

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS
EXATAS

VINICIUS TADEU SANTANA

Medidas de ressonância de spin eletrônico (RSE) em polianilina dopada com plastificante e de condutividade a.c. e RSE em óxidos.

Rio Claro

2013

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO
DE MESQUITA FILHO”
Instituto de Geociências e Ciências Exatas Câmpus de
Rio Claro

VINICIUS TADEU SANTANA

Medidas de ressonância de spin eletrônico (RSE) em
polianilina dopada com plastificante e de
condutividade a.c. e RSE em óxidos.

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
do Câmpus de Rio Claro, da Universidade
Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”,
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Mestre em Física.

Área de Concentração: Física da Matéria
Condensada
Orientador: Prof. Dr. Lygia Christina de
Moura Walmsley

VERSÃO ORIGINAL

Rio Claro

2013

530
S231m Santana, Vinicius Tadeu
Medidas de ressonância de spin eletrônico (RSE) em polianilina dopada com plastificante e de condutividade a.c. e RSE em óxidos / Vinicius Tadeu Santana. - Rio Claro : [s.n.], 2013
81 f. : il., figs., gráfs., tabs., fots.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Lygia Christina de Moura Walmsley

1. Física. 2. Polímeros condutores. 3. Ressonância de spin eletrônico. 4. Perovskitas duplas. 5. Condutividade a.c. 6. Multiferróicos. I. Título.

VINICIUS TADEU SANTANA

Medidas de ressonância de spin eletrônico (RSE) em polianilina dopada com plastificante e de condutividade a.c. e RSE em óxidos.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Lygia Christina de Moura Walmsley

Prof. Dr. Jose Pedro Donoso Gonzalez

Prof. Dr. Valdeci Pereira Mariano de Souza

VERSÃO ORIGINAL

Rio Claro, 06 de fevereiro de 2013

Dedico esta dissertação à minha família.

AGRADECIMENTOS

Muitos dizem que ciência é uma arte. Se fosse um quadro, eu compararia a um mosaico coletivo em que cada colaborador ajuda a encaixar peças e figuras da forma mais harmoniosa possível, mesmo que isso signifique uma aparência um pouco assimétrica no produto final. Agradeço então, em primeiro lugar ao grande artista, Deus, que deu-nos a natureza para que pudéssemos criar fantásticas reproduções da obra dele com um toque nosso.

Vislumbrar o mosaico completo, as vezes, ofusca as interações entre as peças vizinhas e, inclusive, as invisíveis e infinitas forças que compõe as peças individuais. Por isso, guardo esse espaço para agradecer àqueles que participam do fazer de toda essa arte.

A meus pais pela vida e por me apoiarem e incentivarem em todos os aspectos dela. A minha irmã, Isabella, que talvez ainda não consiga ler este agradecimento, mas cujo carinho e existência colaboram para que tudo faça sentido. A minha madrinha, Gisela, por participar ativamente de cada passo, numa torcida que emociona muito. A meu irmão, meus primos, minha tia Laine e todos os outros tios e tias que fazem da família um porto seguro.

À equipe da EE Genaro Domarco e em especial ao Prof. Amaral Crepaldi Filho, que acreditaram e investiram em mim abrindo caminho para todas as minhas conquistas.

Ao Dr. David Djurado, do CEA-Grenoble, pelas amostras de polianilina e pelas discussões e contribuições na análise e interpretação dos resultados deste e de outros trabalhos.

Ao Dr. Otaciro Nascimento Rangel, da USP/São Carlos, pelas medidas de Ressonância de Spin Eletrônico nas polianilinas, feitas cuidadosamente e com muita qualidade. Agradeço também pela disponibilidade de seu laboratório para novas medidas, como a que foi realizada numa amostra de manganato de bismuto cujo resultado viabilizou o desenvolvimento de um estágio de pesquisa no exterior pela FAPESP (programa BEPE). Agradeço ainda a disposição e entusiasmo com a ciência e pela disponibilidade em seguir os estudos iniciados durante o desenvolvimento deste trabalho de Mestrado como meu orientador para o Doutorado.

Ao Dr. Leandro Feliz Bufaical pelas amostras de perovskitas duplas cedidas para o desenvolvimento de uma parte deste trabalho.

Ao amigo Igor Fier do grupo de Medidas Elétricas de Rio Claro, por todas as medidas preliminares, pelas ideias, discussões frutíferas, pelo ensino e colaboração não só do preparo das amostras de manganato de bismuto como das técnicas de medidas, softwares e equipamentos usados no laboratório.

Ao Dr. Dante Luis Chinaglia por disponibilizar o laboratório de química para a síntese de amostras.

Aos Dr. Rüdiger-A. Eichel e Dr. Peter Jakes por terem viabilizado a estadia em seu grupo de pesquisas em Karlsruhe e pela disponibilidade, paciência, discussões científicas, ensino das técnicas de medidas, análise e simulação de dados de Ressonância de Spin Eletrônico. E também, agradeço a todos os colegas que conheci durante a estadia de dois meses na Alemanha.

A Dr. Sandra Franchetti, por ter me ensinado os primeiros caminhos na ciência e na ciência dos polímeros.

Ao Dr. Edson Denis Leonel, por estar a frente da pós-graduação no departamento de Física sempre com disponibilidade para atender as necessidades e sugestões dos alunos.

Ao Dr. Roberto Lagos, pela disponibilidade em discutir sobre física e ensinar, sempre.

Ao Dr. Mariano de Souza, por estar sempre disposto a conversar sobre física, pelos conselhos e por ter recomendado a Professora Lygia como orientadora de Mestrado.

À Professora Dr. Lygia Christina de Moura Walmsley, em primeiro lugar, por viabilizar minha volta à Universidade e ao meio acadêmico. Tenho tido sorte com meus orientadores, mas aproveito a ocasião para ressaltar a sua sensibilidade e visão para as coisas da vida e da ciência. Agradeço a disponibilidade incondicional, seja via Skype, pessoalmente ou telefone. Agradeço também a prontidão na busca de uma solução para os mais variados problemas, desde os burocráticos e de prazos até os científicos. Agradeço por fim pelos conselhos, pelas correções, pelo aprendizado e pelas recomendações a respeito do futuro. Também agradeço pela oportunidade de podermos continuar trabalhando juntos durante o doutorado.

Aos funcionários do departamento, da biblioteca e do IGCE também pelo esforço para manter tudo funcionando em perfeita ordem para que possamos dar sequência ao trabalho científico no Campus. Em especial faço um agradecimento a Rosana Pesce pela prontidão e eficiência em resolver os assuntos relacionados a FAPESP e a Monica Maria Caes pelo apoio nos assuntos relacionados a biblioteca.

A minha querida Silvana Beani Poiani agradeço por estar ao meu lado sempre que isso é bom e por divergir quando necessário. Por todo o incentivo, em especial, para que eu tivesse conseguido terminar esse trabalho no prazo. Por ouvir o que eu tenho para dizer mesmo quando não compreende. Por me compreender mesmo quando eu não tenho nada a dizer.

Ao Seu Pedro pelas lições de vida e fé.

Por fim e não menos importante, agradeço aos amigos que desde pagar um almoço até te levar de carro para outra cidade, não medem esforços para fazer valer o significado da amizade. É bom poder contar com as pessoas e que elas possam contar conosco, afinal, embora sejamos seres individuais, a coletividade é que faz o mundo valer a pena. Agradeço aos velhos atuais amigos de Mirassol e, embora possa incorrer em falhas por

esquecimento, gostaria de agradecer nominalmente aos amigos de Rio Claro que ajudaram os últimos dois anos a serem mais leves: Tiago Botari, Rivânia Teixeira, Rafael Bizão, Everton Rosado, William Chiappim, Renato Martins, Géssica Rinaldi, Amanda Prina, Sabrina Santos, Carlos Awano, Julia Guermandi, Priscila Carvalho, Pamela da Matta, Angelica Stein. Enfim, obrigado a todos os meus amigos por emprestarem os ouvidos, e as vezes o pés e braços para que eu pudesse realizar as tarefas dos dia-a-dia.

À FAPESP pelo apoio financeiro.

“A hipótese reducionista não implica de modo algum uma construcionista: a habilidade de reduzir tudo a simples leis fundamentais não implica a habilidade de reconstruir o universo a partir destas leis”.

P. W. Anderson, físico norte-americano.

Resumo

Santana, V. T. **Medidas de ressonância de spin eletrônico (RSE) em polianilina dopada com plastificante e de condutividade a.c. e RSE em óxidos.** 2012 81 p. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Rio Claro, 2013.

Este trabalho está dividido em três partes principais agrupadas segundo os materiais investigados. Na primeira parte descrevemos o estudo, através da técnica de Ressonância de Spin Eletrônico (RSE) em banda X, de um filme auto-montado da polianilina dopada com plastificante éster di-n-dodecil de ácido sulfosuccínico (PANI-DDoESSA)_{0.5}. Através de todos os parâmetros extraídos pelo ajuste dos espectros obtidos com a técnica, observamos uma transição de um estado delocalizado para um estado localizado em que os pólarons podem ser modelados por dímeros de spin 1/2 com interação intra e inter-dímero. Como as medidas foram realizadas para duas orientações de campo magnético, uma anisotropia no comportamento de todos os parâmetros de RSE ficou evidenciada. Abaixo de 5K essa anisotropia mostrou a presença de um termo de Dzyaloshinskii-Moriya (DM) responsável por características de ferromagnetismo fraco em baixa temperatura no estado fundamental. Propusemos um termo de DM no plano do filme condizente com as propriedades de simetria dos cristalitos. Na segunda parte, apresentamos medidas de condutividade a.c. para as séries inéditas de $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ e $\text{Sr}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{FeIrO}_6$ numa configuração capacitiva. Mostramos que perturbações muito pequenas, como a pressão exercida pelo porta-amostras de mola, estimula diferentes comportamentos nas propriedades elétricas a.c.. Nestas amostras policristalinas, efeitos da granularidade possivelmente dominam a condutividade, e o efeito de ciclagens térmicas ou da aplicação de pequenas pressões deve ser estabelecido de modo que medidas de condutividade a.c. possam contribuir na identificação de características magnéticas nesses sistemas. Na terceira parte, a síntese de amostras em pó e pastilha de cerâmicas multiferróicas BiMn_2O_5 é apresentada. O mecanismo da ferroeletricidade neste material ainda não é inteiramente compreendido, de modo que defeitos como vacâncias de oxigênio podem estar associados as causas extrínsecas dessa propriedade. Discutimos a possibilidade de avaliar a presença desses defeitos na estrutura deste material através do comportamento magnético estudado via Ressonância de Spin Eletrônico apresentando um conjunto de técnicas teóricas, computacionais e experimentais com potencial para determinação da estrutura dos defeitos e para o estudo dos íons Mn^{4+} e Mn^{3+} na estrutura.

Palavras-chave: Polímeros condutores. Ressonância de Spin Eletrônico. Perovskitas duplas. Condutividade a.c. Multiferróicos. Defeitos.

Abstract

Santana, V. T. **Electron spin resonance (ESR) in plastdoped polyanilines and AC conductivity and ESR in oxides.** 2012 81 p. Dissertation (Master in Applied Physics) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Rio Claro, 2013.

This work is divided in three main parts regarding the investigated materials. In the first part, an Electron Spin Resonance (ESR) study of a film of the polyaniline plastdoped with di-n-dodecil ester of sulfosuccinic acid (PANI-DDoESSA)_{0.5} is presented. Through ESR parameters extracted from fittings of the spectra, it is possible to observe a transition between delocalized and localized states (metal-insulator transition) in which polarons could be modeled as spin-1/2 dimers with inter and intradimer interactions. The measurements were performed with the magnetic field oriented parallel and perpendicular to the film surface allowing an anisotropic behaviour to be evidenced from all ESR parameters. Below 5 K this anisotropy showed a Dzyaloshinskii-Moriya (DM) interaction causing a weak ferromagnetism for low temperatures in the ground state. We suggest an in-plane DM vector in accordance with symmetry properties of the crystallites. In the second part, we present a.c. conductivity measurements for the novel double perovskite series $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ e $\text{Sr}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{FeIrO}_6$ in a capacitive configuration. It is showed that small perturbations like the pressure made by the sample holder can stimulate different behaviours in a.c. electrical properties. Granularity possibly dominates the conductivity in those polycrystalline samples, and thermal cycling or small pressure effects must be established in such a way that a.c. conductivity helps to guess magnetic characteristics in such systems. In the third part, synthesis of powder and pellets samples of multiferroic ceramics BiMn_2O_5 is presented. The ferroelectricity mechanism of this material has not been fully understood yet. However, defects like oxygen vacancies could be associated as extrinsic causes for this phenomenon. We discuss the possibility to evaluate the presence of such defects using the magnetic properties of the paramagnetic centers through ESR in this material, thus we present a theoretical, computational and experimental way to determine the defect structure and to study the Mn^{4+} e Mn^{3+} ions in the structure.

Keywords: Conducting polymers. Electronic spin resonance. Double perovskites. a.c. conductivity. Multiferroics. Defects.

SUMÁRIO

Medidas de Ressonância de Spin Eletrônico em polianilina dopada com plastificante

1	INTRODUÇÃO	p. 14
1.1	Polímeros condutores	p. 14
1.1.1	Polianilinas	p. 16
1.2	Dímeros de spin 1/2	p. 18
1.3	Ressonância de Spin Eletrônico	p. 19
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	p. 22
2.1	Hamiltoniano de Spin	p. 22
2.2	Ferromagnetismo fraco	p. 27
2.3	Paramagnetismo de Pauli	p. 30
2.4	Formas de linha	p. 30
3	RSE EM POLIANILINA DOPADA COM PLASTIFICANTE	p. 34
3.1	Experimento	p. 36
3.2	Resultados e discussão	p. 37
3.2.1	Estudo em função da potência	p. 37
3.2.2	Estudo em função da temperatura	p. 37
3.3	Conclusão e perspectivas	p. 45

Medidas de condutividade a.c. nas séries inéditas de perovs-

kitas duplas $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ e $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$	47
---	-----------

4 CONDUCTIVIDADE A.C. NAS SÉRIES INÉDITAS DE PEROVSKITAS DUPLAS $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ E $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$	p. 48
4.1 Formas de análise dos resultados	p. 50
4.2 Técnicas Experimentais	p. 53
4.3 Resultados Experimentais	p. 54
4.3.1 Medidas de condutividade transversal na série $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$	p. 54
4.3.2 Medidas de condutividade transversal na série $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$	p. 57
4.4 Conclusões	p. 62

Síntese de amostras policristalinas de BiMn_2O_5 e medidas de Ressonância de Spin Eletrônico	64
--	-----------

5 SÍNTESE DE AMOSTRAS POLICRISTALINAS DE BiMn_2O_5 E MEDIDAS DE RESSONÂNCIA DE SPIN ELETRÔNICO	p. 65
5.1 Introdução	p. 65
5.2 Síntese e difração de raios X	p. 66
5.3 Modelo de Superposição de Newman (MSN)	p. 69
5.3.1 Simulação do MSN	p. 71
5.4 Medidas e simulação dos espectros de RSE	p. 72
5.5 Conclusões e perspectivas	p. 75

Referências Bibliográficas	p. 76
-----------------------------------	--------------

*Medidas de Ressonância de Spin
Eletrônico em polianilina dopada
com plastificante*

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 Polímeros condutores

Polímeros orgânicos são materiais considerados isolantes e geralmente desinteressantes do ponto de vista das propriedades eletrônicas. Embora esse fato seja verdadeiro no caso de polímeros com cadeia saturada (na qual os elétrons de valência de todos os átomos de carbono estão envolvidos em ligações covalentes), a situação é muito mais interessante em polímeros conjugados, em que as cadeias tem duplas ligações C=C conjugadas, isto é, são separadas por ligações simples (vide alternância das ligações nas estruturas 1.1 [1]).

Neles, a hibridização sp^2 ocasiona um elétron π despareado por átomo de carbono [2]. Como resultado, a estrutura eletrônica determinada pela simetria da cadeia (por exemplo, número e tipo de átomos no monômero) possibilita comportamentos intrínsecos do tipo semicondutor ou até mesmo metálico. Em 1977, a pesquisa em polímeros condutores foi impulsionada pela descoberta de que o poliacetileno podia ser dopado em temperatura ambiente, após a síntese, aumentando sua condutividade em mais de 12 ordens de grandeza [3]. Na década seguinte, o método de dopagem foi generalizado e aplicado a um grande número de sistemas conjugados. A habilidade de polímeros com elétrons π de serem reversivelmente dopados a temperatura ambiente, e após a síntese, os faz fundamentalmente diferentes de semicondutores covalentes convencionais. O campo de pesquisa em polímeros condutores é atraente não somente devido ao interesse fundamental na dopagem e nas transições metal-isolante induzidas por dopagem como também com respeito a físico-química deles no seu estado semicondutor não dopado, interessante

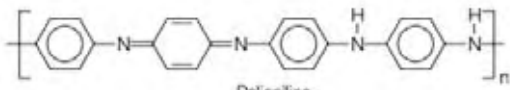
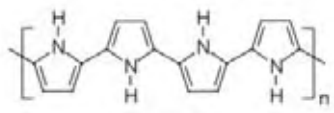
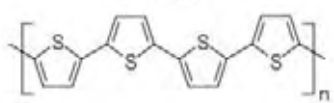
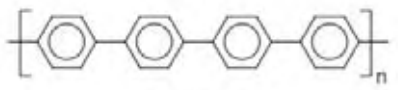
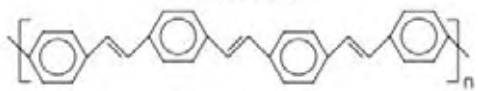
Polímero condutor	Condutividade / S cm ⁻¹
 Poliacetileno	10 ³ a 10 ⁶
 Polianilina	10 a 10 ³
 Polipirrol	600
 Politiofeno	200
 Poli(p-fenileno)	500
 Poli(p-fenileno vinileno)	1

Figura 1.1: Estrutura dos principais polímeros intrinsecamente condutores.

para a construção de dispositivos eletrônicos “plásticos” [4]. Através da concentração de dopantes, as propriedades óticas e eletrônicas de polímeros condutores podem ser controladas numa ampla faixa correspondente àquelas de metais até isolantes. Além do efeito nas propriedades elétricas, a dopagem desses materiais pode ocasionar o aparecimento de ordenamentos magnéticos cuja origem tem sido discutida e investigada e está intimamente ligada ao mecanismo de condução.

Sabe-se que em moléculas orgânicas conjugadas é comum que a geometria de equilíbrio no estado ionizado seja diferente daquela do estado fundamental [5]. A estrutura eletrônica de polímeros conjugados foi descrita por Su, Schrieffer e Heeger (SSH) (1979 [6] e 1980 [7]) em termos de um modelo *tight-binding* quase unidimensional no qual elétrons π são acoplados por distorções na estrutura do polímero por interações elétron-fônon. Em outras palavras, para polímeros conjugados, é energeticamente mais favorável localizar a carga em excesso na cadeia em uma região onde a geometria seja localmente distorcida e esta distorção da cadeia ao redor da carga é interpretada como produto de um forte acoplamento elétron-fônon. As consequências desta localização de carga sobre o espectro eletrônico são um pouco diferentes dependendo do grupo de simetria a que o polímero pertence, isto é, caso o polímero possua ou não estado fundamental degenerado em relação à simetria. No modelo SSH, a fotoexcitação das ligações π cria esses estados auto-localizados, excitações não-lineares nos polímeros condutores: sólitons (em sistemas

com estado fundamental degenerado), pólarons e bipólarons.

Na maioria dos polímeros, o estado fundamental não é degenerado. Neste caso, existem duas possibilidades para a acomodação das cargas em excesso nas cadeias e consequentemente há uma discussão sobre qual deles é mais estável. Pares de pólarons podem tanto se mover como pólarons carregados ou formar excitons de pólarons ligados, isto é, bipólarons neutros ligados por uma combinação de atração Coulombiana e de distorção compartilhada. Cálculos teóricos indicaram que pólarons são instáveis com respeito ao pareamento de seus spins e a formação de um bipolaron duplamente carregado de spin nulo [8, 9]. No entanto, o aparecimento de uma linha de RSE para polímeros condutores sugere o uso do conceito de bandas de pólarons ferro- e antiferromagneticamente acoplados e bipólarons com diferentes estados de spin singlete, $S=0$, ou tripleto, $S=1$, para explicar tanto o comportamento ferromagnético quanto a dependência da magnetização com o campo magnético observados em pastilhas dopados de poli(3-metiltiofeno) e polipirrol [10]. Bussac e Zuppiroli [11] calcularam estados singlete ($S=0$) e tripleto ($S=1$) para um bipolaron com o modelo adiabático contínuo incluindo repulsões Coulombianas de curto alcance entre elétrons e atração entre os íons dopantes. Kahol *et al.* [12, 13] aplicaram este modelo na análise de dados de susceptibilidade magnética em vários polímeros condutores e foram os primeiros a apontar a importância de levar a interação de troca em consideração na análise de dados magnéticos em polímeros condutores. Um modelo de *clusters* de pólarons também foi proposto por Zuppiroli *et al.* [14] para explicar evidências de correlação entre pólarons observadas em dados de magnetoresistência. Vemos que ainda há alguma controvérsia a respeito dos defeitos mais estáveis em polímeros condutores, daí a importância de acumularmos mais informações a respeito das propriedades e fenômenos observados nesses materiais.

Neste trabalho, estudamos o comportamento magnético local de um filme automontado de polianilina dopada com plastificante através da técnica de RSE supondo um modelo em que os estados localizados são pólarons de spin $1/2$ interagentes.

Apresentamos na próxima subseção algumas características dessa classe de materiais.

1.1.1 Polianilinas

Polianilina (PANI) é um nome genérico dado para uma família de compostos pseudo-lineares onde átomos de nitrogênio conectam anéis de caráter benzenóide ou quinóide. A PANI tem sido investigada por mais de 100 anos e atrai o interesse como polímero condutor, pois o monômero é barato, a reação de polimerização é simples e de alta performance e tem alta estabilidade. Este material pode ocorrer em diferentes estados de oxidação,

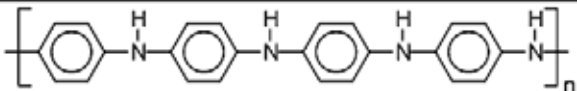
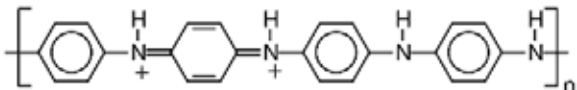
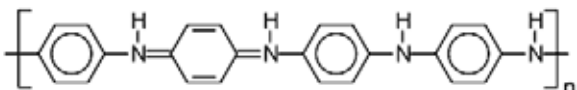
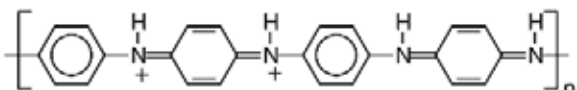
Estado de oxidação	Estrutura	Característica
Leucoesmeraldina		isolante completamente reduzida
Sal de esmeraldina		condutora parcialmente oxidada
Base esmeraldina		isolante parcialmente oxidada
Pernigranilina		isolante completamente oxidada

Figura 1.2: Principais estados de oxidação da polianilina: leucoesmeraldina, esmeraldina (isolante e condutora) e pernigranilina. Figura extraída da referência [1].

dos quais a forma esmeraldina, 50% oxidada, é a mais estável. Na figura 1.2 são exibidos alguns estados de oxidação da polianilina. Todos os estados de oxidação podem existir na sua forma de base ou protonada (sal) pelo tratamento da base com um ácido. As polianilinas podem se tornar condutoras via dois diferentes caminhos: oxidação (química ou eletroquímica) da base leucoesmeraldina ou protonação (isto é, sem que ocorra alteração do número de elétrons associados à cadeia polimérica) da base esmeraldina usando química de ácidos e bases [4]. Como a inserção de contra-íons (para neutralidade de carga) é necessária, a polianilina condutora é um sal (um polication com um ânion por unidade repetidora). Devido ao alto peso molecular, a processabilidade das polianilinas em dispositivos eletrônicos ou objetos úteis foi um desafio mas muito progresso já foi atingido. Na última década, por exemplo, Dufour *et al.* [15] reportou uma série de polianilinas dopadas com diésteres de ácido sulfosuccínico apresentando propriedades controláveis pelo tipo de dopante e boa flexibilidade mecânica.

