).
- [102] A. Venimadhav, D. Chandrasekar, and J. K. Murthy, Appl. Nanosci. **3**, 25 (2013).
- [103] H.L. Liu, H.C. Hsueh, I.N. Lin, M.T. Yang, W.-C. Lee, Y.C. Chen, C.T. Chia, and H.F. Cheng, J. Phys. Condens. Matter **23**, 225901 (2011).
- [104] M. Iliev, M. Abrashev, A. Litvinchuk, V. Hadjiev, H. Guo, and A. Gupta, Phys. Rev. B **75**, 104118 (2007).

- [105] K. D. Truong, J. Laverdière, M. P. Singh, S. Jandl, and P. Fournier, *Phys. Rev. B* **76**, 132413 (2007).
- [106] G. Deng, N. Xanthopoulos, and P. Muralt, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 172909 (2008).
- [107] Y. Okimoto, T. Katsufuji, A. Urushibara, T. Arima, and Y. Tokura, *Phys. Rev. L* **75**, 109 (1995).
- [108] I. Fina, L. Fàbrega, X. Martí, F. Sánchez, and J. Fontcuberta, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 232905 (2010).
- [109] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, *Nature* **426**, 55 (2003).
- [110] S. Baidya and T. Saha-Dasgupta, *Phys. Rev. B* **84**, 035131 (2011).
- [111] K. Truong, M. P. Singh, S. Jandl, and P. Fournier, *Phys. Rev. B* **80**, 134424 (2009).
- [112] S. M. Zhou, Y. Q. Guo, J. Y. Zhao, S. Y. Zhao, and L. Shi, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 262507 (2010).
- [113] Y. Bai, X. Liu, Y. Xia, H. Li, X. Deng, L. Han, Q. Liang, X. Wu, Z. Wang, and J. Meng, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 222907 (2012).
- [114] S. Kazan, F. a. Mikailzade, M. Özdemir, B. Aktaş, B. Rameev, a. Intepe, and a. Gupta, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 072511 (2010).
- [115] S. Lv, H. Li, Z. Wang, L. Han, Y. Liu, X. Liu, and J. Meng, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 202110 (2011).
- [116] R. B. Macedo Filho, A. Pedro Ayala, and C. W. de A. Paschoal, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 192902 (2013).
- [117] W. S. Ferreira, J. A. Moreira, A. Almeida, M. R. Chaves, J. P. Araújo, J. B. Oliveira, J. M. M. Da Silva, M. A. Sá, T. M. Mendonça, and P. S. Carvalho, *Phys. Rev. B* **79**, 054303 (2009).
- [118] H. S. Nair, D. Swain, H. N., S. Adiga, C. Narayana, and S. Elizabeth, *J. Appl. Phys.* **110**, 123919 (2011).
- [119] M. N. Iliev, H. Guo, and a. Gupta, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 151914 (2007).
- [120] X. Luo, Y. P. Sun, B. Wang, X. B. Zhu, W. H. Song, Z. R. Yang, and J. M. Dai, *Solid State Commun.* **149**, 810 (2009).

- [121] M. Iliev, M. Abrashev, a. Litvinchuk, V. Hadjiev, H. Guo, and a. Gupta, *Phys. Rev. B* **75**, 104118 (2007).
- [122] S. Zhao, L. Shi, S. Zhou, J. Zhao, H. Yang, and Y. Guo, *J. Appl. Phys.* **106**, 123901 (2009).
- [123] Z. Zhang, H. Jian, X. Tang, J. Yang, X. Zhu, and Y. Sun, *Dalton Trans.* **41**, 11836 (2012).
- [124] A. Dias, L. A. Khalam, M. T. Sebastian, C. W. A. Paschoal, and R. L. Moreira, *Chem. Mater.* **18**, 214 (2006).
- [125] X. L. Wang, J. Horvat, H. K. Liu, A. H. Li, and S. X. Dou, *Solid State Commun.* **118**, 27 (2001).
- [126] M. W. Lufaso and P. M. Woodward, *Acta Crystallogr. B.* **57**, 725 (2001).
- [127] O. Peña, P. Barahona, V. Gil, J. Tartaj, and C. Moure, *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.* **47**, 138 (2008).
- [128] C. M. O. PEÑA, P. BARAHONA, V. GIL, J. TARTAJ, *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.* **47**, 138 (2008).
- [129] W. Wei-Ran, X. Da-Peng, S. Wen-Hui, D. Zhan-hui, X. Yan-Feng, and S. Geng-Xin, *Chinese Phys. Lett.* **2400**, 2400 (2005).
- [130] E. Dowty, *Phys. Chem. Miner.* **14**, 67 (1987).
- [131] M. N. Iliev, H.-G. Lee, V. N. Popov, Y. Y. Sun, C. Thomsen, R. L. Meng, and C. W. Chu, *Phys. Rev. B* **57**, 2872 (1998).
- [132] W. Ferreira, J. Agostinho Moreira, a. Almeida, M. Chaves, J. Araújo, J. Oliveira, J. Machado Da Silva, M. Sá, T. Mendonça, P. Simeão Carvalho, J. Kreisel, J. Ribeiro, L. Vieira, P. Tavares, and S. Mendonça, *Phys. Rev. B* **79**, 054303 (2009).
- [133] C. L. Bull and P. F. McMillan, *J. Solid State Chem.* **177**, 2323 (2004).
- [134] M. Balkanski, R. F. Wallis, and E. Haro, *Phys. Rev. B* **28**, 1928 (1983).
- [135] M. Iliev, P. Padhan, and a. Gupta, *Phys. Rev. B* **77**, 172303 (2008).
- [136] M. N. Iliev, M. M. Gospodinov, M. P. Singh, J. Meen, K. D. Truong, P. Fournier, and S. Jandl, *J. Appl. Phys.* **106**, 023515 (2009).
- [137] A. Ishikawa, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 136401 (2004).

- [138] C. L. Bull, D. Gleeson, and K. S. Knight, *J. Phys. Condens. Matter* **15**, 4927 (2003).
- [139] G. Sharma, J. Saha, S. D. Kaushik, V. Siruguri, and S. Patnaik, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 012903 (2013).
- [140] R. Ding, C. Li, L. Wang, and R. Hu, *Appl. Catal. A Gen.* **465-465**, 261 (2013).
- [141] S. Yáñez-Vilar, a. Castro-Couceiro, B. Rivas-Murias, a. Fondado, J. Mira, J. Rivas, and M. a. Señarís-Rodríguez, *Zeitschrift Für Anorg. Und Allg. Chemie* **631**, 2265 (2005).