A protonação dos nitrogênios da imina é o mecanismo envolvido na mudança drástica das propriedades eletrônicas na esmeraldina, de isolante para metal. Atualmente é aceito que a protonação distorce localmente as ligações químicas na cadeia de forma a confinar a carga positiva em excesso. Estas distorções são conhecidas como pólarons e bipólarons[16]. Recentes estudos nesses filmes automontados de polianilinas dopadas com plastificantes revelaram que uma transição de estados delocalizados para localizados ocorre, sendo que abaixo da temperatura de transição, a interação predominante é antiferromagnética. Para a (PANI-DEHESSA)_{0.5}, por exemplo, dados de magnetização obtidos via SQUID e inferidos via RSE são dependentes do campo magnético aplicado. Neste caso, os dados foram explicados em termos de pólarons antiferromagneticamente correlacionados [17]. Para a PANI-CSA e suas blendas, evidência de comportamento antiferromagnético foi observado [18]. Estudos por calor específico da polianilina plastifi-

cada com outro dopante $(\text{PANI-DB3EPSA})_{0.5}$ revelaram que quando o campo magnético é nulo não existe ordenamento antiferromagnético; porém, o ordenamento antiferromagnético para um campo aplicado de 0.33 T pode ser observado tanto no calor específico quanto por RSE [19]. Esse comportamento sugere que os polárons de spin $1/2$ abaixo da transição metal-isolante podem ser modelados por um sistema de dímeros de spin $1/2$. A existência de estados dentro do gap levando a sistemas de dímeros sujos é proposta como explicação ao ordenamento para campos muito menores do que aqueles condizentes com o gap obtido por medidas de calor específico.

Na próxima seção, apresentamos algumas características relevantes para este trabalho em sistemas de dímeros na literatura.

1.2 Dímeros de spin $1/2$

A analogia entre spins e bósons se provou muito útil em antiferromagnetos nos quais pares de spin $S=1/2$ espacialmente muito próximos formam dímeros com um estado fundamental singleto ($S=0$) e estados de excitação bosônica tripleto ($S=1$) chamados tríplons.

Os tríplons são similares a excitações magnéticas ordenadas de um antiferromagneto ordenado, os mágnons; eles tem o mesmo número quântico de modo que ambos os termos são usados, em geral, indiscriminadamente. Nos sistemas de dímeros, a condensação de Bose-Einstein (CBE) foi teoricamente prevista e observada experimentalmente no isolante magnético TlCuCl_3 . Este fato despertou uma grande tarefa científica neste campo na busca de transições deste tipo em outros materiais magnéticos [21]. Dímeros apresentam uma transição típica para o estado fundamental cuja característica é a população do estado excitado tripleto com um máximo na susceptibilidade magnética (e na intensidade de RSE) em função da temperatura. Aczel *et al.* discute a CBE de tríplons em $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ [20]. Sebastian *et al.* discute o papel da anisotropia no composto de dímero de spin $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ [22].

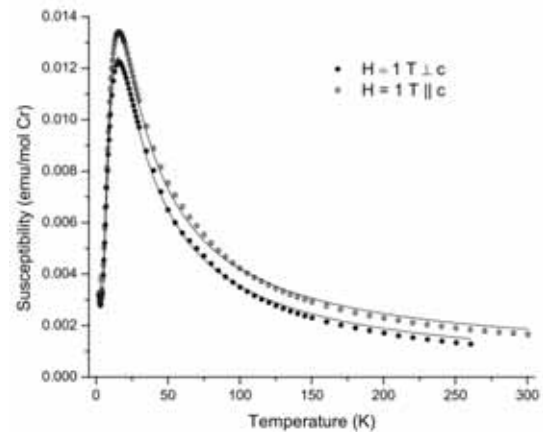


Figura 1.3: Susceptibilidade dc de $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ com campo aplicado de 1 T. Curva típica de um sistema de dímeros de spin $1/2$. Extraída da referência [20].

Camara *et al.* estudou alguns sistemas de dímeros de spin $1/2$ usando ressonância

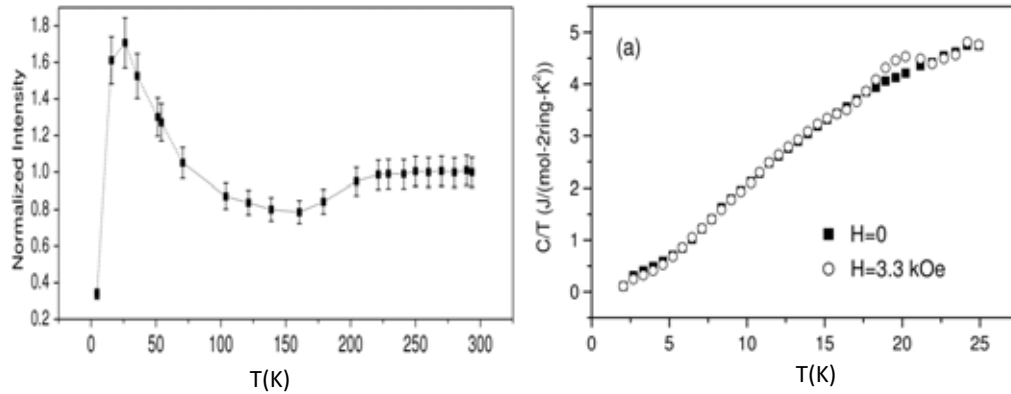


Figura 1.4: Dados da polianilina dopada com plastificante (PANI-DB3EPSA)_{0.5}. No gráfico da direita, a intensidade das linhas de RSE em banda X para um campo de 330mT em função da temperatura é exibido. Dados de calor específico (C/T versus T) para campo magnético nulo e de 330 mT é mostrado na esquerda. Figura extraída da referência [19].

de spin eletrônico, tendo observado, entre outros fenômenos, *exchange narrowing* em baixas temperaturas onde os spins passam a estar fortemente correlacionados [23]. Miyahara e Ueda reportam uma dependência do perfil da magnetização com a relação entre as interações de troca inter-dímeros J' e intra-dímero J , sendo que quanto mais próxima a razão J'/J se aproxima de um limite de 0.7 dada para a existência de um gap no sistema, mais estreito é o máximo observado para susceptibilidade [24]. O perfil da intensidade de RSE [19] com a temperatura para a polianilina dopada com plastificante (PANI-DB3EPSA)_{0.5} apresenta um comportamento típico de dímeros de spin 1/2 com a transição antiferromagnética evidenciada também por medidas de calor específico.

1.3 Ressonância de Spin Eletrônico

A Ressonância de Spin Eletrônico (RSE), ou Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), foi detectada pela primeira vez pelo físico russo Zavoisky em 1944 [25]. Nestes experimentos, ele usou sulfatos de manganês e cobre e cloreto de cromo anidro. Nos primeiros experimentos, ele usou frequências da ordem de 30 MHz para o campo alternado e traçou o coeficiente da absorção paramagnética como função de um campo magnético externo. Ele observou um máximo na absorção de um campo alternado como função do campo magnético. Então, usando frequências maiores, de 150 MHz e 3 GHz, ele demonstrou que esse máximo se deslocava para a direita, ou seja, campos maiores. Aparentemente a razão entre a frequência e o campo magnético correspondente a esse máximo era da ordem de 2.8 MHz/Oe, o que corresponde a frequência de Larmor no campo magnético externo, uma vez que os íons investigados eram caracterizados por um fator de Landé $g \approx 2$. O máximo na absorção não foi observado quando o campo externo constante e o

campo alternado eram paralelos. Estes resultados foram cruciais para a associação desse máximo na absorção com uma ressonância paramagnética eletrônica, isto é, transições de dipolos magnéticos entre estados quânticos de spin de elétrons. Uma interessante e detalhada história da RSE pode ser encontrada no capítulo 5 da referência [26]. Uma revisão histórica interessante, não só da técnica aqui descrita, como da física envolvendo o spin pode ser encontrada na série *Milestones* da revista *Nature* [27].

Na década seguinte grandes avanços foram obtidos por um grupo de físicos na Universidade de Oxford. Revisões dos progressos e sucessos obtidos por este grupo estão disponíveis e livros escritos por Abragam e Bleaney cobrem os principais pontos descobertos por eles [28].

A técnica de RSE permite a identificação precisa de centros paramagnéticos e a avaliação de suas propriedades em muitos casos. A estrutura fina de um espectro de RSE indica o spin efetivo bem como o ambiente local. A estrutura hiperfina é uma grande vantagem na investigação química de centros, uma vez que reflete o acoplamento nuclear dos spins eletrônicos. Finalmente, os mecanismos de relaxação contém informação a respeito do acoplamento dinâmico ao ambiente ao redor do spin. A amplitude de um sinal de RSE é proporcional a magnetização dos centros paramagnéticos estudados, sendo uma técnica seletiva na avaliação da concentração de centros magnéticos microscópicos identificáveis [29]. Com a Hamiltoniana de Spin, as transições entre diferentes estados quânticos de spin observadas num espectro de RSE, o comportamento com a frequência, com a potência e com a temperatura das linhas observadas nos experimentos, torna-se possível estudar não só amostras ou centros paramagnéticos bem como cadeias de spins, sistemas de dímeros de spin, transições magnéticas, defeitos, presença de ferromagnetismo fraco, condutividade. Inúmeras variações da técnica aplicada a biologia e sistemas amorfos também estão descritas extensamente na literatura. O estudo das linhas dos espectros de RPE permite uma visualização da estrutura local de sistemas de spins e tem sido utilizada em conjunto com dados de magnetização, transporte e calorimetria para descrever propriedades de sólidos. Além disso, contribui com importantes avanços nos fundamentos da física da matéria condensada como, por exemplo, a determinação do estado fundamental de sistemas de spins não-degenerados ou com um número desconhecido de degenerescências.

Os tempos e mecanismos de relaxação contém informações sobre o acoplamento dinâmico da vizinhança dos spins [30, 31, 29] enquanto a assimetria da linha pode ser utilizada para a determinação da condutividade elétrica da microonda [32, 33]. A intensidade do sinal é proporcional à magnetização dos centros paramagnéticos [29] ($I_{RSE} \propto \text{Magnetização}$) e pode ser utilizada para inferir o ordenamento bem como transições nos sistemas. Quando um marcador é adequadamente utilizado, a determinação do fator g do elétron revela características das interações locais a que os spins estão sujeitos, sendo um

importante parâmetro na determinação de transições de fase.

No presente trabalho, buscamos o modelo mais adequado para o ajuste das linhas dos espectros de RSE de um filme automontado da polianilina dopada com di-n-dodecil éster de ácido sulfosuccínico ($PANI - DDoESSA$)_{0.5}, desenvolvendo um método para considerar contribuições gaussianas de absorção e dispersão à linha principal, caracteristicamente dysoniana, avaliando algumas propriedades magnéticas do filme.

No segundo capítulo, mostramos de forma breve alguns aspectos teóricos utilizados na análise dos resultados obtidos através da técnica de RSE. A partir da hamiltoniana de spin para duas partículas correlacionadas discutimos a característica de um acoplamento ferro- e antiferromagnético e passamos por uma apresentação de um dímero sob o efeito de um campo magnético externo. Em seguida, falaremos brevemente sobre o ferromagnetismo fraco e a interação de Dzyaloshinskii-Moriya. Ainda nos aspectos teóricos falaremos sobre formas de linha. Por fim, no capítulo três, encontram-se os resultados e discussão a respeito do sistema estudado.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Alguns aspectos teóricos utilizados para a análise dos resultados serão apresentados neste capítulo.

2.1 Hamiltoniano de Spin

A maioria das propriedades magnéticas da matéria tem origem nos elétrons. Lembremos, porém, que o tratamento a seguir pode ser estendido para outras entidades dotadas de spin. Um tratamento estatístico clássico mostra que não há magnetização líquida na matéria (teorema de Bohr-van Leeuwen) de modo que o magnetismo deve ser considerado um fenômeno quântico. Empiricamente sabe-se que os elétrons possuem um momento magnético intrínseco ou spin, caracterizado por um número quântico de spin s , que para um elétron tem valor $1/2$. O valor de qualquer componente do momento angular m_s só pode ter $2s+1$ valores possíveis $s\hbar, (s-1)\hbar, \dots, -s\hbar$. Matematicamente, a existência desse momento é consequência das considerações relativísticas na mecânica quântica, que são governadas pela equação de onda de Dirac. Neste texto, iremos nos limitar às definições necessárias e à introdução a Hamiltoniana de Spin.

Em isolantes, a interação dominante entre elétrons que dá origem às propriedades magnéticas é chamada *interação de troca*¹. As forças entre elétrons são eletros-

¹A concepção de correlação entre os spins através de uma interação de troca não expressa com exatidão a física desse fenômeno, uma vez que não se sabe se há uma força envolvida. Griffiths comenta em seu livro introdutório de mecânica quântica [34] que “Os sistemas se comportam como se houvesse uma

táticas e portanto não depende dos spins, mas o princípio de exclusão de Pauli, que requer que as funções de onda de multi-férmions sejam antisimétricas, leva a uma correlação entre a orientação dos spins de férmions localizados. Dipolos magnéticos, associados com os spins, interagem diretamente, mas como essa interação decai com r^3 a medida que a distância aumenta, ela é muito fraca comparada com a energia eletrostática e é geralmente ignorada.

A energia de interação eletrônica para dois elétrons localizados pode ser escrita como [36]

$$E = C - 2J(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \frac{1}{4}) \quad (2.1)$$

Em que a energia de Coulomb C e a constante de troca J são dadas por

$$\begin{aligned} C &= \int \int \psi_1^*(r_1) \psi_2^*(r_2) \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) dV_1 dV_2 \\ &= \int \int \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} |\psi_1(r_1)|^2 |\psi_2(r_2)|^2 dV_1 dV_2 \end{aligned} \quad (2.2)$$

$$J = \int \int \psi_1^*(r_1) \psi_2^*(r_2) \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} \psi_2(r_1) \psi_1(r_2) dV_1 dV_2 \quad (2.3)$$

O nome “interação de troca” vem do fato de o operador J poder trocar os spins nas posições 1 e 2 dando ao sistema a possibilidade de diminuir sua energia dependendo da orientação relativa de uma partícula em relação a outra. O parâmetro de troca J é $E_s - E_t$ (energia do singlete menos energia do tripleto).

A partir de uma simples inspeção da equação 2.1 podemos obter interessantes conclusões sobre o alinhamento dos spins de dois elétrons localizados baseados na configuração que minimiza essa energia. O produto escalar entre os operadores de spin para cada partícula é positivo no caso de um alinhamento paralelo e negativo no caso de um alinhamento antiparalelo, sendo assim:

- i. se $J > 0$, um alinhamento paralelo dos spins é favorecido e a interação de troca é chamada ferromagnética. O tripleto corresponde ao estado fundamental;

força de atração entre bósons, que os fazem se juntar, e de repulsão entre férmions, que os fazem se repelir. Poderíamos chamar de força de troca. No entanto não há uma força, nenhum agente físico está empurrando as partículas; na verdade é uma consequência geométrica da condição de simetrização das funções de onda”. Mullin e Blaylock [35] comentam sobre a interpretação que melhor revela a física desse fenômeno, também sugerindo que se evite entender a correlação como uma força.

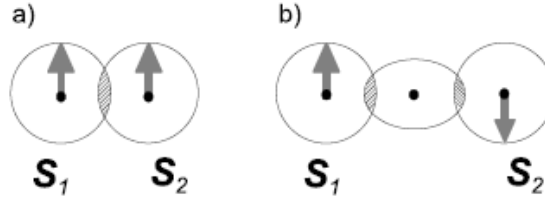


Figura 2.1: Interações de troca: a) troca direta b) supertroca via ligante não magnético. Figura extraída da referência [38]

- ii. se $J < 0$, um alinhamento antiparalelo dos spins é favorecido e a interação é chamada antiferromagnética. O singlete corresponde ao estado fundamental.

A constante de troca é sempre positiva para uma troca direta. Para uma interação antiferromagnética, é necessária uma interação chamada “super troca”, proposta por Kramers e estudada mais detalhadamente por Anderson [37]. Este tipo de acoplamento de spin é caracterizado pela presença de um anion adicional entre os íons magnéticos, que media a correlação de spin.

Considerando apenas propriedades magnéticas, é suficiente que o hamiltoniano tenha somente o termo de spin. Consequentemente, para dois spins acoplados escrevemos²:

$$\mathcal{H} = J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \quad (2.4)$$

Durante o desenvolvimento deste trabalho, encontramos alguns comportamentos típicos de sistemas de dímeros de spin 1/2. Um sistema de dímero de spin 1/2 corresponde a uma cadeia na qual os spins interagem dois a dois dando origem a estados ligados com spin $S=0$ (singlete) e spin $S=1$ (triplete). Apresentaremos aqui um breve tratamento formal suficiente para a nossa discussão.

O estado quântico de uma partícula de spin 1/2 pode ser descrito por um vetor complexo de duas componentes chamado spinor de duas componentes [38]. Quando spinors são usados para descrever estados quânticos, os operadores são representados por matrizes complexas hermitianas 2×2 .

Definiremos a seguir as matrizes de spin de Pauli

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad 1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.5)$$

²Na prática, o sinal de menos da equação 2.1 é omitido da hamiltoniana por simplicidade; no entanto, deve-se ter em mente que o sinal de J fica invertido também.

Dois spinores $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ e $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ formam uma base completa do espaço de Hilbert descrevendo a partícula de spin $1/2$. Portanto, combinações lineares desses dois estados podem representar todos os estados possíveis do spin.

Uma maneira conveniente de apresentar a mecânica quântica é usando a representação de operadores. As componentes do operador de spin é definido como

$$\hat{S}_i = s\sigma_i \quad (2.6)$$

em que $i = (x, y, z)$ e $s = \frac{1}{2}$ em unidades de $\hbar$. As regras usuais de comutação para momento angular se aplicam ao operador de spin.

Na representação de operadores, os spinores são substituídos pelos vetores de estado da base.

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = |\uparrow\rangle, \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = |\downarrow\rangle. \quad (2.7)$$

A seguir, calculamos a amplitude de acoplamento entre duas partículas no estado $|\uparrow\rangle$.

$$\langle \uparrow | \hat{S}_x | \uparrow \rangle = (1/2) \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0$$

Do mesmo modo, podemos calcular todas as amplitudes de acoplamento. Abaixo apresentamos aquelas cujo resultado é diferente de zero.

$$\begin{aligned} \langle \downarrow | \hat{S}_x | \uparrow \rangle &= \langle \uparrow | \hat{S}_x | \downarrow \rangle = 1/2 \\ \langle \downarrow | \hat{S}_y | \uparrow \rangle &= -\langle \uparrow | \hat{S}_y | \downarrow \rangle = i/2 \\ \langle \downarrow | \hat{S}_z | \uparrow \rangle &= -\langle \uparrow | \hat{S}_z | \downarrow \rangle = 1/2 \end{aligned} \quad (2.8)$$

A base completa para um dímero de spins tem 4 elementos $|\uparrow\uparrow, \uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow, \downarrow\downarrow\rangle$. Como

$$\mathcal{H} = J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 = J(\hat{S}_1^x \cdot \hat{S}_2^x + \hat{S}_1^y \cdot \hat{S}_2^y + \hat{S}_1^z \cdot \hat{S}_2^z) \quad (2.9)$$

Podemos usar as relações 2.8 para calcular os elementos de matriz de $\hat{H}$. Para essa base, a matriz Hamiltoniana é dada por

$$\hat{\mathcal{H}} = \begin{pmatrix} \frac{1}{4}J & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{4}J & \frac{1}{2}J & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}J & -\frac{1}{4}J & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{4}J \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

A diagonalização de 2.10 resulta num estado singlete antisimétrico com autovalor $-(3/4)J$ e em três estados tripleto simétricos com autovalores $(1/4)J$. As auto-funções são

$$\begin{aligned} |S\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle), \\ |T_-\rangle &= |\downarrow\downarrow\rangle, \\ |T_0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \\ |T_+\rangle &= |\uparrow\uparrow\rangle. \end{aligned} \quad (2.11)$$

É natural que a partir de agora usemos estas auto-funções como uma nova base para estudar sistemas contendo sub-unidades de dímeros, ou então, dímeros sob ação de outros efeitos, como campo magnético externo ou interno ao material estudado.

No caso mais geral, o acoplamento J é anisotrópico e uma variedade de modelos físicos importantes deriva desta anisotropia. Para um J anisotrópico podemos escrever

$$\hat{\mathcal{H}} = J_x \hat{S}_1^x \cdot \hat{S}_2^x + J_y \hat{S}_1^y \cdot \hat{S}_2^y + J_z \hat{S}_1^z \cdot \hat{S}_2^z \quad (2.12)$$

Alguns modelos diferentes são definidos de acordo com a forma de J :

$J_x = J_y = 0, J_z \neq 0$ é o modelo de Ising,

$J_x \neq J_y \neq 0, J_z = 0$ é o modelo XY,

$J_x = J_y \neq 0, J_z \neq 0$ é o modelo XXZ,

$J = J_x = J_y = J_z$ é o modelo de Heisenberg.

O operador de momento de dipolo magnético $\hat{\mu}$ é dado por

$$\hat{\mu} = -g\mu_B\hat{S} \quad (2.13)$$

A energia de um dipolo magnético μ num campo magnético $\mathbf{H}$ é dada classicamente por

$$E = -\mu \cdot \mathbf{B}$$

ou na linguagem quântica, o hamiltoniano seria

$$\hat{\mathcal{H}} = -\mu \cdot \mathbf{H} = g\mu_B\hat{H} \cdot \hat{S} \quad (2.14)$$

Na presença de um campo magnético, a energia de um dipolo pode assumir diferentes valores de acordo com sua orientação. Para uma partícula de spin $1/2$, $m_s = \pm 1/2$, num campo magnético na direção z , a energia é dividida em $E = \pm(1/2)g\mu_B H$. Este fato é conhecido como efeito Zeeman.

2.2 Ferromagnetismo fraco

A interação anti-simétrica de Dzyaloshinskii-Moriya (DM) é uma combinação de interações spin-órbita e de super-troca e é linear no acoplamento spin-orbital. Em 1958, uma explicação fenomenológica para a possibilidade de ferromagnetismo fraco em sistemas antiferromagnéticos sem destruir a simetria desse estado original foi dada por Dzyaloshinskii [39]. Mais tarde, Moriya [40] derivou formalmente o mesmo resultado usando o formalismo de Anderson. Usando teoria de perturbação de segunda ordem, Moriya derivou o Hamiltoniano mais geral de spin efetivo descrevendo a interação entre dois spins:

$$\hat{\mathcal{H}}_S = J\hat{S}_k \cdot \hat{S}_l + \hat{S}_k \cdot \overset{\leftrightarrow}{A}_{kl} \cdot \hat{S}_l + \mathbf{D}_{kl} \cdot \hat{S}_k \times \hat{S}_l \quad (2.15)$$

O primeiro termo representa a troca isotrópica simétrica. O segundo e terceiro termos são as anisotropias simétrica ($\overset{\leftrightarrow}{A}_{kl} = \overset{\leftrightarrow}{A}_{lk}$) e antisimétrica ($\mathbf{D}_{kl} = -\mathbf{D}_{lk}$). A interação de DM anti-simétrica tem a forma

$$\hat{\mathcal{H}}_{DM} = \mathbf{D} \cdot [\hat{S}_1 \times \hat{S}_2] \quad (2.16)$$

As componentes permitidas da interação de DM para um sistema de spin específico são determinadas de acordo com a simetria do complexo (vide figura 2.2).

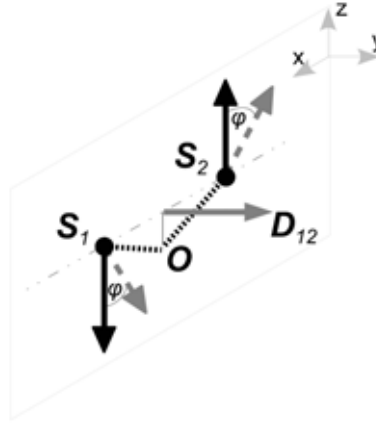


Figura 2.2: *Efeito da interação de Dzyaloshinskii-Moriya. Se o caminho de super-troca S_1 - O - S_2 está no plano xz , na direção negativa de z , então o vetor de DM D_{12} é paralelo ao eixo y e os spins que eram perfeitamente antiparalelos ficam inclinados por um ângulo ϕ no plano xz . Figura extraída da referência [38]*

A orientação do vetor de DM é determinada pelo produto vetorial entre os vetores conectando dois spins ao longo do caminho da interação de super-troca [41, 42]

$$\frac{\mathbf{D}}{|\mathbf{D}|} = \mathbf{R}_{S_1,O} \times \mathbf{R}_{O,S_2} \quad (2.17)$$

Num cristal real, algumas componentes dos tensores de acoplamento simétrico e anti-simétrico desaparecem devido à simetria do cristal [40]. Utilizando a figura 2.2 e chamando de M o ponto de bisseção da linha S_1S_2 , citamos algumas regras definidas por Moriya [40]:

- i. Se há um centro de inversão M ,

$$\mathbf{D} = 0.$$

- ii. Se há um plano especular perpendicular a S_1S_2 passando por M ,

$$\mathbf{D} \parallel \text{plano especular ou } \mathbf{D} \perp S_1S_2.$$

- iii. Se há um plano especular incluindo S_1 e S_2 ,

$$\mathbf{D} \perp \text{plano especular}.$$

- iv. Se há um eixo de rotação bidimensional perpendicular a S_1S_2 passando por M ,

$$\mathbf{D} \perp \text{eixo de rotação}.$$

v. Se há um eixo de simetria rotacional e translacional total paralelo a $S_1 S_2$,

$$\mathbf{D} \parallel S_1 S_2.$$

A simetria encontrada no filme cujos resultados serão apresentados no próximo capítulo se enquadram nesse contexto e o hamiltoniano para o dímero será dado, então, por

$$\hat{\mathcal{H}}_d = J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \mathbf{D} \cdot \hat{S}_1 \times \hat{S}_2 + g\mu_B \mathbf{H} \cdot (\hat{S}_1 + \hat{S}_2) \quad (2.18)$$

Calculamos a matriz hamiltoniana para dois casos:

i) $\mathbf{H} \parallel \mathbf{D} \parallel \hat{z}$

$$\hat{\mathcal{H}}_d = \begin{pmatrix} \frac{1}{4}J + G_z & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{4}J & 0 & -\frac{i}{2}D \\ 0 & 0 & \frac{1}{4}J - G_z & 0 \\ 0 & \frac{i}{2}D & 0 & -\frac{3}{4}J \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

em que $G_z = g\mu_B H_z$. Neste caso, a diagonalização resulta em estados t_+ , t_- , t_0 e s sendo que $|t_+\rangle$ e $|t_-\rangle$ continuam a ser estados puros $|T_+\rangle$ e $|T_-\rangle$. No entanto, os auto-vetores $|t_0\rangle$ e $|s\rangle$ são combinações lineares dos estados $|T_0\rangle$ e $|S\rangle$.

ii) $\mathbf{H} \perp \mathbf{D} \parallel \hat{y}$

$$\hat{\mathcal{H}}_d = \begin{pmatrix} \frac{1}{4}J + G_z & 0 & 0 & \frac{\sqrt{2}}{4}D \\ 0 & \frac{1}{4}J & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{4}J - G_z & \frac{\sqrt{2}}{4}D \\ \frac{\sqrt{2}}{4}D & 0 & \frac{\sqrt{2}}{4}D & -\frac{3}{4}J \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

Para o campo orientado nesta direção, a diagonalização resulta em estados t_+ , t_- , t_0 e s sendo que $|t_+\rangle$ e $|t_-\rangle$ estão misturados com $|S\rangle$ e $|t_0\rangle$ permanece um estado puro $|t_0\rangle = |T_0\rangle$.

Neste trabalho, nosso interesse é calcular um J_{eff} que representa a separação entre os níveis excitado e fundamental para um campo magnético aplicado nulo ou muito baixo (até 600 mT). Em ambos os casos descritos pelas hamiltonianas 2.19 e 2.20 acima, a diferença entre os auto-valores dos estados excitados e do estado fundamental é $\bar{J} = \frac{1}{2}\sqrt{D^2 + J^2}$.

2.3 Paramagnetismo de Pauli

Paramagnetismo corresponde a susceptibilidade magnética positiva de modo que uma campo magnético aplicado induz uma magnetização alinhada paralelamente a este campo aplicado. Materiais paramagnéticos tem momento magnético diferente de zero devido a elétrons não pareados. Na ausência de campos magnéticos estes momentos magnéticos apontam em direções aleatórias porque eles e seus vizinhos interagem muito fracamente entre si de modo que eles podem ser considerados independentes. A aplicação de um campo magnético os alinha e o alinhamento depende da intensidade do campo magnético aplicado. Embora um aumento do campo magnético tenda a alinhar todos os spins, um aumento na temperatura tende a desalinhá-los. Espera-se então que a magnetização de um material paramagnético dependa da razão B/T . [43] Este é o caso para materiais isolantes, com estados localizados. Num condutor (metal) os spins estão delocalizados. Cada elétron num metal pode estar tanto com o spin para cima como com o spin para baixo (diferentemente de um estado localizado em que, se um elétron está num determinado estado de spin, o outro só pode ocupar aquele nível se seu spin for o oposto). Quando um campo magnético é aplicado, a energia do elétron aumenta ou diminui dependendo do seu spin. Isso dá origem a uma susceptibilidade paramagnética para um gás de elétron conhecida com paramagnetismo de Pauli:

$$\chi_P = \frac{3n\mu_0\mu_B^2}{2E_F} \quad (2.21)$$

em que n é o número de elétrons por unidade de volume, E_F é a energia do nível de Fermi, μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo e μ_B é o magneton de Bohr.

A expressão para o paramagnetismo de Pauli é independente da temperatura embora esta expressão seja obtida quando se negligencia a suavidade da superfície de Fermi devido a efeitos de temperatura finita. No entanto, o efeito da temperatura é muito pequeno quando a correção é levada em consideração. O paramagnetismo de Pauli é um efeito fraco, muito menor que o paramagnetismo observado em isolantes em uma ampla faixa de temperatura devido a lei de Curie. Isto se dá porque em isolantes paramagnéticos, pelo menos um elétron em cada átomo magnético contribui para a susceptibilidade. Num metal, só aqueles elétrons próximos ao nível de Fermi tem um papel relevante.

2.4 Formas de linha

Formas de linhas lorentzianas são comumente utilizadas para o ajuste dos dados de RSE. A função de Lorentz aparece da solução das equações de Bloch, porém vários meca-

nismos são utilizados na descrição do comportamento dos espectros de ressonância, como, por exemplo, o alargamento e a assimetria das linhas devido à condutividade elétrica, polarização de spins, interação dipolar, etc.

A derivada da absorção da lorentziana é dada pela seguinte expressão

$$Y'_L = \frac{-2ax}{(1+x^2)^2} \quad (2.22)$$

em que $x = \frac{H-H_0}{\frac{1}{2}\Delta H_{1/2}}$, H_0 é o campo magnético estático, $\Delta H_{1/2}$ é a largura de linha e $a = 2y'_m$ onde y'_m é a amplitude da derivada.

A linha de ressonância para elétrons de condução em metais é bem descrita pela teoria de Dyson [33]. A linha dysoniana geral é descrita como uma função de dois parâmetros, $\lambda = d/\delta$ (em que d é a espessura da amostra e δ é o *skin depth* do campo de microondas e $R = (T_D/T_2)^{1/2}$ (em que T_D é o tempo de difusão dos spins através do *skin depth* e T_2 é o tempo de relaxação do spin). No limite de amostras finas da teoria de Dyson, quando o *skin depth* é da ordem da espessura da amostra $d < \text{ou } \sim \delta$, a linha dysoniana é função somente de λ e pode ser ajustada como uma combinação de lorentzianas de absorção e dispersão [32]

$$Y'_D = \frac{-2ax + ad(1-x^2)}{(1+x^2)^2} \quad (2.23)$$

em que x e a estão definidos para a equação 2.22 e d é o coeficiente de dispersão.

A contribuição dispersiva causa uma assimetria na linha que é relacionada à condutividade a.c. segundo a equação

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu\omega\sigma}} \quad (2.24)$$

onde ω é a frequência da microonda, $\mu = \mu_0$ a permeabilidade magnética no vácuo e

$$\sigma = \frac{2\lambda^2}{d^2\omega\mu} \quad (2.25)$$

a condutividade elétrica no plano. A razão A/B pode ser extraída do espectro de RSE como mostrado na figura 2.3.(i) e a condutividade elétrica na frequência da microonda pode ser calculada a partir da equação 2.25 através da relação entre λ e A/B, figura 2.3.(ii).

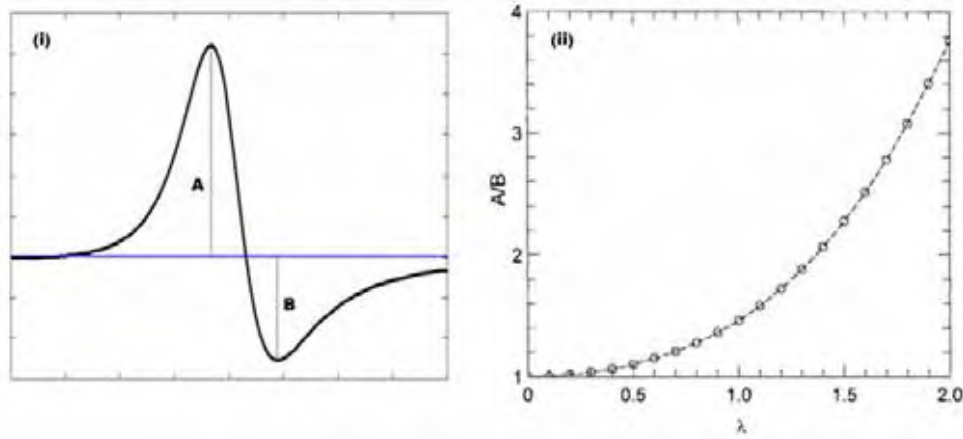


Figura 2.3: (i) Exemplo de uma linha assimétrica de RSE. (ii) Curva teórica de A/B versus λ baseada na teoria de Dyson no limite $d \leq \delta$. Gráfico (ii) extraído da referência [32].

A presença de uma contribuição gaussiana nos espectros de RSE em polímeros tem sido estudada [10, 19] e, embora seu significado ainda não esteja bem estabelecido, ela melhora o ajuste dos dados experimentais.

Em ressonância magnética nuclear o campo magnético efetivo local num núcleo absorvedor depende do excesso positivo ou negativo de seus vizinhos mais próximos com spins alinhados na direção positiva do campo estático externo H_0 ; assume-se que os spins através da amostra estejam aleatoriamente alinhados paralela ou anti-paralelamente a H_0 e no limite de grandes números de vizinhos ao redor de cada núcleo absorvedor, esse excesso se distribui entre os núcleos absorvedores de acordo com uma função gaussiana [30]. Apesar de este modelo ser uma simplificação, ele consiste de uma imagem física interessante para justificar o aparecimento da forma de linha gaussiana.

A derivada da absorção da gaussiana é dada pela seguinte equação

$$Y'_{G_{abs}} = -uy e^{-\frac{y^2}{2}} \quad (2.26)$$

em que $y = \frac{H-H_0}{\frac{1}{2}\Delta H_{pp}}$, H_0 é o campo magnético estático, ΔH_{pp} é a largura de linha pico-a-pico (distância entre os picos de máximo e mínimo da derivada) e $u = e^{1/2}y'_m$. A largura de linha pico-a-pico está relacionada com a largura de meia altura de acordo com a equação

$$\Delta H_{pp} = \sqrt{2 \ln 2} \Delta H_{1/2} \quad (2.27)$$

Devido ao *skin depth*, iremos considerar a possibilidade de uma dispersão Gaussiana no modelo para o ajuste dos dados. Não encontramos na literatura uma tentativa

semelhante, uma vez que esta contribuição é não analítica. Baseados no trabalho de Pake e Purcell [30], escrevemos a derivada da dispersão Gaussiana como

$$Y'_{G_{disp}} = ut \left(1 - 2ye^{-y^2} \int_0^y e^{s^2} ds \right) \quad (2.28)$$

em que t é o coeficiente de dispersão.

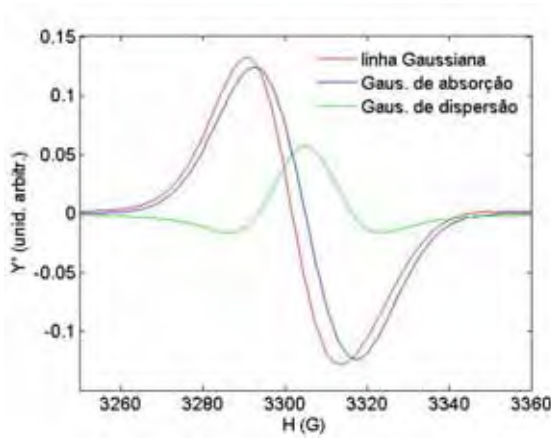


Figura 2.4: Componentes de absorção e dispersão gaussianas e linha gaussiana assimétrica.

As componentes de absorção e dispersão gaussianas e a linha gaussiana assimétrica são mostradas na figura 2.4. Esta contribuição não tem solução analítica e pode ser incluída apenas numericamente no modelo. A integral da equação 2.28 é conhecida como integral de Dawson. Para os resultados apresentados neste trabalho, os ajustes foram feitos considerando-se um modelo resultante da combinação de linhas dysonianas e gaussianas de absorção e dispersão através de uma rotina implantada em plataforma computacional.

CAPÍTULO 3

RSE EM POLIANILINA DOPADA COM PLASTIFICANTE

As polianilinas dopadas (protonadas) com plastificantes constituem um classe de polímeros condutores muito interessante, combinando estabilidade ambiental razoável e boas propriedades mecânicas [44, 45, 46, 15]. Foram encontradas [19] algumas similaridades entre o comportamento em baixa temperatura de um filme de uma polianilina dopada (PANI-DB3EPSA)_{0.5} e sistemas de dímeros sujos de spin 1/2 [47, 48] observadas a partir do calor específico, magnetização e dados de RSE.

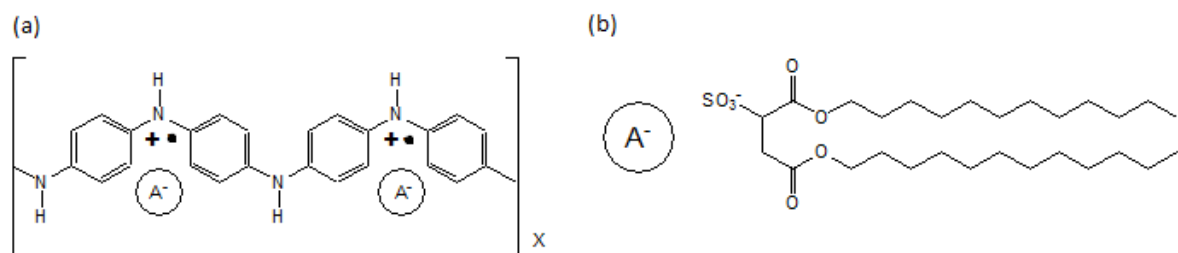


Figura 3.1: (a) Forma esmeraldina condutora do sal de polianilina (PANI). (b) Dopante aceitador di-*n*-dodeciléster de ácido sulfosuccínico (DDoESSA).

Neste trabalho, focaremos em medidas de RSE em banda X (9.8GHZ) mostrando o comportamento anisotrópico de outra polianilina plastificada, a polianilina dopada com di-*n*-dodeciléster de ácido sulfosuccínico (PANI-DDoESSA)_{0.5}. Na figura 3.1(a) a forma esmeraldina ¹ condutora do sal de polianilina (PANI) pode ser vista, com A⁻ representando

¹A forma esmeraldina é neutra e costuma ser chamada de base; se dopada, passa à forma salina.

o dopante aceitador (mostrado na Fig. 3.1(b)) considerando os portadores como os defeitos polarônicos de spin 1/2 positivamente carregados na cadeia simbolizados como (+ ●).

Os dados de RSE de um filme auto-montado de (PANI-DDoESSA)_{0.5} mostraram comportamento anisotrópico quando o campo magnético externo aplicado é paralelo ou perpendicular ao plano do filme, refletindo o alto grau de orientação do mesmo, também observado em outras medidas, como por exemplo, análise de raio-X exibida na figura 3.2.

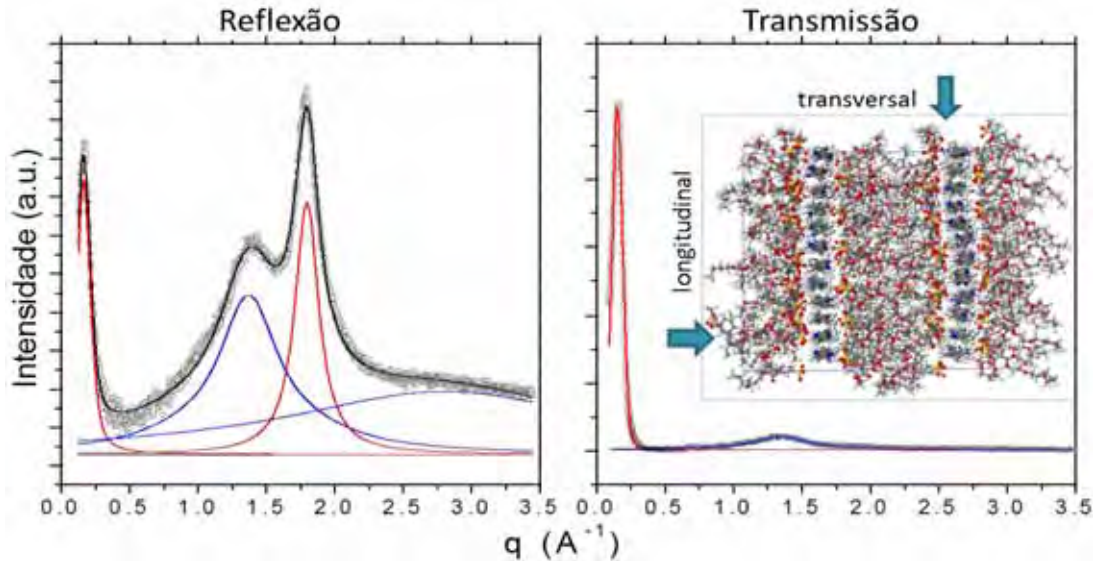


Figura 3.2: Medidas de espalhamento de raios-X a baixo ângulo, evidenciando ordenamentos distintos entre a superfície e o volume das amostras. No inset, simulação computacional do arranjo estrutural ordenado dos filmes. De David Djurado, comunicação privada.

Vimos o hamiltoniano de spin para um dímero na equação 2.4. No nosso caso, o dímero é constituído de dois defeitos positivos (pólarons) introduzidos na cadeia de polianilina como visto acima. Definiremos um novo hamiltoniano de spin

$$\mathcal{H}_{\text{dímero}} = J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{D}_{12} \cdot \mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2 + g_z \mu_B H_{0z} (S_{1z} + S_{2z}) \quad (3.1)$$

em que J é a constante de troca intra dímeros, $\mathbf{D}_{12}$ é o vetor de Dzyaloshinskii-Moriya (DM) [40] devido à troca anti-simétrica anisotrópica e o último termo é a interação Zeeman. Contribuições de segunda ordem como a troca anisotrópica simétrica e termos dipolares serão desprezados. $J_{//}$ ($J_{\perp}$) descrevem a troca intra dímeros com o campo magnético aplicado paralelamente (perpendicularmente) ao plano do filme. Para que a contribuição de troca inter dímeros seja levada em consideração permitindo *hopping*

A dopagem corresponde à protonação dos nitrogênios da imina por um ácido. A base esmeraldina é considerada a forma mais útil da polianilina devido a sua alta estabilidade a temperatura ambiente e ao fato de que, dopada com ácido, resulta num forma que é altamente condutora de eletricidade.

entre pontos na rede, uma constante de troca anisotrópica J' precisa ser introduzida e o hamiltoniano de spin para o sistema completo é:

$$\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}_{\text{dimero}_i} + \sum_{ij} J' \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (3.2)$$

A análise dos dados de RSE foi realizada de acordo com as equações 3.1 e 3.2. Evidências de ferromagnetismo fraco devido à interação de Dzyaloshinskii-Moriya são reconhecidas em todos os parâmetros que obtivemos com a RSE; consequentemente este termo foi introduzido no hamiltoniano. A interação DM foi recentemente investigada em sistemas de dímeros e outros sistemas relacionados através da técnica de RSE [22, 49, 50].

3.1 Experimento

Detalhes da síntese do filme estudado podem ser encontrados na referência [15]. Todos os membros desta família de compostos de PANI dopada com plastificante tem uma estrutura claramente estabelecida: um tipo lamelar de organização da estrutura na qual fileiras de cadeias poliméricas estão separadas por ânions dopantes regular e alternadamente distribuídos perpendicularmente ao longo do eixo das cadeias de polianilina [51] (ver *inset* na figura 3.2). Um filme de (PANI-DDoESSA)_{0.5} de espessura $d = 49 \mu\text{m}$ foi encapsulado em um tubo de quartzo especial² de 2.0 mm de diâmetro interno, em atmosfera de argônio, após ser evacuado e purgado várias vezes. Numa colaboração com o Dr. Otaciro Rangel Nascimento da USP/São Carlos foram realizados experimentos de RSE em banda X usando um espectrômetro Varian E-109 equipado com um criostato Oxford, de 4 K a 300 K, em duas diferentes configurações, isto é, com o campo magnético paralelo e perpendicular ao plano do filme. Um marcador de Cr^{3+} foi utilizado para uma medição precisa do fator g . Também realizamos um estudo em função da potência da microonda.

A linha de RSE (primeira derivada da potência absorvida) foi ajustada usando uma linha Dysoniana. Como discutido na seção sobre formas de linha, no limite de amostras finas da teoria de Dyson [33], esta linha pode ser representada por uma combinação de linhas lorentzianas de absorção e dispersão. Uma pequena contribuição Gaussiana permitiu um ajuste melhor. A fim de levar o *skin depth* em consideração, também introduzimos uma componente de dispersão Gaussiana no ajuste; no entanto, nenhuma melhora significativa foi obtida nesse caso.

²Especial por não apresentar sinal magnético.

3.2 Resultados e discussão

3.2.1 Estudo em função da potência

Na figura 3.3 podemos observar o comportamento da intensidade do sinal de RSE em função da raiz quadrada da potência da microonda para o experimento realizado com o campo tanto na direção paralela quanto perpendicular a 4 K e a 295K. O estudo em função da potência está relacionado com a saturação da linha de RPE. A saturação ocorre quando os spins não podem mais absorver energia, ou seja, a taxa de energia fornecida (potência da microonda) é maior que a taxa em que os spins transferem energia para a rede, a relaxação spin-rede. Abaixo da saturação, a largura de linha é constante e a intensidade é proporcional ao campo magnético da microonda, ou seja, proporcional à raiz quadrada da potência [31]. Para o experimento em função da temperatura uma potência de 10 mW foi utilizada, garantindo um regime abaixo da saturação.

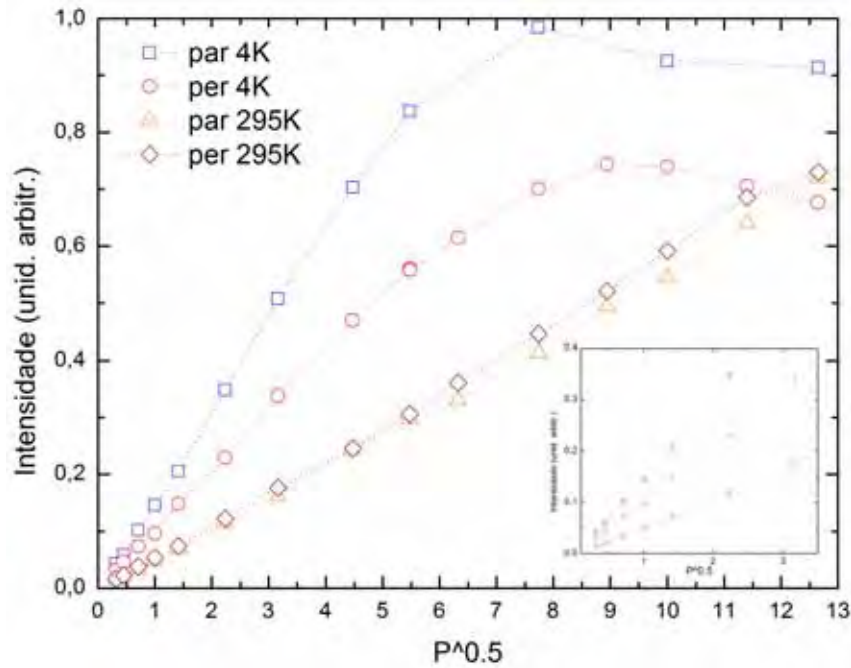


Figura 3.3: Intensidade do sinal de RSE em função da raiz quadrada da potência da microonda para o experimento realizado com o campo tanto na direção paralela quanto perpendicular a 4 K e a 295K. No inset, um zoom da região linear (baixas potências) é apresentado.

3.2.2 Estudo em função da temperatura

Os parâmetros das linhas obtidas do ajuste dos espectros de RSE em função da temperatura serão apresentados a seguir, começando pela intensidade do sinal de RSE seguida da largura da linha, do fator g e da assimetria da linha. Por fim, apresenta-

se uma breve discussão sobre o ferromagnetismo fraco associando dados estruturais ao comportamento destes parâmetros.

A intensidade para as linhas dysoniana e gaussiana são apresentadas na figura 3.4. Os dados de intensidade foram obtidos integrando-se duas vezes a primeira derivada da linha de absorção. A contribuição da linha gaussiana para a intensidade total das linhas foi de no máximo 2%. Buscamos uma alternativa para incluir a gaussiana de dispersão no ajuste das linhas de RSE para a (PANI-DDoESSA)_{0.5} baseado no efeito do *skin depth* evidente na assimetria da linha dos espectros obtidos. No entanto, a melhora no ajuste dos dados é desprezível uma vez que a contribuição gaussiana total já é muito pequena. Ainda assim, o método poderá ser aplicado no estudo de outros filmes de polianilina ou amostras finas que apresentam linhas gaussianas. Sendo assim, focaremos na apresentação de resultados dos parâmetros da linha dysoniana ³. Uma primeira observação da intensidade desta linha nas duas configurações do campo magnético revela anisotropia na magnetização deste sistema, uma vez que os dados estão normalizados para uma máximo na direção paralela e a diferença observada nos valores de intensidade para ambas as curvas é real. Também para as duas configurações do campo, observa-se um comportamento aproximadamente constante da intensidade em temperaturas maiores que 90 K, típico do paramagnetismo de Pauli evidenciando portadores de carga não localizados.

Abaixo desta temperatura, o aumento da intensidade evidencia a localização dos portadores. Para ambos os experimentos (campo paralelo e campo perpendicular), o máximo em 7 K seguido de um decréscimo para temperaturas menores evidencia a depopulação do estado tripleto S=1. É interessante notar que, em outros sistemas de dímeros a depopulação do estado tripleto é observada numa ampla faixa de temperatura

³No entanto, é interessante fazer alguns comentários a respeito da origem da linha Gaussiana. Uma das causas mais importantes para o alargamento da linha numa rede rígida de dipolos magnéticos é, em geral, a interação dipolar magnética [36]. Considerando a largura a meia altura média que obtivemos para as linhas lorentziana e gaussiana de absorção, 27G e 5G, respectivamente, e baseado na aproximação [36]

$$B_i \approx \frac{\mu}{a^3} \quad (3.3)$$

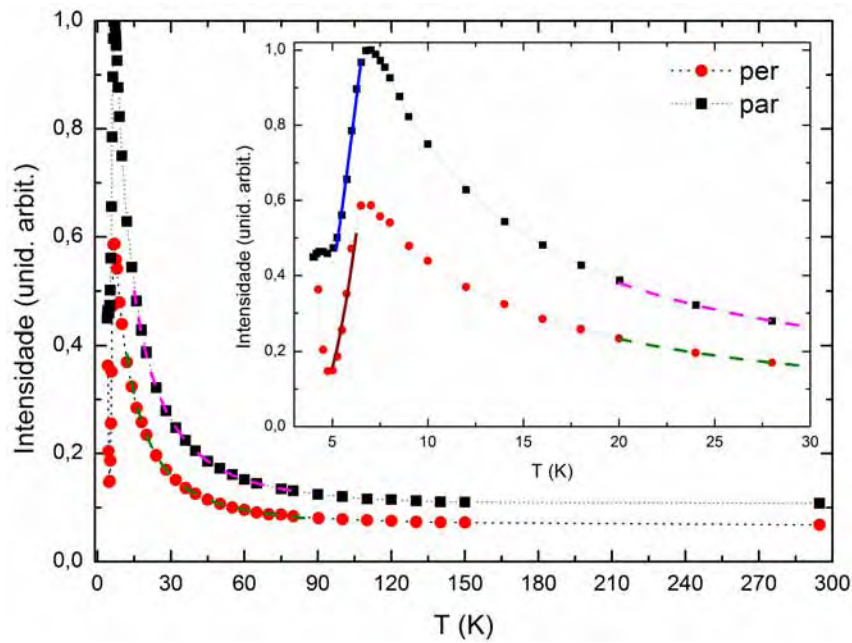
em que a é a distância entre os vizinhos mais próximos, μ o momento de dipolo magnético e B_i a ordem de magnitude da interação (largura a meia altura média), temos o seguinte cálculo aproximado

$$a_G = \sqrt[3]{\frac{9.27 \times 10^{-21}}{5}} \approx 2nm \quad (3.4)$$

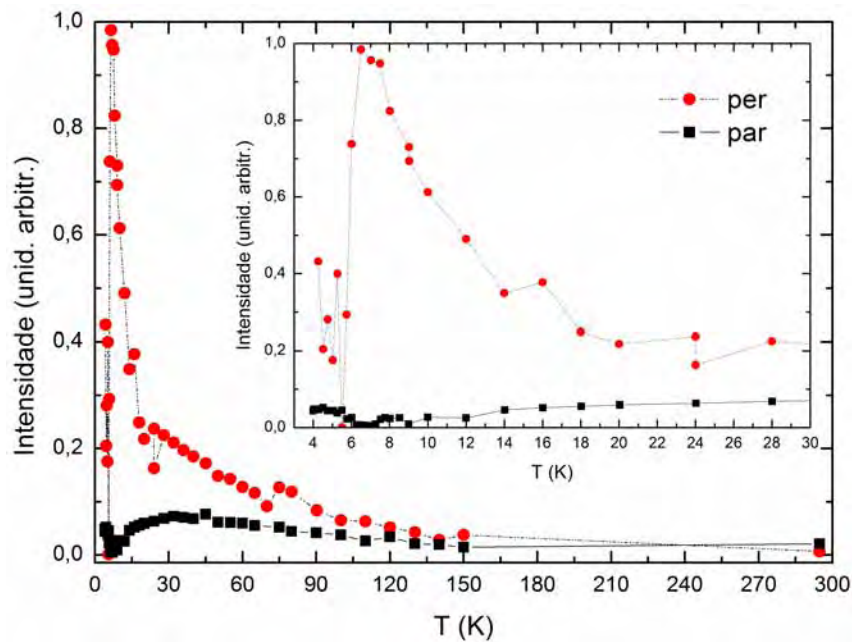
$$a_L = \sqrt[3]{\frac{9.27 \times 10^{-21}}{27}} \approx 7\text{\AA} \quad (3.5)$$

em que o momento magnético foi considerado como sendo o de um elétron (magneton de Bohr).

Portanto, a linha gaussiana pode estar relacionada à interação dipolar entre vizinhos nas fronteiras de regiões cristalinas, considerando $2nm$ a distância média entre elas. A distância média entre os vizinhos mais próximos para a lorentziana é da ordem da separação atômica nas moléculas, de modo que associamos esse resultado à interação dipolar dentro das ilhas cristalinas da amostra [52].



(a)



(b)

Figura 3.4: (a) Intensidade normalizada da linha dysoniana em função da temperatura para o campo magnético paralelo (quadrados) e perpendicular (círculos) ao plano do filme. Os dados foram normalizados para o máximo da intensidade obtido com o campo magnético paralelo ao plano do filme a 7K. As linhas tracejadas mostram um ajuste dos dados usando a equação 3.6 e as linhas sólidas um ajuste para a equação 3.7. (b) Intensidade normalizada da linha gaussiana em função da temperatura para o campo magnético paralelo (quadrados) e perpendicular (círculos) ao plano do filme. Os dados foram normalizados para o máximo da intensidade obtido com o campo magnético paralelo ao plano do filme a 7K.

Tabela 3.1: *Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados da intensidade em função da temperatura.*

Direção do campo	C_P	C_C	C_{ex}	$(J + 2J')/k_B$ (K)	Δ/k_B (K)
Paralela	0.026 ± 0.003	7.1 ± 0.1	40 ± 6	268 ± 23	25 ± 18
Perpendicular	0.009 ± 0.007	4.5 ± 0.2	20 ± 6	196 ± 42	35 ± 30

[19, 22, 50, 20, 23], enquanto que no nosso sistema ela ocorre abruptamente num intervalo de 2 K. Abaixo de 5 K observamos um aumento na intensidade somente na direção perpendicular caracterizando uma pequena contribuição ferromagnética associado ao termo de DM.

Um sistema de dímero de spin 1/2 com contribuições inter e intra dímeros será considerado para a faixa de temperatura entre 75 K e 5 K cujo diagrama de energia esta mostrado na figura 3.5.(a) em que a largura de banda para o estado tripleto é dada por $W = 4J'$ [21]. Outra evidência da localização dos portadores abaixo de 75 K pode ser notada no salto observado para o valor do fator g tanto no experimento realizado com o campo na direção perpendicular quanto para o experimento realizado com o campo na direção paralela do filme (figura 3.6.(a)).

Os dados de intensidade entre 80 K e 23 K para ambas direções foram ajustados de acordo com a equação [53] para a população dos estados tripleto

$$I = \frac{C_C}{T} + \frac{C_{ex}}{T[3 + \exp\left(\frac{J+2J'}{k_B T}\right)]} + C_P \quad (3.6)$$

em que C_C é a contribuição de Curie correspondente aos spins desemparelhados não correlacionados, C_{ex} representa os dados correlacionados e C_P é devido a uma contribuição de Pauli. Os ajustes são mostrados na figura 3.4.(a). A queda abrupta da intensidade na faixa de 7-5 K sinalizando a depopulação dos estados tripleto foram ajustadas segundo a equação

$$I = \frac{A}{T} \exp(-\Delta/k_B T) \quad (3.7)$$

que expressa a população do estado fundamental singleto com o gap sendo a diferença de energia entre o estado singleto e o começo da banda do tripleto para campo magnético nulo representado na figura 3.5. O ajuste também está mostrado no detalhe da figura 3.4. Os parâmetros para ambos os ajustes são exibidos na tabela 3.1.

Considerando então válida uma aproximação de campo magnético nulo, podemos escrever

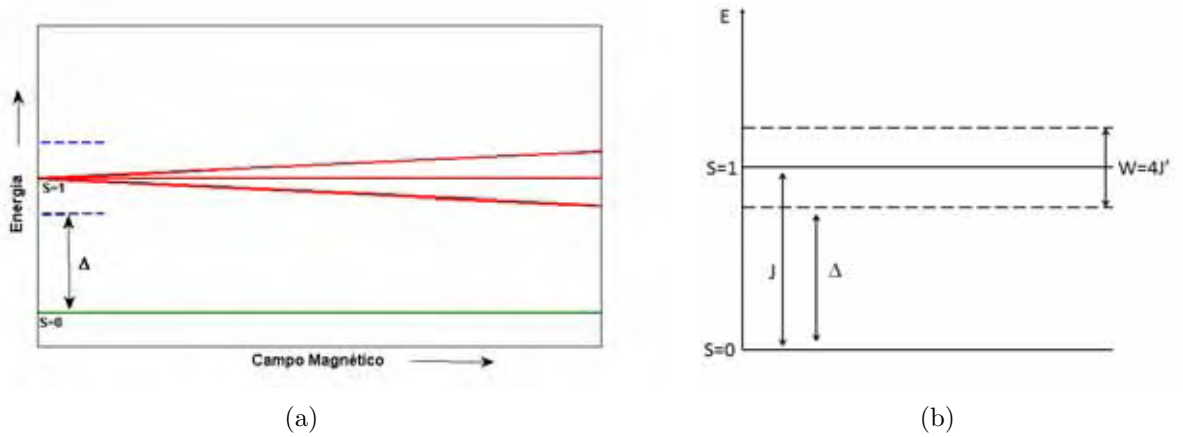


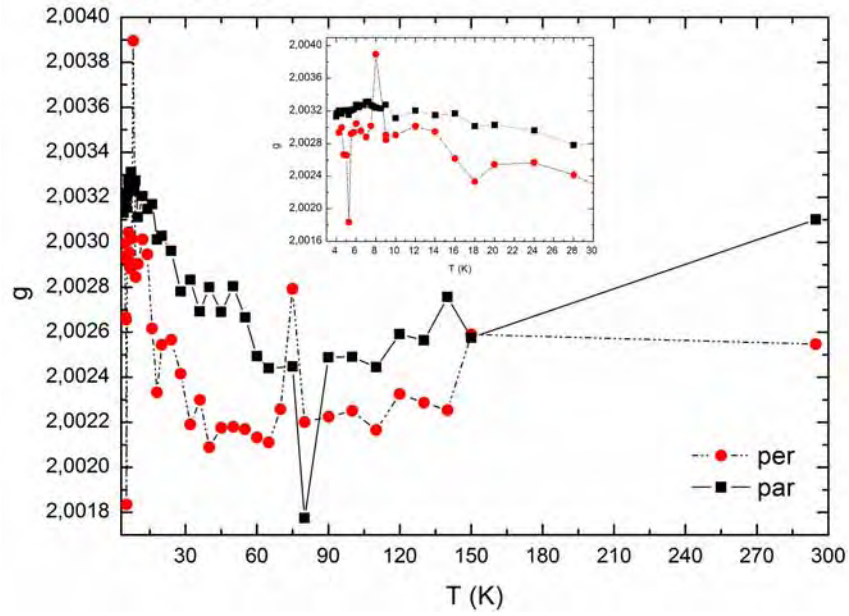
Figura 3.5: (a) Diagrama de energia para um sistema de dímeros. (b) Níveis de energia na aproximação de campo zero $H_0 \approx 0$

$$\Delta \approx J - 2J' \quad (3.8)$$

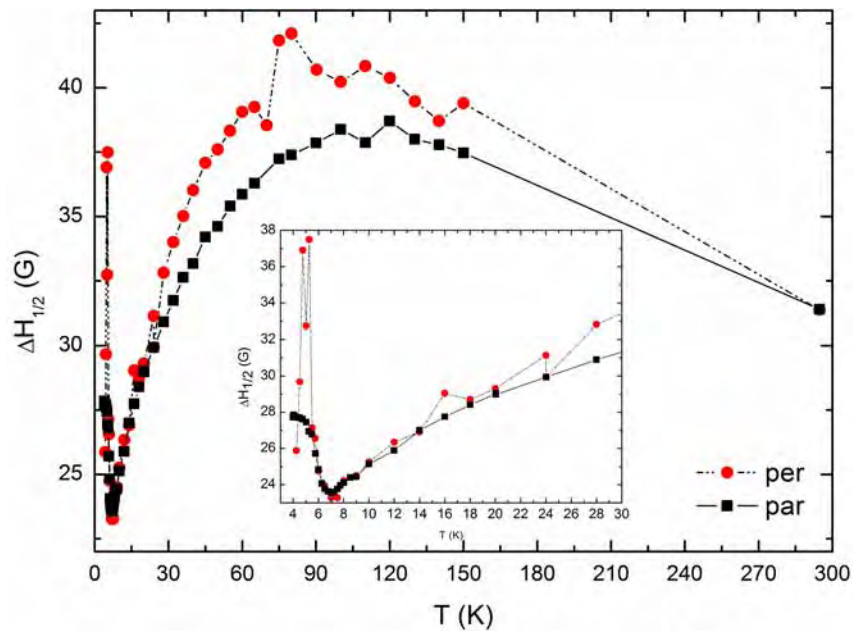
Os erros foram obtidos a partir de um intervalo de confiança de 5% nos dados experimentais. O erro grande no *gap* é consistente com valores iguais ou menores que 7 K para Δ , de acordo com a temperatura do máximo da intensidade. Dos valores de $J + 2J'$ mostrados na tabela 3.1 e da condição de que $\Delta \leq 7$ K, os seguintes valores foram obtidos: $J_{//}/k_B \leq 138 \text{ K} \pm 11 \text{ K}$, $J'_{//}/k_B \leq 66 \text{ K} \pm 6 \text{ K}$, $J_{\perp}/k_B \leq 102 \text{ K} \pm 21 \text{ K}$ e $J'_{\perp}/k_B \leq 48 \text{ K} \pm 11 \text{ K}$. Na referência [24] os autores calcularam um limite de $J/J' \approx 0.7$ separando o estado fundamental de dímeros com *gap* e sem *gap*. Nossos valores são de aproximadamente 0.47 para ambas direções paralela e perpendicular. Assim, nossa estimativa está de acordo com a proposta para um sistema com *gap*, como esperado.

Os dados não puderam ser ajustados para a faixa de temperatura entre 20-7 K, sugerindo que para essa faixa de temperatura o modelo de um sistema de dímeros não é uma boa aproximação. No entanto, é interessante notar que para a (PANI-DB3EPSA)_{0.5} a mudança de comportamento para paramagnetismo de Pauli (magnetização independente da temperatura) acontece a 230 K com a população dos estados tripletos ocorrendo abaixo dessa temperatura e tendo um máximo a 26 K [19]. Correspondentemente, para a (PANI-DDoESSA)_{0.5} a mudança de comportamento para paramagnetismo de Pauli acontece a 75 K com a população dos estados tripletos exibindo um máximo a aproximadamente 7 K.

Em seguida descreveremos a largura de linha para a configuração do campo em ambas as direções, que está exibida na figura 3.6. Apesar de a intensidade ser maior para o campo paralelo em relação ao campo perpendicular, observa-se o oposto para a largura de linha. Duas contribuições podem ser levadas em consideração na largura de linha de



(a)



(b)

Figura 3.6: (a) Fator g em função da temperatura para o campo paralelo e perpendicular em relação a superfície do filme. (b) Largura da linha dysoniana para ambas as configurações.

um sinal de RSE:

$$\Delta H \propto \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) \quad (3.9)$$

T_1 corresponde ao tempo de relaxação spin-rede e T_2 , ao tempo de relaxação spin-spin. O tempo de relaxação spin-rede é dominante em altas temperaturas e um máximo pode ser observado na largura de linha para ambas as configurações por volta de 75-80 K. Abaixo de 75-80 K, a contribuição da relaxação spin-spin começa a dominar e a largura de linha diminui devido ao *exchange narrowing* com um mínimo a 7 K, isto é, precisamente na temperatura em que há um máximo na intensidade (sinalizando efeito da interação de troca entre os estados localizados). Abaixo de 7 K, a largura de linha para o campo na direção paralela estabiliza em 27 G (interação dipolar) e na direção perpendicular a largura da linha aumenta, como evidencia do surgimento de interações magnéticas atribuídas aqui, com ajuda dos outros parâmetros, ao ferromagnetismo fraco.

Pelo mecanismo de Elliot da relaxação da rede via acoplamento spin-órbita [54], T_1 está associado ao espalhamento devido a inversão dos spins que por sua vez é proporcional ao tempo de relaxação τ_R característico da resistividade elétrica ($\rho \propto 1/\tau_R$) na direção do campo magnético aplicado. Sendo assim, uma análise da figura 3.6 sugere que, para temperaturas acima do máximo em ΔH , se pode observar a anisotropia na resistividade no filme: a resistividade no plano (na direção das cadeias de polianilina) é menor do que a resistividade fora do plano.

A seguir, analisaremos um outro parâmetro, a razão de assimetria A/B obtida a partir da assimetria da linha Dysoniana (Fig. 3.7). Numa situação em que quase todos os sinais de RPE são devidos a uma linha Dysoniana, assume-se que a penetração da microonda é a de uma onda plana incidente num filme condutor com o campo elétrico no plano do filme e o *skin depth* (em unidades SI) sendo governado pela condutividade no plano (equação 2.24). Da relação entre a assimetria da linha (A/B) e λ extraído da figura 2.3(ii) juntamente com a espessura d da amostra usamos a expressão 2.25 para estimar a condutividade da microonda no plano em temperatura ambiente em 92 S/cm. Esse valor é muito próximo da condutividade dc no plano em temperatura ambiente de 97 S/cm relatado na literatura [46]. Essa concordância sugere que a relaxação τ_R está relacionada principalmente às regiões desordenadas, pois o tempo gasto nas regiões ordenadas é muito pequeno, menor que o tempo da frequência invertida da microonda. Uma situação similar é observada por Beau *et al.* [55] em PANI-CSA. Além disso, podemos observar na figura 3.7 que para ambas as configurações a razão A/B e consequentemente a condutividade da microonda no plano diminui com a queda da temperatura como já reportado para a condutividade dc no plano [15].

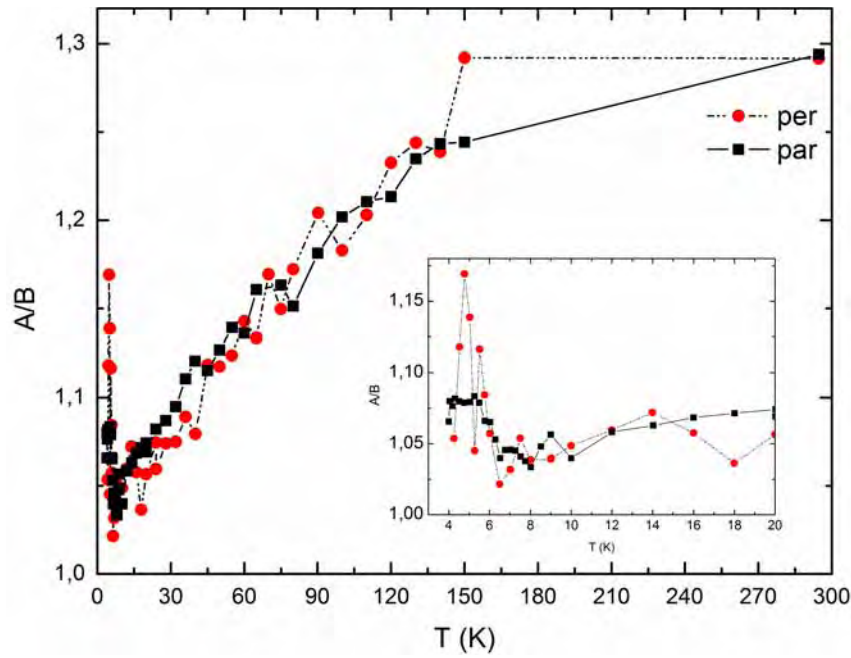


Figura 3.7: Razão de assimetria da linha dysoniana (A/B) em função da temperatura para o campo na direção paralela e perpendicular ao plano do filme.

Por volta de 6 K, a razão A/B começa a aumentar conforme a temperatura diminui com um aumento maior na direção perpendicular na qual um máximo é observado em 4.8 K com subsequente diminuição. Se assumirmos na eq. 2.24 uma permeabilidade crescente com a diminuição da temperatura, levando μ a ser maior que μ_0 devido a um comportamento ferromagnético fraco e com a condutividade no plano decrescendo mais rapidamente a baixas temperaturas, o máximo a 4.8 K pode ser compreendido. Obtivemos uma estimativa da ordem de grandeza da influência da contribuição ferromagnética com o auxílio da referência [32], considerando a condutividade da microonda no plano constante entre 6 e 4 K e calculando o aumento da permeabilidade magnética devido à mudança no valor de A/B entre as temperaturas máxima e mínima neste intervalo. Encontramos uma variação máxima de $36\mu_0$ na permeabilidade.

As variações e a anisotropia na intensidade de RSE, largura de linha e assimetria da linha com a temperatura e direção do campo magnético, como vimos na apresentação dos resultados acima, sugerem a existência de ferromagnetismo fraco abaixo de 5 K⁴. Sendo assim, prosseguiremos uma breve análise a partir da estrutura do material, considerando o vetor de DM orientado paralelamente ao plano do filme. Um esquema do arranjo das regiões cristalinas no plano de um filme não estirado pode ser visto na figura 3.8 (o estiramento causa um ordenamento paralelo dessas “ilhas” cristalinas aumentando-se ainda mais o ordenamento). Este esquema é baseado em medidas de difração de Raio-X [51]. Os cristalitos estão separados por regiões desordenadas ou amorfas.

⁴A pequena magnetização na direção paralela abaixo de 5 K também pode estar relacionada a pequenas ilhas desordenadas no filme embora o número de pontos seja insuficiente para um análise detalhada.

Podemos observar que as cadeias de polianilina formam um eixo de simetria rotacional e translacional total (*n-fold axis*) no plano; logo, de acordo com as regras de simetria definidas por Moriya e apresentadas no capítulo 2, o vetor $\vec{D}$ de DM estaria no plano ao longo deste eixo para cada cristalito. Definimos a constante intra dímeros como a separação entre os estados tripleto e singleto, de modo que o J calculado aqui corresponde ao $\bar{J}$ definido no capítulo 2. Sendo assim, é interessante ob-

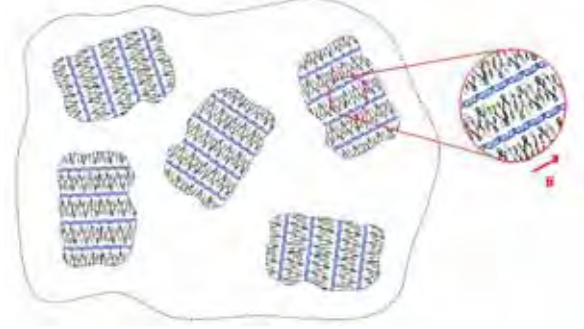


Figura 3.8: Representação esquemática da superfície de um filme auto-montado de (PANI-DDoESSA)_{0.5} com os cristalitos separados por regiões amorfas.

servar que para o campo na direção paralela ao filme um pouco maior que para o campo na perpendicular $\bar{J}_{//} > \bar{J}_{\perp}$. Como esses valores refletem a diferença de energia para os estados excitado e fundamental englobando o módulo de $\vec{D}$ (eq. 3.1), que é a contribuição anisotrópica para a troca intra dímeros, podemos concluir que o vetor de DM está principalmente orientado no plano do filme. Um vetor $\vec{D}$ orientado no plano do filme é uma condição para que se observe uma contribuição ferromagnética na direção perpendicular ao plano do filme como evidenciado na intensidade de RSE abaixo de 5 K nas medidas com o campo orientado nesta direção. Nessa configuração, o estado fundamental singleto se mistura com os tripletos dando origem ao ferromagnetismo fraco.

A anisotropia observada nas propriedades magnéticas reflete um alto grau de orientação do filme. Apesar de as características do hamiltoniano de spin usado aqui ser muito similar ao de um dímero isotrópico, o vetor de Dzyaloshinskii-Moriya no hamiltoniano de spin mistura os estados simétricos e anti-simétricos ($S=0$, $m_s=0$ e $S=1$, $m_s=0, \pm 1$) presente num sistema de dímeros que não leva esta componente anisotrópica em consideração. Portanto, no contexto proposto da condensação de Bose-Einstein (CBE) para dímeros na referência [21], no qual o estado singleto é um estado puro e populado na presença de um campo magnético crítico, nosso sistema não se adequa as condições necessárias para uma possível observação da CBE.

3.3 Conclusão e perspectivas

Procedemos uma análise em dados de RSE em banda X de um filme de polianilina dopada com di-n-dodecil éster de ácido sulfosuccínico (DDoESSA) com o campo magnético constante aplicado na direção paralela e perpendicular ao plano do filme. O comportamento magnético foi modelado assumindo uma transição de um comportamento metálico (susceptibilidade de Pauli) para um estado localizado em aproximadamente 75

K. Baseado em trabalhos e discussões a respeito da natureza do momento de dipolo magnético responsável pelas propriedades magnéticas em polímeros condutores, modelamos este estado localizado com pólarons de spin $1/2$ interagentes comportando-se como um dímero de spin $1/2$. Uma estimativa das constantes de troca inter e intra dímero foi obtida. Abaixo de 5 K, sugerimos algumas evidências de uma contribuição ferromagnética fraca com o termo de Dzyaloshinskii-Moriya apontado no plano do filme. Essas sugestões são consistentes com a estrutura das pequenas regiões cristalinas espalhadas no plano, que contêm um eixo com simetria rotacional e translacional bem definido ao longo do qual os vetores de DM estão orientados. Embora a importância da interação de troca na análise de dados em polímeros condutores seja bem discutida desde o trabalho pioneiro de Kahol e Mehring [56], a possibilidade de extrair parâmetros de troca no plano e fora do plano bem como relacionar o vetor de DM com informações magnéticas e de simetria do material só foi possível devido ao alto grau de orientação desses filmes auto montados de (PANI-DDoESSA)_{0.5}.

A técnica de RSE revelou um grande potencial para o entendimento da física envolvida em polímeros condutores, tanto na identificação dos elementos responsáveis pelas propriedades magnéticas como no entendimento das correlações entre os estados localizados. Sendo assim, pretendemos continuar essa pesquisa em outras amostras já sintetizadas de polianilinas dopadas com plastificantes no trabalho de doutorado no laboratório de RSE sob a orientação do Prof. Otaciro Rangel Nascimento na USP/São Carlos.

*Medidas de condutividade a.c. nas
séries inéditas de perovskitas duplas
 $Ca_{2-x}La_xFeIrO_6$ e $Sr_{2-x}La_xFeIrO_6$*

CAPÍTULO 4

CONDUTIVIDADE A.C. NAS SÉRIES INÉDITAS DE PEROVSKITAS DUPLAS



Os óxidos de metal de transição têm sido objeto de muitos estudos nas últimas décadas e têm revelado importantes propriedades, não apenas do ponto de vista do uso potencial em aplicações tecnológicas, como também na física envolvida. Entre as propriedades físicas de óxidos de metais de transição que têm sido correntemente investigadas, ressaltamos as propriedades supercondutoras, desde a descoberta em 1986, da supercondutividade em altas temperaturas nos cupratos. Também muito interesse mereceu o estudo das manganitas, o que resultou na descoberta do efeito de magnetoresistência gigante. Nestes materiais complexos, a configuração eletrônica dos elementos de transição varia sua valência dando origem a diversos estados de spin. Como resultado, interações eletrônicas fortemente correlacionadas são geradas, dando origem a sistemas magnéticos complexos e transições metal-isolante.

Muitos óxidos de metais de transição se formam com a estrutura perovskita, ABX_3 , em que A e B são cátions de tamanhos muito diferentes e X é um anion que se liga a ambos. Outros óxidos podem se cristalizar numa variante da estrutura perovskita simples, a estrutura perovskita dupla. Sua forma geral é $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$, em que o cátion A ocupa os vértices de um cubo, enquanto os cátions B' e B'' se alternam nos centros dos octaedros de oxigênio, figura 4.1. $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ e $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ são dois óxidos com

estrutura perovskita dupla que têm sido extensivamente estudados devido a interessantes propriedades como o comportamento meio-metálico, magnetoresistência por tunelamento a temperatura ambiente e ferrimagnetismo com T_C acima de 400 K [57, 58]. Jana *et al.* [59] observou magnetoresistência a baixo campo, descrito como magnetoresistência de válvula de spin em policristais prensados a frio de $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$, $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$ e $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$. Yin *et al.* [60] reportou medidas de resistividade d.c. em $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ mostrando que a condutividade do monocristal é duas vezes maior que a do policristal deste composto, atribuindo esse efeito ao espalhamento de elétrons na fronteira dos grãos. Simulações do potencial interno e de condutância de spin em a.c. de perovskitas duplas mostraram que o efeito de troca afeta a condutância de spin e influi muito na condutância de carga [61]. Poddar *et al.* [62] realizou medidas elétricas d.c. em $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ dopadas com La concluindo que a resistividade d.c. é controlada pela combinação da desordem da rede na fronteira dos grãos e das interações elétron-elétron e elétron-mágnon. Mostrou ainda que seus resultados não poderiam ser explicados por uma teoria de banda simples, em que a condutividade elétrica seria controlada por um portador de apenas um tipo, como efeito da dopagem. Medidas de condutividade a.c. são pouco encontradas na literatura, sobretudo para esta classe de materiais.

A maioria das perovskitas duplas tem algum grau de desordem de anti-sítio (desordem catiônica), com B' e B'' delocalizados, que perturbam a ordem estrutural de longo alcance. Elas também apresentam estruturas de domínios de anti-fase (regiões do cristal onde os átomos estão dispostos numa ordem inversa em relação à rede perfeita), distribuição espacial de domínios de ordenamento de B'/B'' e ordenamento fora de fase [63, 64]. As propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas estão altamente conectadas e são fortemente dependentes do grau de hibridização dos orbitais d dos cátions B'' .

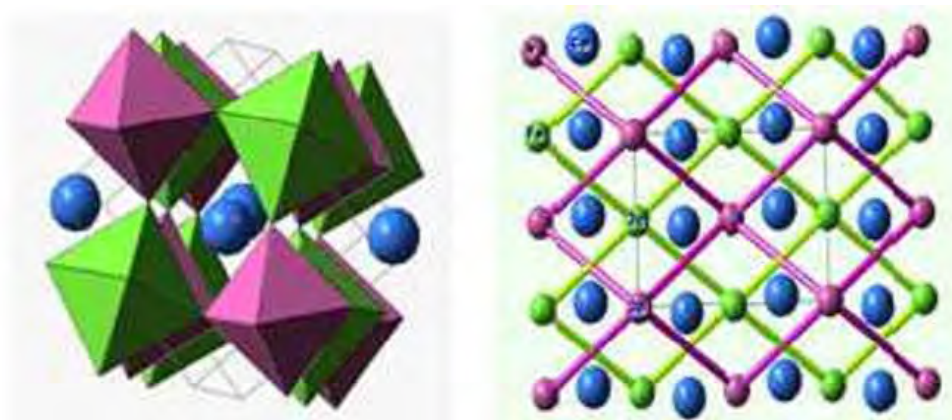


Figura 4.1: Desenhos esquemáticos da estrutura PDO. Os octaedros verdes e vermelhos representam os octaedros de oxigênio contendo os cátions B' e B'' e as esferas azuis os cátions A. Figura retirada da referência [65].

Motivado por esses resultados, o estudante de doutorado do Dr. Pascoal Pagliuso, Leandro Felix Bufaical, procedeu à síntese e caracterização de séries inéditas de perovskitas

duplas $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ e $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$. A síntese do $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$ já havia sido bem sucedida [66]. Medidas de magnetização indicaram que esses sistemas tendem a evoluir de antiferromagnéticos nas extremidades das séries, $x = 0$ e $x = 2$, para ferrimagnéticos em regiões intermediárias das séries. A síntese das amostras é detalhada na Tese de Doutorado [65].

Medidas de resistividade em função da temperatura [67] indicaram que esses compostos apresentam um comportamento isolante e praticamente nenhum efeito magnetoresistivo. Inúmeros óxidos de metais de transição foram estudados utilizando a espectroscopia de impedância para explorar o comportamento com a frequência da condutividade e da constante dielétrica. Entre esses sistemas podemos citar espinélios de manganês [68], $\text{CaCu}_3\text{Ti}_6\text{O}_{12}$ [69] e ludwigitas [70], entre outros. Neste trabalho nos concentramos mais especificamente em comparar medidas de condutividade, nas quais esperamos observar sinais de transições ou ordenamentos magnéticos em baixas temperaturas e na investigação de efeitos da aplicação de pequenas pressões através de um porta-amostra.

No gráfico da Figura 4.2, extraída da referência [65], são exibidas as curvas de resistividade DC da série $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ obtidas pelo aluno Leandro, utilizando uma plataforma PPMS-9 disponível no laboratório do Grupo de Propriedades Ópticas e Magnéticas de Sólidos (GPOMS), na UNICAMP. Detalhamos por hora que a medida de resistividade foi realizada no plano das amostras de pó prensado, colocadas sobre o porta-amostras (denominado *puck*) do instrumento com graxa inerte (Apiezon-N) para contato térmico, como mostrado na Figura 4.3. Os eletrodos de medição foram fixados sobre a amostra usando tinta condutiva de prata (Electrolube SCP).

A partir dos resultados mostrados na figura 4.2, não é possível observar a existência de nenhum efeito magnetoresistivo em altos campos magnéticos e nenhum sinal de transições magnéticas ou estruturais fica evidente nas medidas de resistividade elétrica, ao contrário do esperado a partir de medidas de calor específico e magnetização [66, 65].

4.1 Formas de análise dos resultados

Neste capítulo são apresentados resultados em termos das componentes real e imaginária da condutividade complexa ou da resistividade complexa. Nesta seção mostramos como chegamos a essas figuras a partir das medidas de impedância, considerando uma configuração capacitiva para as medidas.

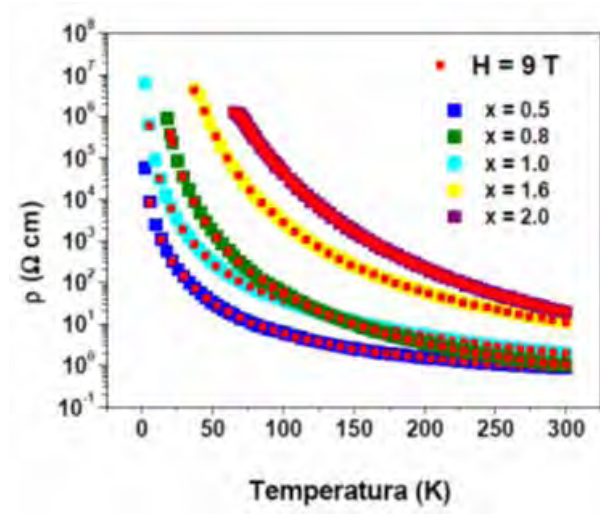


Figura 4.2: Resistividade elétrica de amostras da série $Sr_{2-x}La_xFeIrO_6$ com campo nulo e com campo magnético de 9 T. Figura retirada da referência [65].



Figura 4.3: Figura de uma amostra pastilhada, de uma amostra sendo inserida no porta amostra para medida de calor específico e de amostras no porta amostras para medidas de resistividade. Retirado da referência [65].

A corrente total num material pode ser escrita como a soma de duas contribuições: a corrente de condução devido ao fato de o material não ser um dielétrico perfeito e a corrente de deslocamento, introduzida por Maxwell para corrigir a lei de Ampère. A corrente de deslocamento é definida como

$$I_D = \frac{\partial \phi_D}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \int_S \vec{D} \cdot \hat{n} da \quad (4.1)$$

onde $\vec{D}$ é o vetor deslocamento elétrico. Para um capacitor de placas paralelas (utilizaremos essa aproximação para a configuração utilizada no experimento), pode-se escrever

$$I_D = \frac{\partial}{\partial t} [DA] \quad (4.2)$$

em que A é a área das placas. Sendo

$$D = \varepsilon E = \varepsilon \frac{V(t)}{L} \quad (4.3)$$

em que L é a separação entre as placas, temos que

$$I_D = \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{\varepsilon A}{L} \right] V(t) = C \frac{dV(t)}{dt} \quad (4.4)$$

Num capacitor com dielétrico real, se introduz uma constante dielétrica complexa para poder “acomodar” o fato de que a corrente elétrica não está exatamente 90° adianta da em relação à tensão $V(t)$.

Representamos a constante dielétrica por

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (4.5)$$

em que j é a unidade imaginária e ε' e ε'' são a parte real e imaginária da constante dielétrica, respectivamente.

Para um dielétrico a corrente elétrica é

$$I(t) = A \frac{dD}{dt} = \frac{A\varepsilon^*}{L} \frac{dV}{dt} = j\omega \frac{A\varepsilon^*}{L} V(t) \quad (4.6)$$

A última igualdade na expressão acima pressupõe $V(t) = V_0 \exp(j\omega t)$.

Para um circuito elétrico com uma impedância complexa, $Z^* = Z' + jZ''$ vale

$$I(t) = \frac{V(t)}{Z^*} \quad (4.7)$$

Para um condutor elétrico não ideal também se pode “acomodar” o fato de que a corrente não está em fase com a tensão introduzindo a condutividade elétrica complexa σ ,

$$I(t) = \frac{A}{L} \sigma^* V(t) = (\sigma' + j\sigma'') \frac{A}{L} V(t) \quad (4.8)$$

Quando as expressões para as corrente elétricas são igualadas se encontram as seguintes relações de equivalência para as diferentes representações:

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma'}{\omega} = \frac{L}{A\omega} \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \quad (4.9)$$

$$\varepsilon' = \frac{\sigma''}{\omega} = -\frac{L}{A\omega} \frac{Z''}{Z'^2 + Z''^2} \quad (4.10)$$

Para obtenção da condutividade,

$$\frac{I(t)}{V(t)} = \frac{1}{Z^*} = \frac{1}{Z' + jZ''} = \frac{Z' + jZ''}{Z'^2 + Z''^2} = (\sigma' + j\sigma'') \frac{A}{L} \quad (4.11)$$

Igualando as partes real e imaginária, encontramos

$$\sigma' = \frac{L}{A} \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \quad (4.12)$$

$$\sigma'' = \frac{L}{A} \frac{Z''}{Z'^2 + Z''^2} \quad (4.13)$$

Lembrando que o inverso de σ é a resistividade ρ .

Portanto, utilizando as dimensões dos eletrodos nas medidas elétricas realizadas, representaremos as medidas de impedância segundo o formalismo acima exposto.

4.2 Técnicas Experimentais

Em vista dos resultados da resistividade longitudinal obtidos previamente, optamos por realizar medidas exploratórias de resistividade transversal com a instrumentação para corrente alternada, para poder observar possíveis efeitos de relaxação ou ordenamento que possam aparecer inclusive na parte imaginária da resistividade. Devido à alta resistividade ($10k\Omega$) das amostras, optamos inicialmente por estudá-las em um arranjo simples de capacitor de placas paralelas, no qual a amostra permanece em contato mecânico entre dois eletrodos de secção transversal circular.

As amostras de $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ para $x = 0.5$ e 0.8 e de $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ para $x = 0$ e 0.8 foram preparadas de modo a se acomodarem num porta-amostra de 5.0 mm de diâmetro, com contatos de tinta condutiva de prata nas faces opostas para o estudo da condutividade a.c. das séries. As medidas foram realizadas em dois tipos diferentes de porta-amostras, para medidas com pressão e sem pressão, figura 4.4.

O porta-amostras de mola (eletrodos de latão banhados a ouro, pressionados por meio de uma pequena mola) insere no sistema uma pressão da ordem de 500 mbar a temperatura ambiente. As pressões de *bulk* necessárias para causar alterações nas propriedades de um sistema monocristalino são da ordem de kbar. Porém, as séries analisadas

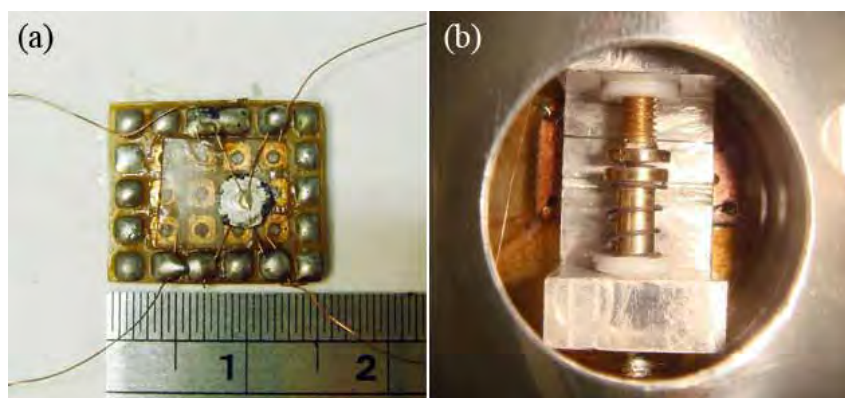


Figura 4.4: (a) Porta-amostras plano para medida de impedância transversal sem pressão. (b) Porta-amostras com eletrodos ajustáveis para medida de impedância transversal com pressão.

são sistemas policristalinos e o efeito deste pequeno *stress* pode ter contribuições *a priori* não desprezíveis, como por exemplo, na diminuição dos espaços intergranulares.

As medidas de impedância foram realizadas no Laboratório de Medidas Elétricas do Departamento de Física do IGCE-UNESP, Rio Claro. Foram realizadas num impedancímetro Solartron 1260 A. Para a variação de temperatura contamos com um criostato da Janis modelo CCS-150, ligado a um refrigerador de circuito fechado de hélio, que permite controlar a temperatura na faixa de 10 K a 326 K. Para as medidas $V \times I$ podemos usar um eletrômetro/fonte Keithley 617 ou uma Fonte/Medidor Keithley 2430 que também permite medidas no modo pulsado. Todos os equipamentos estão interfaceados com um programa de interface modular e amigável.

4.3 Resultados Experimentais

4.3.1 Medidas de condutividade transversal na série $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$

A primeira das amostras a ser estudada foi a $\text{Sr}_2\text{FeIrO}_6$ ($x = 0$). Foram realizados ciclos térmicos em diferentes condições para finalidade de comparação. Os resultados obtidos para as partes real e imaginária da resistividade são exibidos na figura 4.5.

Para melhor entender a histerese entre as respectivas curvas de resfriamento e aquecimento, que inicialmente acreditava-se ser de origem térmica, realizamos ciclos com diferentes tempos de estabilização térmica, que foi de 2 minutos por ponto na primeira medida, M1, e de 4 minutos por ponto na segunda e terceira medidas, respectivamente

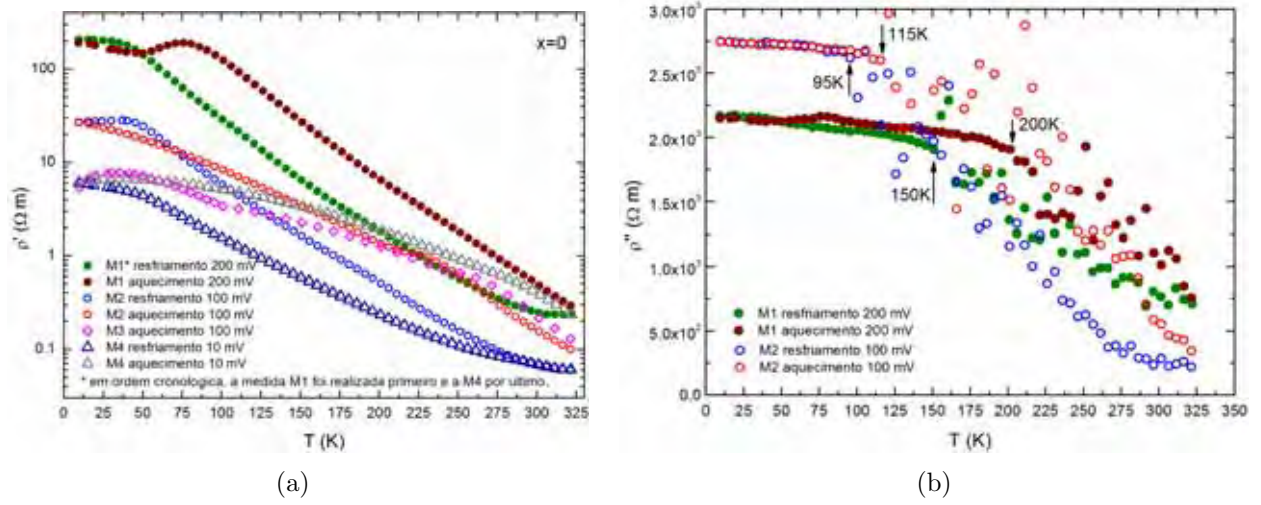


Figura 4.5: Parte real (a) e imaginária (b) da resistividade elétrica transversal obtida para a amostra $x = 0$. Na parte real fica evidente o comportamento histerético com a temperatura e a parte imaginária evidencia algumas regiões de comportamento regular com a temperatura.

M2 e M3. A histerese se manteve, apesar do aumento sistemático de valores a cada medida. Na suspeita de um efeito de ordenamento por campo elétrico, optamos por reduzir ao máximo a tensão aplicada para realizar a medida (de 100 mV para 10 mV), e ainda assim pudemos observar a histerese e o contínuo aumento da condutividade a cada medida. A parte real da resistividade indica um comportamento semicondutor, e se mostra altamente dependente da taxa de aquecimento/resfriamento, que influencia diretamente no caráter histerético observado. Optamos por realizar um ciclo com resfriamento sem medidas, por 3 horas. A estabilização térmica foi de 15 minutos por ponto de temperatura até 120 K, e foi posteriormente reduzida para 7 minutos até atingir 320 K. É notável a mudança na inclinação da curva nas últimas medidas, M4, justamente neste ponto. A variação no comportamento histerético do material na região abaixo de 50 K coincide com uma divergência na susceptibilidade FC-ZFC (Field-Cooling/Zero Field-Cooling), figura 4.6, explicada por Battle *et al.* [66] como ordem de curto alcance entre spins de uma pequena porção de cátions de Fe desordenados ainda não antiferromagneticamente acoplados mesmo abaixo de T_N .

Na parte imaginária, figura 4.5.(b), podemos ver algumas regiões de comportamento regular com a temperatura sendo que a resistividade imaginária diminui apresentando oscilações, ou seja, a amostra se torna mais capacitiva com o aumento da temperatura. Ressaltamos, ainda, que em nenhum momento ela se torna negativa, como esperado. A procura de compreender este grande efeito histerético, optamos também por realizar ciclos térmicos até temperaturas não tão baixas, acima da temperatura de transição antiferromagnética esperada de 120 K [65] para este material. Neste caso, foi realizado um ciclo até 220 K com a instrumentação para corrente alternada, e outro ciclo até 260 K com instrumentação para corrente contínua, aplicando corrente de 100 μA com uma fonte Keithley

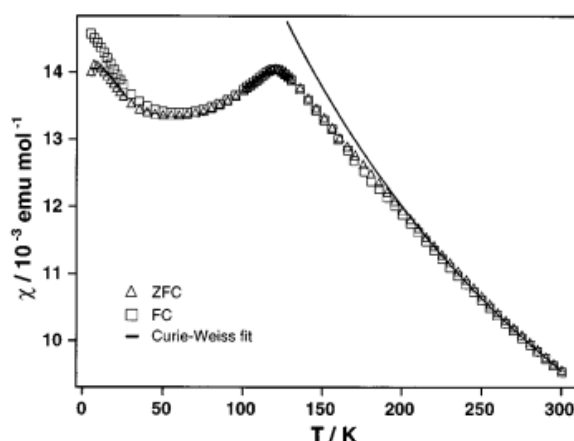


Figura 4.6: Susceptibilidade magnética molar de Sr_2FeIrO_6 medida em 1000 G como função da temperatura. Figura retirada da referência [66].

2430 e medindo tensão com um multímetro Keithley 2001. Os resultados são exibidos no gráfico da Figura 4.7, juntamente com algumas curvas já apresentadas na Figura 4.5.(a), apenas para comparação.

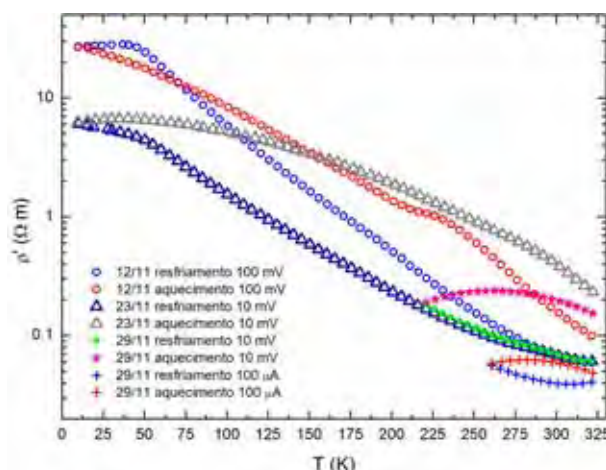


Figura 4.7: Parte real da resistividade elétrica transversal obtida para a amostra $x = 0$, apresentando ciclos térmicos realizados acima da temperatura de transição antiferromagnética esperada para este material (120K).

Em todos os casos, pudemos observar o comportamento histerético, e não fomos capazes de suprimi-lo e reproduzir as curvas obtidas pelo aluno Leandro. Há uma diferença fundamental entre as medidas realizadas em nosso laboratório e aquelas realizadas no GPOMS: em nosso laboratório, a medida é realizada na direção transversal, e no GPOMS a medida é realizada na direção longitudinal (no plano) da amostra. Apesar dessa diferença de métodos, não seriam esperadas alterações nos resultados, uma vez que a amostra é policristalina e, portanto, deveria ser isotrópica. A alta resistividade das amostras nas medidas longitudinais pode estar relacionada a uma camada de óxido formada na superfície.

4.3.2 Medidas de condutividade transversal na série $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$

Baseados nos resultados obtidos nas medidas para a série $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ anterior, adotamos uma estratégia mais direcionada para as medidas deste série. Apresentaremos aqui os resultados de um estudo sistemático dos efeitos da aplicação de um campo perpendicular ao plano da superfície da amostra quando ela está apoiada sobre o porta-amostras que não exerce pressão e quando está sujeita à pressão do porta-amostras de mola, numa configuração capacitiva, que parece evidenciar melhor o comportamento do *bulk* uma vez que estes resultados são muito discrepantes em relação a medida realizada pelo método dos quatro contatos na superfície¹. Mostraremos alguns resultados preliminares obtidos para amostra $x = 0.5$ e um estudo mais aprofundado para o composto $x = 0.8$. As medidas mostradas nesta subseção, exceto quando referenciado, foram realizadas aplicando-se uma tensão a.c. de 100 mV com frequência fixa de 500 Hz para a faixa de temperatura entre 320 K e 10 K. Baseados nas medidas apresentadas na figura 4.8, vemos que até 10 kHz a amostra apresenta um comportamento elétrico aproximadamente invariante com a frequência.

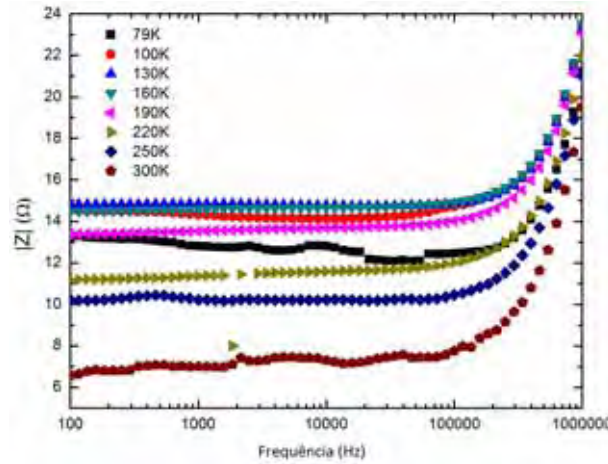


Figura 4.8: Módulo da impedância para amostra $x = 0.8$ para algumas temperaturas.

As tensões nominais que podemos escolher no Solartron variam entre 5 mV e 3 V, para amostras muito condutoras e muito resistivas, respectivamente. No nosso caso, em que as amostras tem resistividade intermediária, o campo foi escolhido suficientemente baixo para não danificar as amostras com correntes muito altas, no caso de apresentarem comportamento muito condutivo.

Nas medidas de impedância feitas sem pressão, encontramos um comportamento semicondutor da parte real da resistividade similar ao das medidas em [65] e nenhuma transição nas amostras para $x = 0.5$ e $x = 0.8$, figura 4.9.

¹Por exemplo, uma camada de óxido pode ter mascarado o comportamento do *bulk*.

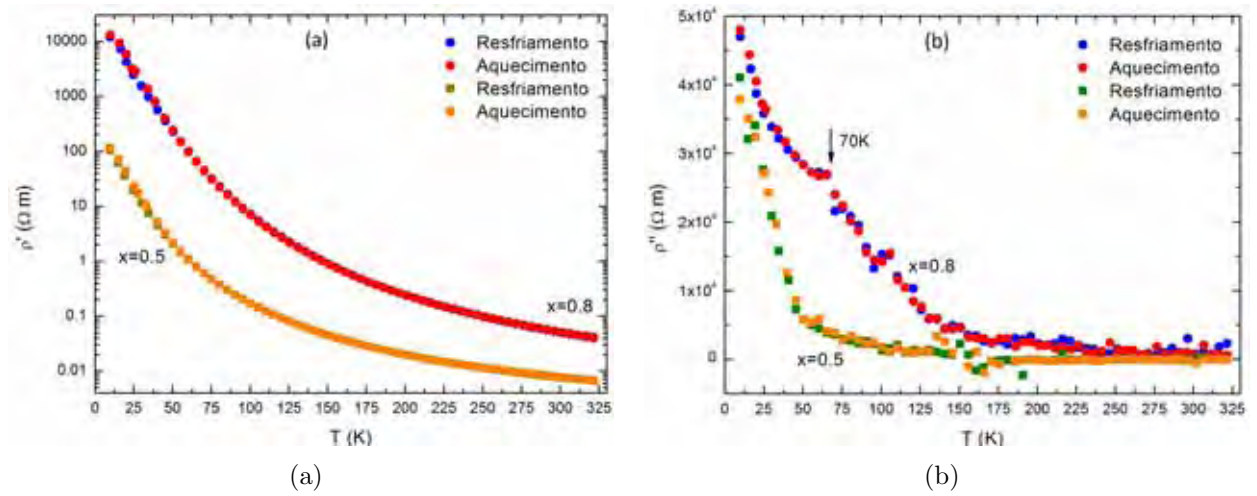


Figura 4.9: Parte (a) real e (b) imaginária da resistividade transversal da série $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ medida no porta-amostras sem pressão para $x = 0.5$ e $x = 0.8$.

Medidas na série $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ mostraram que uma pressão da ordem de 500 mbar, aplicada através do porta-amostras, resulta tanto numa variação no valor quanto no aparecimento de histerese na resistividade. Baseado nesses resultados e a fim de compreender novos efeitos sobre os compostos, fizemos testes similares na série $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ para $x = 0.8$, pois este composto central é de extrema importância na série por apresentar ordenamento ferrimagnético, sendo que vários dados sobre ele já foram publicados [71]. Apresentamos os resultados a seguir em termos da condutividade, por permitir uma fácil visualização em escala decimal e facilitar a identificação dos efeitos observados.

A parte real e imaginária da condutividade estão apresentadas na figura 4.10.

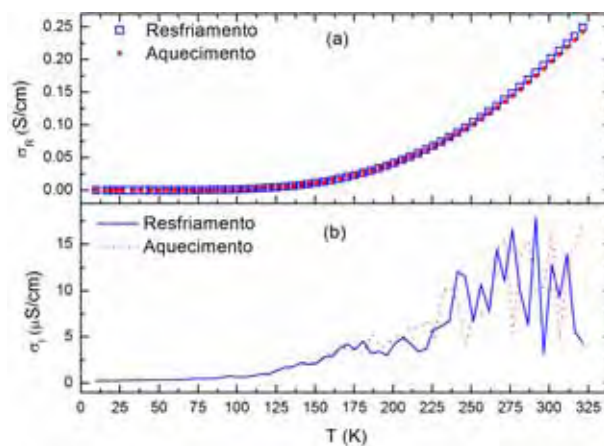


Figura 4.10: Parte (a) real e (b) imaginária da condutividade para o composto $\text{Ca}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{FeIrO}_6$ medido sem pressão.

Embora esta configuração capacitiva não seja a mais adequada para a medida quantitativa da parte real da condutividade, ela dá acesso à informação contida na parte imaginária da condutividade. Assim, se na figura 4.10.(a) a parte real parece mostrar uma

mudança no comportamento em torno de 120 K, esta mudança pode ser vista muito mais claramente na figura 4.10.(b). Acima de 160 K são observadas oscilações na condutividade imaginária. Podemos notar que os ciclos de resfriamento e aquecimento são coincidentes na componente real da condutividade, enquanto que, para a componente imaginária, há uma pequena diferença na região de alta temperatura onde o comportamento é oscilatório. O experimento foi realizado novamente com os mesmos resultados.

Após essa medida, a amostra foi colocada no porta amostra de mola. As partes real e imaginária da condutividade para este experimento estão exibidas nas figuras 4.11.(a) e 4.11.(b), respectivamente. Os ciclos de resfriamento e aquecimento da componente real da condutividade não coincidem mais, mostrando uma diminuição na parte real da condutividade quando a amostra é aquecida depois de ser resfriada. Já a parte imaginária apresenta uma inversão de sinal no ciclo de resfriamento sinalizando que uma reatância indutiva está contribuindo para o sinal em alta temperatura, porém esta resposta indutiva não é observada na ciclo de aquecimento, de modo que podemos descartar a existência de contribuições de fontes externas.

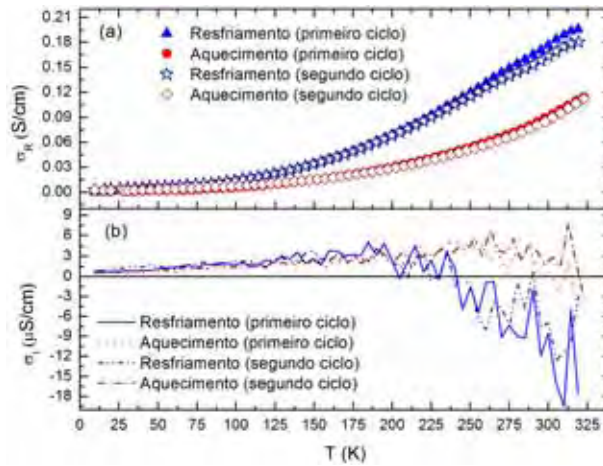


Figura 4.11: Parte (a) real e (b) imaginária da condutividade para o composto $\text{Ca}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{FeIrO}_6$ medido no porta-amostra de mola.

Ciclagens completas foram realizadas novamente após duas semanas a partir da primeira medida com pressão, fornecendo resultados muito semelhantes. Para evidenciar as diferenças na parte real da condutividade dos dados mostrados na 4.10.(a) e 4.11.(a), elas estão combinadas na figura 4.12 em escala logarítmica. Podemos acrescentar ainda que além da histerese térmica dos dados quando pressão é aplicada, uma diferença de três ordens de grandeza para baixas temperaturas pode ser observada na condutividade real. Ambas medidas com pressão apresentam ciclos de histerese térmica similares, sendo que a segunda medida apresenta um pequeno decréscimo na condutividade em torno da temperatura ambiente e um pequeno aumento em baixa temperatura.

Oito meses após a última medida com pressão exibida na figura 4.11, realizamos uma

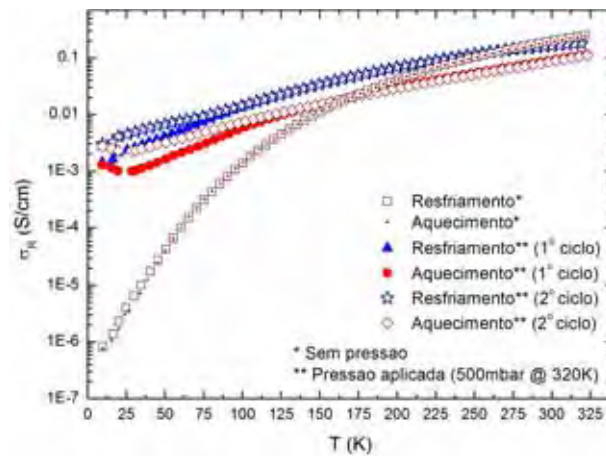


Figura 4.12: Comparação entre medidas em diferentes datas e condições da parte real da condutividade para o composto $\text{Ca}_{1,2}\text{La}_{0,8}\text{FeIrO}_6$.

nova medida sem pressão. A parte real e imaginária da condutividade a.c. estão mostradas na figura 4.13. O ciclo de resfriamento coincide novamente com o de aquecimento em toda a faixa de temperatura exceto próximo a temperatura ambiente. Entretanto, tanto para a parte real quanto para a parte imaginária a condutividade em alta temperatura diminuiu pela metade. Para ambos os ciclos, a parte imaginária na figura 4.13.(b) reproduz o dado da figura 4.10.(b). No entanto, no ciclo de resfriamento uma pequena componente negativa similar a observada no ciclo de resfriamento da amostra pressionada, figura 4.11.(b), é observada.

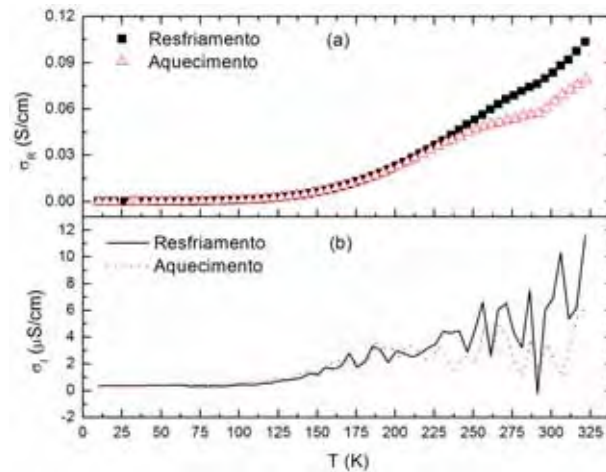


Figura 4.13: Parte (a) real e (b) imaginária da condutividade para o composto $\text{Ca}_{1,2}\text{La}_{0,8}\text{FeIrO}_6$ medido oito meses após as medidas com aplicação de pressão.

Para uma melhor comparação entre as medidas sem pressão, a parte real da condutividade a.c. de ambas medidas são mostradas na figura 4.14 em escala logarítmica, no qual a linha cheia representa o ciclo de resfriamento mostrado na figura 4.10.(a). A tendência da amostra de recuperar os valores originais após a aplicação de pressão pode ser vista para baixas temperaturas. Entretanto, os dados próximos a temperatura ambiente ainda são afetados pelo decréscimo na condutividade e histerese térmica.

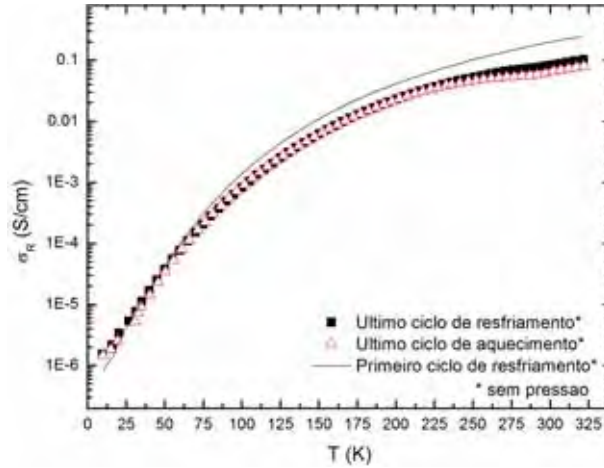


Figura 4.14: Comparação entre medidas sem pressão em diferentes datas e condições da parte real da condutividade para o composto $\text{Ca}_{1,2}\text{La}_{0,8}\text{FeIrO}_6$.

Para entender o efeito da aplicação de baixas pressões, assumimos que uma separação de fase exista na amostra próximo a temperatura ambiente e que o efeito dessa pequena pressão seja contribuir no sentido de reforçar essa separação. Na perovskita dupla $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ com estrutura monoclinica $P21/n$ na fase não magnética acima de $T_c = 523$ K, Granado *et al.* [72] relata uma separação de fases em duas fases para temperatura ambiente. Próximo a 160 K há um rápido crescimento na fração dessa nova fase e o aparecimento de uma pequena terceira fase. Westerburg *et al.* [73] também identificou, através de espalhamento de nêutrons, um separação em duas fases monoclinicas com volume de célula idêntico no policristal $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ abaixo de 400 K.

Se uma separação de fase é reforçada pela aplicação de uma pequena pressão à amostra, um caminho condutivo diferente deve ser detectado pelo experimento. É importante notar que, como a medida é inferida numa configuração capacitiva, o *bulk* (corpo da amostra) está sendo avaliado. Este novo caminho condutivo disponível devido ao reforço das fases aumentaria a contribuição da parte real da condutividade e, como a parte imaginária da condutividade é devido a corrente de deslocamento que está localizada na parte mais dielétrica da amostra, uma diminuição na parte imaginária da condutividade é observada. A histerese térmica, com a parte real da condutividade mostrando uma pequena diminuição no ciclo de aquecimento comparado com o de resfriamento, precisa ser explicada. Ela poderia ser explicada pela reorganização das fases, com o caminho menos condutivo tendo um crescimento em relação ao mais condutivo. Na referência [72], para $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$, uma mudança na quantidade das duas fases é observada a 100 K com a aplicação de campo magnético.

As oscilações observadas na região de alta temperatura em todas as medidas também precisam ser compreendidas. Elas são mais intensas nas amostras não pressionadas, com uma pequena diferença aparecendo nos ciclos de resfriamento e aquecimento e não

podem ser observadas abaixo de 120 K. Para a frequência de 500 Hz utilizada nas medidas a.c., as oscilações podem estar relacionadas ao movimento observado na janela de tempo de 2 ms que associamos ao movimento de paredes de domínios. Abaixo de 120 K, quando a separação de fase é bem estabelecida e fases mesoscópicas são definidas, não são observadas oscilações. O resultado mais intrigante é a contribuição indutiva observada somente nos ciclos de resfriamento das amostras sob pressão. Assumindo o movimento de parede de domínios nesse caso, sugerimos que a amostra pressionada nestas temperaturas e anteriormente ao ciclo de aquecimento mostra um comportamento do tipo ferromagnético, que está sendo refletido numa contribuição indutiva para a parte imaginária da impedância. O aquecimento da amostra após o resfriamento abaixo de 120 K parece destruir esta contribuição magnética de modo que somente uma contribuição capacitiva para a impedância, e consequentemente uma contribuição positiva para a parte imaginária da condutividade, possa ser observada a partir das oscilações. Além do mais, oscilações menores são observadas provavelmente devido a formação de regiões mais largas comparadas àquelas das amostras não pressionadas. Efeitos a baixa frequência tem sido observados por Poddar *et al.* [74] em medidas de susceptibilidade magnética a.c. em amostras de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ obtidas por diferentes rotas de síntese. Para um monocristal de $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$, Asaka *et al.* [64] observou estruturas de nanodomínios magnéticos na região onde o ordenamento de Fe/Mo permanece de curto alcance. A estrutura de domínios magnéticos é significativamente afetada pela fronteiras de anti-fase e ordenamento de curto alcance. Por imageamento de Fresnel, eles acompanharam a diminuição do contraste da Parede de Domínio Magnético de 300 K a 335 K, próximo a T_c .

4.4 Conclusões

Neste trabalho foram apresentados resultados de medidas de condutividade a.c. para as série inéditas de $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ e $\text{Sr}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{FeIrO}_6$. No presente estado da arte do estudo de perovskitas duplas pouco se encontram publicados resultados de medidas de transporte na configuração como a que foi apresentada aqui, dificultando uma comparação direta dos nossos resultados. No entanto, análises da condutividade a.c. que evidenciam propriedades de ordenamento magnético, desordem de anti-sítio, estruturas de domínios de anti-fase, distribuição espacial de domínios de ordenamento de B'/B'' e ordenamento fora de fase tanto na componente real quanto na imaginária mostraram-se uma novidade na caracterização destes materiais que contribuem numa descrição ainda mais completa destes compostos em conjunto com medidas de susceptibilidade, magnetização, imageamento de domínios, condutividade d.c., difração de raios-X e de nêutrons, entre outras reportadas extensamente na literatura.

Procedemos a análise do comportamento da condutividade a.c. dessas amostras e

os resultados foram exibidos em termos da condutividade e resistividade complexas. O estudo em termos da constante dielétrica foi inviabilizado uma vez que as amostras exibem uma condutividade acentuada sob algumas condições, o que inviabiliza a interpretação dos dados nesse formato. Ainda que o perfil das linhas de campo no interior das amostras nesta configuração capacitiva não seja a ideal, a comparação entre medidas feitas deste modo permitiu a detecção de comportamentos intrínsecos mascarados pelos primeiros estudos de resistividade feitos para estes materiais. Acreditamos que as medidas de resistividade d.c. no plano da amostra podem ter sido mascaradas por uma camada de óxido, que apesar de pequena, foi reportada no refinamento dos difratogramas de raio-X dos compostos.

Alguns dos comportamentos observados foram estimulados por perturbações muito pequenas, como a pressão exercida pelo porta-amostras de mola. Nestas amostras policristalinas, efeitos da granularidade possivelmente dominam a condutividade, com valores tão baixos sendo observados em temperatura ambiente. O nível em que o comportamento da fronteira dos grãos e a desordem de anti-sítio será afetado por ciclagens térmicas e aplicação de pequenas pressões deve ser estabelecido para que possamos entender as aplicações potenciais desses compostos em dispositivos magnéticos e de pressão.

*Síntese de amostras policristalinas
de BiMn_2O_5 e medidas de
Ressonância de Spin Eletrônico*

CAPÍTULO 5

SÍNTESE DE AMOSTRAS POLICRISTALINAS DE BiMn_2O_5 E MEDIDAS DE RESSONÂNCIA DE SPIN ELETRÔNICO

5.1 Introdução

Os materiais multiferróicos são materiais que apresentam ferroeletricidade e ordenamento magnético, além de ter sua polarização elétrica alterada pela aplicação de um campo magnético. Neste trabalho, sintetizamos e estudamos alguns aspectos do sistema BiMn_2O_5 , que é um material multiferróico do tipo 2 [75]. Nesse tipo de material multiferróico, a ferroeletricidade supostamente só é encontrada na fase com ordenamento magnético, com T_C em torno de 38 K [76] e a temperatura de Néel está em torno de 40 K [77]. Observações de característica relaxor acima dessa temperatura [78] apontam para a possibilidade de existência de contribuições extrínsecas para explicar essas observações. Uma das suposições é a formação de dipolos devido a defeitos causados por vacâncias de oxigênio que poderiam mudar a valência do Mn. No material $\text{CaCu}_3\text{Ti}_6\text{O}_{12}$ com elevada constante dielétrica na faixa de 100 a 400 K, foi identificado um defeito associado a vacância de oxigênio que transforma o Ti^{4+} em Ti^{3+} contribuindo para o alargamento da linha de RSE do cobre nesses materiais [79] e podendo dar uma contribuição extrínseca

à constante dielétrica. Guiados pela informação estrutural e magnética disponível para o sistema apresentado [80, 81], tanto o Mn^{4+} quanto o Mn^{3+} podem dar contribuições às linhas de RSE, com interações de superexchange entre eles via átomos de oxigênio. Além disso, também foi observada evidência de Mn^{2+} em filmes de BiMn_2O_5 por NEXAFS [82]. Então, defeitos envolvendo vacâncias de oxigênio tanto devido à mudança do estado de oxidação do Mn para manter a neutralidade elétrica, por exemplo, pela transformação de Mn^{3+} em Mn^{2+} , quanto pela possibilidade de dopagem intencional ou não intencional com impurezas como, por exemplo, Fe, deverão afetar o espectro de RSE do material e serão dependentes das condições de preparação, temperatura e campos elétricos aplicados ao material no processo de polarização (*poling*). A observação do espectro de RSE sob essas variadas condições contribui para o estudo dos mecanismos extrínsecos nas propriedades dielétricas que têm sido observadas.

O estudo desse material foi iniciado no projeto BEPE-Mestrado sob a orientação do Dr. Rüdiger Eichel no Karlsruher Institut für Technologie, que estuda defeitos em perovskitas ferroelétricas utilizando entre outras técnicas a Ressonância Paramagnética Eletrônica. A síntese das amostras policristalinas na forma de pó e pastilhas prensadas e com diferenças nas condições de síntese está descrita aqui. Resultados de medidas dielétricas, de condutividade e corrente de despolarização em trabalho realizado no grupo em Rio Claro, sugerem a importância dos dipolos para a compreensão desses resultados [83]. A viabilidade inicial do estudo desse material por RSE ficou determinada pela observação de linhas de RSE de banda X em temperatura ambiente numa pastilha prensada que tinha sido submetida a *poling* por um campo elétrico de 2,5 kV/cm. O experimento, figura 5.1 foi realizado no Instituto de Física da USP em São Carlos.

5.2 Síntese e difração de raios X

Procedemos à síntese de amostras policristalinas em pó de manganato de bismuto BiMn_2O_5 baseado no método de Pechini. Uma breve descrição do processo de preparação é relatada a seguir. Quantidades estequiométricas de acetato de manganês (II) e nitrato de bismutos em uma solução 50mol% de ácido cítrico em etilenoglicol são aquecidos e agitados em banho maria a 90°C até a formação de um gel que é aquecido lentamente a 600 °C por 12 h para secagem, onde todo o material orgânico é evaporado. Após homogeneização do pó formado em almofariz de ágata, as amostras são calcinadas a temperaturas de 700 °C ou 850 °C por 12h em ar ou atmosfera controlada. As amostras tem aspecto cinza escuro. Um resumo das diferentes condições de cada *batch* das amostras analisadas está na tabela 5.1. As amostras foram preparadas em colaboração com o Msc. Igor Fier. Duas amostras dopadas com Fe(III) foram preparadas em colaboração com a Dr. Claudia Persau no Karlsruher Institut für Technologie (KIT).

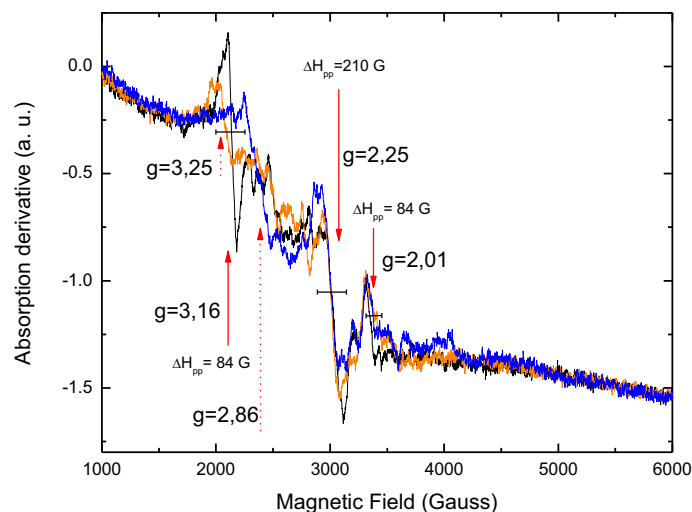


Figura 5.1: Espectros de RSE de banda X a temperatura ambiente de um pequeno pedaço de pastilha de BiMn_2O_5 . Primeira curva (azul). Diferentes posições depois de rodadas em relação à primeira curva (preta e laranja).

Amostra	Reagente ¹	Calcinação (°C)	Dopante	Pellet	Sinterização (°C)
BMO1	antigo	850	-	sim	900
BMO2	novo	700	-	sim	900
BMO3	novo	850 ²	-	sim	900
BMO4	antigo	850	-	sim	900
BMO5	antigo	850	-	não	NA
BMO6	novo	850	1% Fe(III)	não	NA
BMO7	novo	850	1% Fe(III)	não	NA

Tabela 5.1: Descrição das amostras.

Medidas de raio-X foram feitas no departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos. No entanto, os espectros obtidos apresentaram uma intensidade baixa e consequentemente uma relação sinal-ruído muito alta. A radiação $K\alpha$ do Cu utilizada nesses experimentos é insuficiente para uma amostra contendo um íon muito pesado como Bi. Desse modo, os experimentos de difração de raios-X em pó foram repetidos em colaboração com o Dr. Ihor Chumak (KIT) usando um difratômetro STOE STADI/P de pó (radiação $K\alpha_1$ de Mo). O refinamento foi realizado utilizando o método de Rietveld a partir de um padrão CIF obtido na base de dados cristalográfica ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), disponibilizada gratuitamente a partir do portal CAPES na universidade (UNESP/Rio Claro). Os dados do refinamento estão apresentados na tabela 5.2 em que observa-se que todas as amostras são monofásicas. O

¹A diferença entre o reagente novo é o antigo é o grau de pureza para o Nitrato de Bismuto e o Ácido Cítrico. As impurezas podem ter um papel importante na ocorrência das vacâncias de oxigênio.

²Com atmosfera controlada de O_2 .

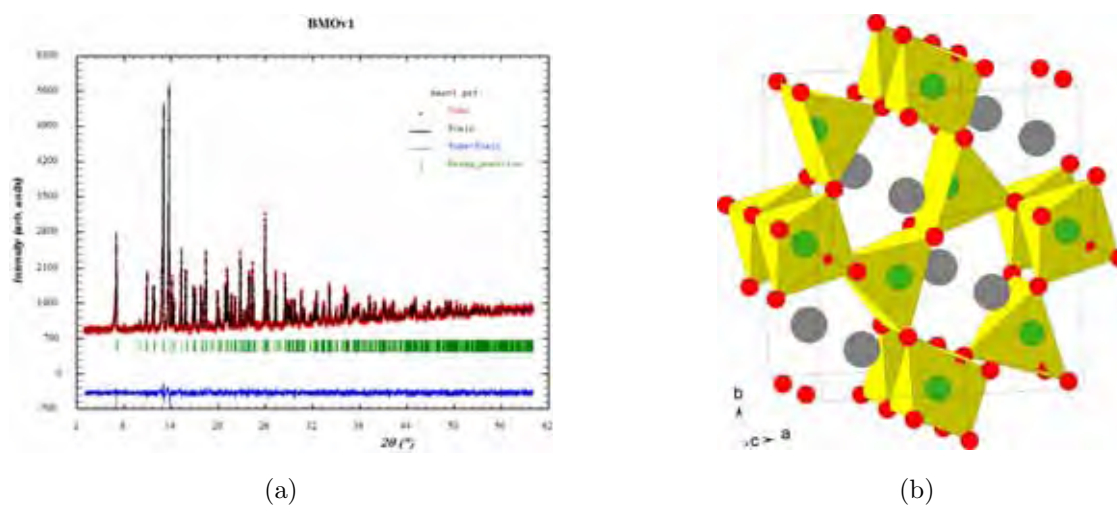


Figura 5.2: (a) Difratograma de Raio X para a amostra BMO1. (b) Desenho esquemático da estrutura cristalina do BiMn_2O_5

difratograma para uma das amostras, BMO1, é mostrado na figura 5.2.(a). Na figura 5.2.(b) é apresentado um esquemático da estrutura cristalina deste composto, que se cristaliza no grupo espacial ortorrômbico $Pbam$ com íons de manganês ocupando diferentes estados de oxidação.

Amostra	Fase	Parâmetros de rede (Å)	R_B ; R_F
BMO1	BiMn_2O_5	$a=7.5605(1), b=8.5305(1)$ $c=5.7594(1)$	3.86; 3.50
BMO2	BiMn_2O_5	$a=7.5616(2), b=8.5330(2)$ $c=5.7609(1)$	3.86; 3.50
BMO3	BiMn_2O_5	$a=7.5618(1), b=8.5293(1)$ $c=5.7591(1)$	3.86; 3.50
BMO4	BiMn_2O_5	$a=7.5612(1), b=8.5304(1)$ $c=5.7596(1)$	3.86; 3.50
BMO5	BiMn_2O_5	$a=7.5614(2), b=8.5295(2)$ $c=5.7592(1)$	3.86; 3.50
BMO6	BiMn_2O_5	$a=7.5637(1), b=8.5326(2)$ $c=5.7608(1)$	3.86; 3.50
BMO7	BiMn_2O_5	$a=7.5625(2), b=8.5328(2)$ $c=5.7605(2)$	3.86; 3.50

Tabela 5.2: Informações extraídas do refinamento dos dados de Raio-X para amostras policristalinas de manganato de bismuto BiMn_2O_5 .

Os íons de Mn^{4+} são coordenados a um octaedro de oxigênio. Os octaedros Mn^{4+}O_6 compartilham arestas para formar infinitas cadeias no eixo c . Os íons de Mn^{3+} são coordenados a cinco oxigênios localizados no ápice de uma pirâmide tetragonal deformada. As cadeias de Mn^{4+}O_6 são interconectadas por pirâmides de Mn^{3+}O_5 . Os cátions Bi^{3+} formam poliedros BiO_8 .

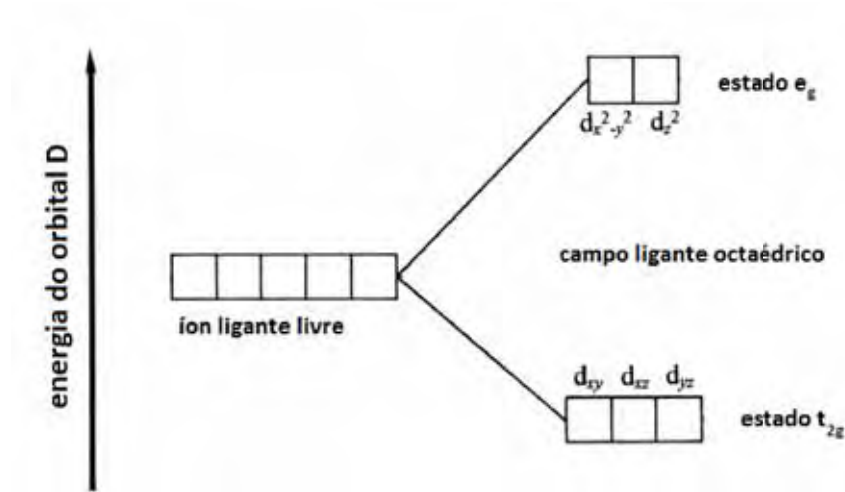


Figura 5.4: Separação dos níveis de energia para um campo ligante octaédrico.

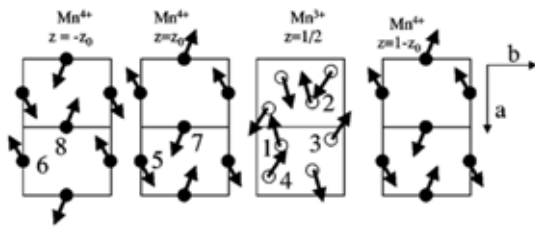


Figura 5.3: Imagem esquemática da estrutura magnética ao longo de sucessivos planos de Mn (direção do eixo c). Figura extraída da referência [80].

Os cátions Mn^{4+} estão coordenados octaedralmente, possuem 3 elétrons em orbitais D e têm uma configuração eletrônica t_{2g}^3 ($S=3/2$). Para os cátions Mn^{3+} , há 4 elétrons em orbitais D distribuídos segundo a configuração eletrônica $t_{2g}^3 e_g^1$ ($S=2$). Para facilitar a visualização da distribuição dos elétrons nos orbitais D sob ação de um campo ligante octaédrico para cada estado

de oxidação do Mn, pode-se observar a figura 5.4. Centros de Mn^{2+} teriam a configuração $t_{2g}^3 e_g^2$ ($S=5/2$) neste material. Os compostos do grupo RMn_2O_4 são antiferromagnetos frustrados devido as constantes de interação de super-troca direta ($\text{Mn}^{4+}\text{-OMn}^{4+}$) e indireta ($\text{Mn}^{4+}\text{-O-Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$) serem aproximadamente da mesma ordem. No entanto, foi mostrado por Muñoz *et al.* [80] que, para o sistema BiMn_2O_5 , a troca indireta é muito maior que a direta. Uma interação ferromagnética também está presente entre íons de Mn^{4+} separados por planos de Mn^{3+} . Na figura 5.3 é possível observar os planos e as diferentes interações entre os íons paramagnéticos.

5.3 Modelo de Superposição de Newman (MSN)

Neste trabalho, implementamos o algoritmo do Modelo de Superposição de Newman para buscar identificar a ordem de grandeza do *splitting* de campo zero causado por uma contribuição exclusiva do campo cristalino da jaula diamagnética (ânions de O) no centro paramagnético (cátions de Mn) uma vez que este método tem sido aplicado com sucesso

na identificação de vacâncias de oxigênio. Sendo assim, apresentamos brevemente apenas alguns aspectos teóricos desse modelo e, na subseção seguinte, uma simulação utilizando este modelo e os parâmetros de rede obtidos via difração de raios-X.

O modelo de superposição foi introduzido em 1967 por Bradbury e Newman [84] para separar as informações geométricas e físicas contidas em parâmetros do campo cristalino em lantanídeos. Através deste modelo, uma estimativa numérica da separação dos níveis de energia dos estados de um centro paramagnético com $S > 1/2$ com campo magnético nulo pode ser obtida. Esta separação ou *splitting* de campo zero, pode ser representada pelo tensor $\mathbf{D}$ no hamiltoniano de spin:

$$\mathcal{H} = \mu_B(\mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S}) + (\mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}) + (\mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I}) \quad (5.1)$$

em que $\mathbf{A}$ corresponde à interação com o spin nuclear. Essa estimativa é baseada no cálculo dos coeficientes dos operadores estendidos de Stevens (OES) para a energia do campo cristalino $\hat{O}_k^q$. Os coeficientes B_k^q associados são sempre reais. O termo do hamiltoniano de spin associado a essa contribuição pode ser escrito como

$$\hat{\mathcal{H}}_{OSE} = \sum_{k=2,4,6} \sum_{q=-k}^k B_k^q \hat{O}_k^q \quad (5.2)$$

Os parâmetros de *splitting* de campo zero de segunda ordem mais usados, D e E, estão relacionados ao tensor $\mathbf{D}$ e aos coeficientes B_2^q pelas expressões:

$$D = \frac{3}{2}D_{zz} = 3B_2^0 = b_2^0 \quad (5.3)$$

$$E = \frac{(D_{xx} - D_{yy})}{2} = B_2^2 = \frac{1}{3}b_2^2 \quad (5.4)$$

No modelo de superposição de Newman, os parâmetros b_0^2 e b_2^2 da Hamiltoniana de Spin para o campo cristalino são obtidos a partir da posição dos átomos na vizinhança do centro paramagnético [85]. Este modelo tem sido utilizado para determinar deslocamentos do átomo central e vacâncias de oxigênio em óxidos através da comparação dos valores de D e E obtidos com simulações dos espectros experimentais de RSE [86]. As equações que correlacionam os parâmetros de RSE b_0^2 e b_2^2 com a vizinhança do íon paramagnético são

$$b_0^2 = \bar{b}_2(R_0) \sum_i^N \left(\frac{R_0}{R_i} \right)^{t_2} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta_i - 1) \quad (5.5)$$

$$b_2^2 = \bar{b}_2(R_0) \sum_i^N \left(\frac{R_0}{R_i} \right)^{t_2} \frac{3}{2} \sin^2 \theta_i \cos 2\phi_i \quad (5.6)$$

Nesta expressão, R_i , θ_i e ϕ_i correspondem as coordenadas dos íons ligantes i em relação ao centro paramagnético; N é o número de coordenação; R_0 , $\bar{b}_2(R_0)$ e t_2 são parâmetros intrínsecos que serão, neste trabalho, utilizados a partir de um padrão da literatura obtidos usando MgO via RSE [85, 87], respectivamente, 2.101 Å, -0.412 cm⁻¹ e 8.

5.3.1 Simulação do MSN

Na figura 5.5 podemos observar a projeção no plano xy de um octaedro de oxigênio contendo um íon de Mn no centro e a variação do parâmetro B_0^2 quando o centro paramagnético é deslocado na direção (001).

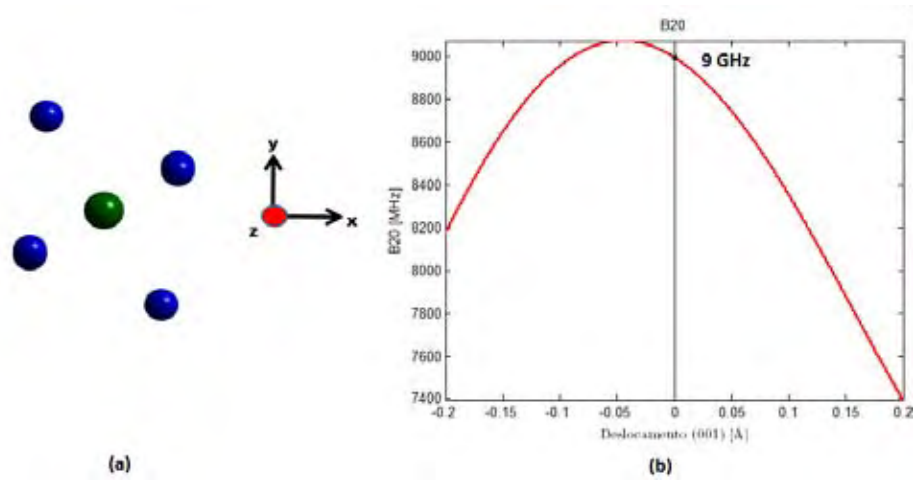


Figura 5.5: (a) Desenho esquemático da projeção no plano xy de um octaedro de oxigênio contendo um íon de Mn no centro (0,0,0). (b) Variação do parâmetro B_0^2 quando o centro paramagnético é deslocado na direção (001)

A variação da posição (ou quebra de simetria de inversão) do átomo central pode ser uma das origens do momento de dipólo elétrico em ferroelétricos. A mesma simulação foi realizada considerando um oxigênio a menos num dos vértices do octaedro em cada sítio alternadamente, com um valor máximo de B_0^2 da ordem de 11 GHz.

Na figura 5.6 podemos observar a projeção no plano xy de uma pirâmide quadrada de oxigênio contendo um íon de Mn no centro e a variação do parâmetro B_0^2 quando o centro paramagnético é deslocado na direção (001). A mesma simulação foi realizada

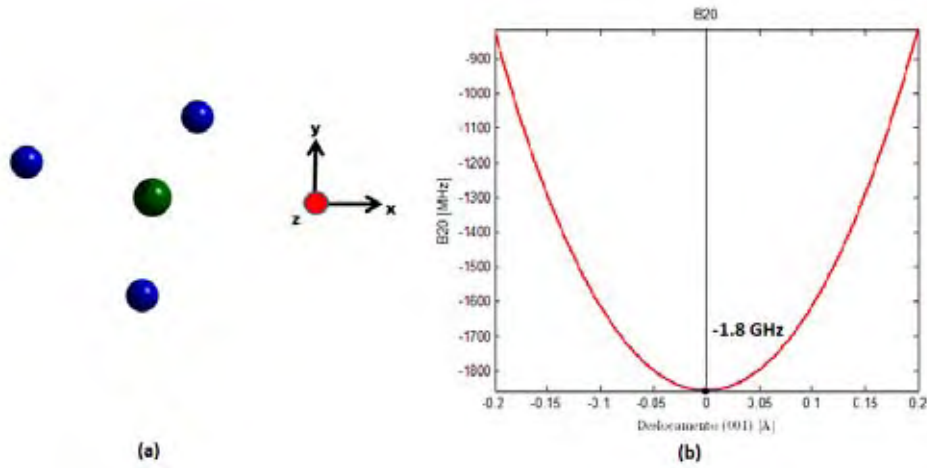


Figura 5.6: (a) Desenho esquemático da projeção no plano xy de uma pirâmide quadrada de oxigênio contendo um íon de Mn no centro $(0,0,0)$. (b) Variação do parâmetro B_0^2 quando o centro paramagnético é deslocado na direção (001) . O valor em destaque corresponde aquele para o caso de deslocamento nulo.

considerando um oxigênio a menos num dos vértices da pirâmide quadrada em cada sítio alternadamente, com um valor máximo (em módulo) de B_0^2 da ordem de -4 GHz.

Estes resultados não puderam ser utilizados para comparação com resultados de medidas de RSE uma vez que as linhas obtidas foram muito largas para a extração experimental dos parâmetros do campo cristalino para todas as amostras. No entanto, para as duas amostras que apresentaram linhas mais estreitas, obtivemos valores para D a partir da simulação dos sistemas comparando-os com os dados experimentais.

5.4 Medidas e simulação dos espectros de RSE

As medidas de RSE em banda X foram realizadas no laboratório de RSE do Karlsruher Institut für Technologie. As amostras foram colocadas em tubo de quartzo e medidas num espectrômetro Varian em temperatura ambiente. Na figura 5.7 podemos ver os espectros para as amostras em forma de pó cujas condições de preparo estão na tabela 5.1.

As linhas das amostras em forma de pó são muito largas o que dificulta a avaliação do centro paramagnético em estudo. Linhas largas são usualmente observadas em óxidos de metais de transição devido, na maioria das vezes, ao efeito de interação spin-órbita. Todas as linhas apresentam um centro comum que usamos para calcular o fator g através da expressão para a condição de ressonância $h\nu = g\mu_B H$. A variação do fator g com a temperatura de calcinação e a pureza dos reagentes é mostrada na figura 5.8. Vemos que, com exceção a amostra BMO4, o fator g calculado é muito próximo e correspondente àquele observado para íons de Mn^{4+} . As diferentes purezas nos reagentes correspondem,

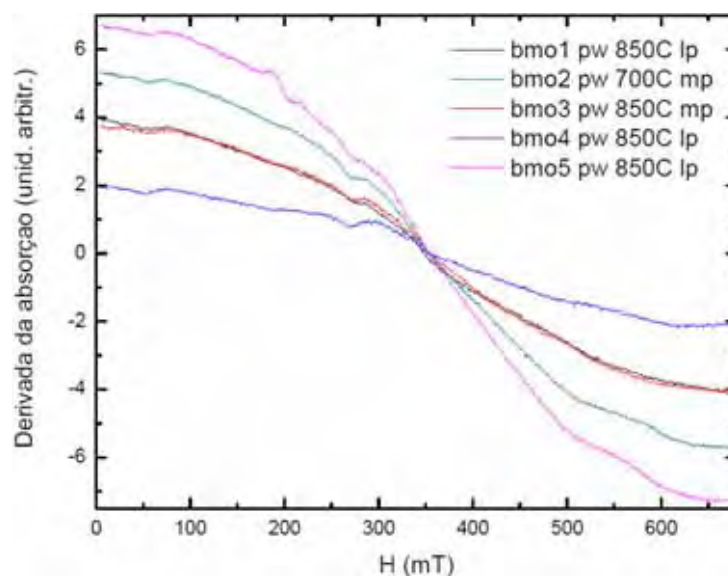


Figura 5.7: Espectro de RSE em temperatura ambiente para amostras em forma de pó preparadas em diferentes condições.

também, a uma dopagem não-controlada que não parece ter sido revelada através destas medidas.

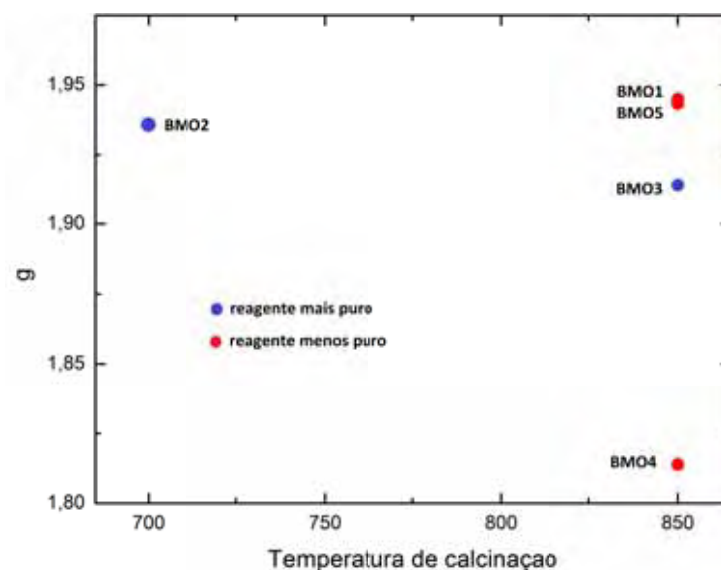


Figura 5.8: Fator g calculado a partir do campo médio das linhas de RSE da figura 5.7.

Na figura 5.9 podemos ver os espectros para algumas pastilhas cujas condições de preparo estão na tabela 5.1. A diferença básica entre o par de pastilhas BMO1 e BMO4 que apresentaram sinais muito semelhantes e a pastilha BMO3 é a pureza dos reagentes utilizados na síntese.

A seguir, mostraremos (figura 5.10) os espectros de RSE obtidos para uma das pastilhas (BMO2) que apresentou uma linha estreita e para uma pastilha em que um campo elétrico de 2.5 kV/cm foi previamente aplicado. Os espectros experimentais são

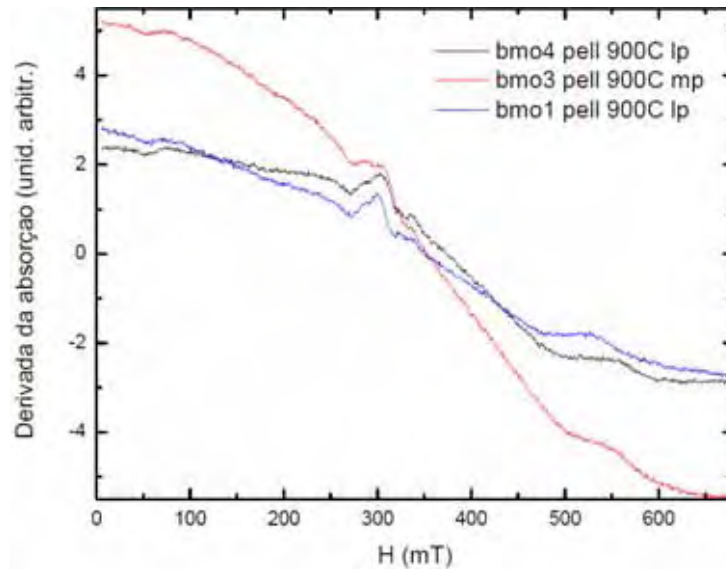
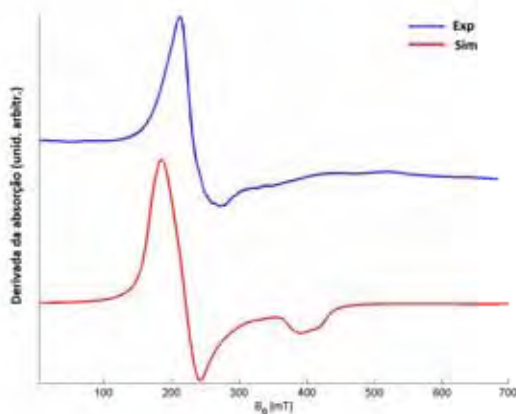
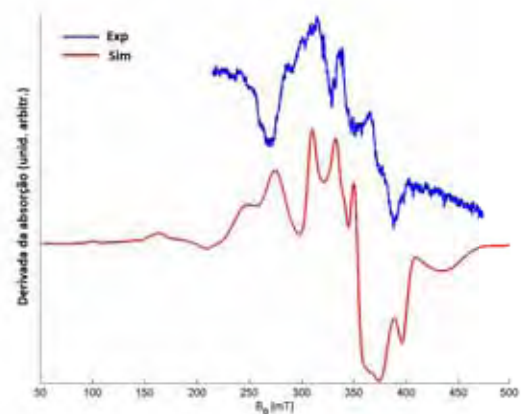


Figura 5.9: Espectro de RSE em temperatura ambiente para algumas pastilhas preparadas em diferentes condições.

apresentados em azul e a curva vermelha corresponde a uma simulação feita usando o pacote EasySpin. Os parâmetros utilizados para a simulação estão definidos no Hamiltoniano 5.1. A multiplicidade S de spin e a constante de acoplamento com o spin nuclear utilizados estão em bom acordo com os valores esperados para os diferentes estados de oxidação do Mn apresentados. O valor de D para a amostra não polarizada é muito maior que o estimado pelo MSN; um *splitting* de campo zero D bem maior para o Mn^{4+} já era esperado, uma vez que além do campo cristalino, há um efeito das interações magnéticas. No entanto, o valor de $D = -1.17$ GHz para a pastilha polarizada é da mesma ordem dos calculados pelo MSN. Esse fato colabora na identificação desse sinal como de Mn^{2+} .



(a) Simulação do sinal de RSE para a pastilha que apresentou sinal mais intenso e estreito BMO2. Parâmetros utilizados: $S=3/2$, $D=27$ GHz, $g=1.7$, $A=-210$ MHz (possibilidade Mn^{4+})



(b) Simulação do sinal de RSE para a pastilha previamente polarizada. Parâmetros utilizados: $S=5/2$, $D=-1.17$ GHz, $g=2.01$, $A=-220$ MHz (possibilidade Mn^{2+})

Figura 5.10: Comparação dos espectros experimental e simulado para duas diferentes amostras.

5.5 Conclusões e perspectivas

A amostra apresenta potencial para ser estudada através da técnica de RSE, como evidenciado pelos sinais mostrados. Evidências de diferentes estados de oxidação do Mn foram obtidas da comparação do espectro com dados de simulação. A continuação deste trabalho durante o trabalho de doutorado será realizada através de um estudo sistemático do efeito da polarização no sinal de RSE. Pretendemos assim, validar a suposição da presença de defeitos (vacâncias de oxigênio) bem como compreender o mecanismo da ferroeletricidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FAEZ, R. et al. Polímeros condutores. *Química Nova na Escola*, v. 11, p. 13–18, 2000.
- [2] HEEGER, A. J. et al. Solitons in conducting polymers. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 60, p. 781–850, Jul 1988.
- [3] SHIRAKAWA, H. et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(\text{CH})_x$. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, The Royal Society of Chemistry, n. 16, p. 578–580, 1977.
- [4] HEEGER, A. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials (nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 40, n. 14, p. 2591–2611, 2001.
- [5] BREDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. *Accounts of Chemical Research*, v. 18, n. 10, p. 309–315, 1985.
- [6] SU, W. P.; SCHRIEFFER, J. R.; HEEGER, A. J. Solitons in polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 42, p. 1698–1701, Jun 1979.
- [7] SU, W. P.; SCHRIEFFER, J. R.; HEEGER, A. J. Soliton excitations in polyacetylene. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 22, p. 2099–2111, Aug 1980.
- [8] BERTHO, D.; JOUANIN, C. Polaron and bipolaron excitations in doped polythiophene. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 35, p. 626–633, Jan 1987.
- [9] BRÉDAS, J. L. et al. Polarons and bipolarons in polypyrrole: Evolution of the band structure and optical spectrum upon doping. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 30, p. 1023–1025, Jul 1984.
- [10] NASCIMENTO, O. et al. The ferromagnetic behaviour of conducting polymers revisited. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 20, n. 3, p. 035214, 2007.
- [11] BUSSAC, M. N.; ZUPPIROLI, L. Bipolaron singlet and triplet states in disordered conducting polymers. *Phys. Rev. B*, v. 47, p. 5493–5496, Mar 1993.

- [12] KAHOL, P. K. et al. Magnetic-susceptibility analysis of polyaniline and its derivatives in terms of triplet bipolarons. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 50, p. 18647–18650, Dec 1994.
- [13] KAHOL, P.; RAGHUNATHAN, A.; MCCORMICK, B. A magnetic susceptibility study of emeraldine base polyaniline. *Synthetic Metals*, v. 140, p. 261–267, 2004. ISSN 0379-6779.
- [14] ZUPPIROLI, L. et al. Hopping in disordered conducting polymers. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 50, p. 5196–5203, Aug 1994.
- [15] DUFOUR, B. et al. Low tg, stretchable polyaniline of metallic-type conductivity: Role of dopant engineering in the control of polymer supramolecular organization and in the tuning of its properties. *Chemistry of Materials*, v. 15, n. 8, p. 1587–1592, 2003.
- [16] LAVARDA, F. C. *Transição isolante-metal em polímeros condutores*. Tese (Doutorado) — UNICAMP, Campinas - SP, 1994.
- [17] DJURADO, D. et al. Magnetic field dependent magnetization of a conducting plasticized poly (aniline) film. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 20, n. 28, p. 285228, 2008.
- [18] SARICIFTCI, N.; HEEGER, A.; CAO, Y. Paramagnetic susceptibility of highly conducting polyaniline: Disordered metal with weak electron-electron interactions (fermi glass). *Physical Review B*, APS, v. 49, n. 9, p. 5988, 1994.
- [19] DJURADO, D. et al. Magnetic field dependence of the magnetic susceptibility and the specific heat of the doped plasticized polyaniline (PANI-DB3EPSA)_{0.5}. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 23, n. 20, p. 206004, 2011.
- [20] ACZEL, A. A. et al. Bose-einstein condensation of triplons in Ba₃Cr₂O₈. *Phys. Rev. B*, v. 79, p. 100409, Mar 2009.
- [21] GIAMARCHI, T.; RÜEGG, C.; TCHERNYSHYOV, O. Bose–einstein condensation in magnetic insulators. *Nature Physics*, v. 4, n. 3, p. 198–204, 2008.
- [22] SEBASTIAN, S. E. et al. Role of anisotropy in the spin-dimer compound BaCuSi₂O₆. *Phys. Rev. B*, v. 74, p. 180401, Nov 2006.
- [23] CAMARA, I. et al. Electron spin resonance in three spin-1/2 dimer systems. *Physical Review B*, APS, v. 81, n. 18, p. 184433, 2010.
- [24] MIYAHARA, S.; UEDA, K. Exact dimer ground state of the two dimensional heisenberg spin system SrCu₂(BO₃)₂. *Phys. Rev. Lett.*, v. 82, p. 3701–3704, May 1999.
- [25] ZAVOISKY, E. Relaxation of liquid solutions for perpendicular fields. *J. Phys. USSR*, v. 9, p. 211, 1945.
- [26] EATON, G. et al. *Foundations of modern EPR*. [S.l.]: World Scientific Publishing Company Incorporated, 1998.
- [27] NATURE Milestones: SPIN. *Nature*, Nature Publishing Group, p. S5, March 2008.

- [28] ABRAGRAM, A.; BLEANEY, B. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*. Oxford: Clarendon Press, 1970.
- [29] WILAMOWSKI, Z. et al. Epr line shape and magnetometry - chances and pitfalls. *Semicond. Sci. Technol.*, v. 26, p. 064009, 2011.
- [30] PAKE, G. E.; PURCELL, E. M. Line shapes in nuclear paramagnetism. *Phys. Rev.*, v. 74, p. 1184–1188, Nov 1948.
- [31] POOLE, C. *Electron spin resonance: a comprehensive treatise on experimental techniques*. 2nd. ed. New York: Wiley, 1983. Chaps 11 and 12.
- [32] WALMSLEY, L. Translating conduction-electron spin-resonance lines into lorentzian lines. *Journal of Magnetic Resonance, Series A*, v. 122, n. 2, p. 209 – 213, 1996.
- [33] DYSON, F. J. Electron spin resonance absorption in metals. II. theory of electron diffusion and the skin effect. *Phys. Rev.*, v. 98, p. 349–359, Apr 1955.
- [34] GRIFFITHS, D. *Introduction to quantum mechanics*. [S.l.]: Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1995. P. 184.
- [35] MULLIN, W.; BLAYLOCK, G. Quantum statistics: Is there an effective fermion repulsion or boson attraction? *American Journal of Physics*, Proquest Academic Research Library, v. 71, n. 12, p. 1223, 2003.
- [36] KITTEL, C.; MCEUEN, P. *Introduction to solid state physics*. [S.l.]: Wiley New York, 1996.
- [37] WHITE, R. *Quantum theory of magnetism: magnetic properties of materials*. [S.l.]: Springer, 2007.
- [38] HÜVONEN, D. *Terahertz Spectroscopy of Low-dimensional Spin Systems*. [S.l.]: Tallinn University of Technology, 2008.
- [39] DZYALOSHINSKY, I. A thermodynamic theory of "weak"ferromagnetism of anti-ferromagnetics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier, v. 4, n. 4, p. 241–255, 1958.
- [40] MORIYA, T. Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism. *Phys. Rev.*, v. 120, p. 91–98, Oct 1960.
- [41] KEFFER, F. Moriya interaction and the problem of the spin arrangements in βMnS . *Physical Review*, APS, v. 126, n. 3, p. 896, 1962.
- [42] LOHMANN, M. et al. Charge order in NaV_2O_5 studied by EPR. *Physical Review Letters*, APS, v. 85, n. 8, p. 1742–1745, 2000.
- [43] BLUNDELL, S.; THOULESS, D. *Magnetism in condensed matter*. [S.l.]: Oxford University Press New York, 2001.
- [44] OLINGA, T. E. et al. Highly conducting and solution-processable polyaniline obtained via protonation with a new sulfonic acid containing plasticizing functional groups. *Macromolecules*, v. 33, n. 6, p. 2107–2113, 2000.

- [45] DUFOUR, B. et al. Effect of plasticizing dopants on spectroscopic properties, supramolecular structure, and electrical transport in metallic polyaniline. *Chemistry of Materials*, v. 13, n. 11, p. 4032–4040, 2001.
- [46] RANNOU, P. et al. Temperature-induced transitions in doped polyaniline: Correlation between glass transition, thermochromism and electrical transport. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 106, n. 41, p. 10553–10559, 2002.
- [47] NOHADANI, O.; WESSEL, S.; HAAS, S. Bose-glass phases in disordered quantum magnets. *Phys. Rev. Lett.*, v. 95, p. 227201, Nov 2005.
- [48] FUJISAWA, M. et al. Drastic change of magnetic phase diagram in doped quantum antiferromagnet $\text{TiCu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_3$. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 75, n. 3, p. 033702, 2006.
- [49] KOFU, M. et al. Magnetic-field induced phase transitions in a weakly coupled $s = 1/2$ quantum spin dimer system $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$. *Phys. Rev. Lett.*, v. 102, p. 177204, Apr 2009.
- [50] VOLKOVA, O. et al. Realization of the Nersesyan-Tsvelik model in $(\text{NO})[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$. *Phys. Rev. B*, v. 82, p. 054413, Aug 2010.
- [51] SNIECHOWSKI, M. et al. Direct analysis of lamellar structure in polyaniline protonated with plasticizing dopants. *Synthetic Metals*, v. 143, n. 2, p. 163 – 169, 2004.
- [52] DJURADO, D. et al. Counter-ions dynamics in highly plastic and conducting compounds of poly (aniline). a quasi-elastic neutron scattering study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, The Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 6, p. 1235–1240, 2005.
- [53] DOLINSEK, J. et al. Spin-dimer-like magnetic coupling in the infinite-chain compound $\text{Ca}_{0.85}\text{CuO}_2$. *Physical Review B*, APS, v. 57, n. 13, p. 7798, 1998.
- [54] ELLIOTT, R. J. Theory of the effect of spin-orbit coupling on magnetic resonance in some semiconductors. *Phys. Rev.*, v. 96, p. 266–279, Oct 1954.
- [55] BEAU, B.; TRAVERS, J.; BANKA, E. Nmr evidence for heterogeneous disorder and quasi-1d metallic state in polyaniline csa. *Synthetic metals*, v. 101, n. 1, p. 772–775, 1999.
- [56] KAHOL, P.; MEHRING, M. Exchange-coupled pair model for the non-curie-like susceptibility in conducting polymers. *Synthetic Metals*, Elsevier, v. 16, n. 2, p. 257–264, 1986.
- [57] KOBAYASHI, K.-I. et al. Intergrain tunneling magnetoresistance in polycrystals of the ordered double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$. *Phys. Rev. B*, v. 59, p. 11159–11162, May 1999.
- [58] TOVAR, M. et al. Evidence of strong antiferromagnetic coupling between localized and itinerant electrons in ferromagnetic $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. *Phys. Rev. B*, v. 66, p. 024409, Jun 2002.
- [59] JANA, S.; MIDDEY, S.; RAY, S. Spin-valve-type magnetoresistance: a generic feature of ferromagnetic double perovskites. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 22, n. 34, p. 346004, 2010.

- [60] YIN, H. Q. et al. Intra- versus intergranular low-field magnetoresistance of Sr_2FeMoO_6 thin films. *Applied Physics Letters*, v. 75, n. 18, p. 2812–2814, 1999.
- [61] LAN, J.; SUI, W.-Q.; ZHAO, X. Exchange effects on spin-dependent ac transport. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 100, n. 6, p. 062405, 2012.
- [62] PODDAR, A.; BHOWMIK, R. N.; MUTHUSELVAM, I. P. Disorder induced magnetism and electrical conduction in la doped Ca_2FeMoO_6 double perovskite. *Journal of Applied Physics*, v. 108, n. 10, p. 103908, 2010.
- [63] SINGH, V. N.; MAJUMDAR, P. Antisite domains in double perovskite ferromagnets: Impact on magnetotransport and half-metallicity. *EPL (Europhysics Letters)*, v. 94, n. 4, p. 47004, 2011.
- [64] ASAKA, T. et al. Strong pinning effect and magnetic nanodomain formation by coupling between magnetic and crystallographic domains in the ordered double perovskite Ba_2FeMoO_6 . *Phys. Rev. B*, v. 75, p. 184440, May 2007.
- [65] BUFAIÇAL, L. F. S. *Investigação das propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas dos óxidos $Ca_{2-x}La_xFeIrO_6$, $Sr_{2-x}La_xFeIrO_6$ e $TbMnO_3$* . Tese (Doutorado) — UNICAMP, Campinas - SP, 2010.
- [66] BATTLE, P. et al. Structural chemistry and electronic properties of Sr_2FeIrO_6 . *Journal of Solid State Chemistry*, v. 145, n. 2, p. 541 – 548, 1999.
- [67] BUFAIÇAL, L. et al. The role of cationic disorder on the magnetic properties of double perovskites. *Physica B: Condensed Matter*, v. 404, n. 19, p. 3285 – 3288, 2009.
- [68] LISBOA-FILHO, P. et al. Metal-insulator transitions and magnetic ordered states in oxygen-depleted manganites. *Physica B: Condensed Matter*, v. 378-380, n. 0, p. 522 – 524, 2006.
- [69] PIRES, M. A. et al. Role of oxygen vacancies in the magnetic and dielectric properties of the high-dielectric-constant system $CaCu_3Ti_4O_{12}$: An electron-spin resonance study. *Phys. Rev. B*, v. 73, p. 224404, Jun 2006.
- [70] FERNANDES, J. C. et al. Transport properties of the transverse charge-density-wave system $Fe_3O_2BO_3$. *Phys. Rev. B*, v. 72, p. 075133, Aug 2005.
- [71] BUFAIÇAL, L. et al. Physical properties of disordered double-perovskite $Ca_{2-x}La_xFeIrO_6$. *Journal of Applied Physics*, v. 103, n. 7, p. 07F716, 2008.
- [72] GRANADO, E. et al. Spin-orbital ordering and mesoscopic phase separation in the double perovskite Ca_2FeReO_6 . *Phys. Rev. B*, v. 66, p. 064409, Aug 2002.
- [73] WESTERBURG, W. et al. Magnetic and structural properties of the double-perovskite Ca_2FeReO_6 . *Solid State Communications*, v. 122, n. 3-4, p. 201 – 206, 2002.
- [74] PODDAR, A. et al. Evidence of disorder induced magnetic spin glass phase in Sr_2FeMoO_6 double perovskite. *Journal of Applied Physics*, v. 106, n. 7, p. 073908 – 073908–8, oct 2009.

- [75] BRINK, J. van den; KHOMSKII, D. Multiferroicity due to charge ordering. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 20, n. 43, p. 434217, 2008.
- [76] KIM, J. et al. Observation of a multiferroic critical end point. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, v. 106, n. 37, p. 15573–15576, 2009.
- [77] MOREAU, J. et al. Ferroelectric BiFeO₃ X-ray and neutron diffraction study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier, v. 32, n. 6, p. 1315–1320, 1971.
- [78] FIER, I.; WALMSLEY, L.; SOUZA, J. Relaxor behavior in multiferroic BiMn₂O₅ ceramics. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 110, n. 8, p. 084101–084101, 2011.
- [79] PIRES, M. et al. Role of oxygen vacancies in the magnetic and dielectric properties of the high-dielectric-constant system CaCu₃Ti₄O₁₂: An electron-spin resonance study. *Physical Review B*, APS, v. 73, n. 22, p. 224404, 2006.
- [80] MUNOZ, A. et al. Magnetic structure and properties of BiMn₂O₅ oxide: A neutron diffraction study. *Physical Review B*, APS, v. 65, n. 14, p. 144423, 2002.
- [81] GRANADO, E. et al. Magnetoelastic and thermal effects in the BiMn₂O₅ lattice: A high-resolution x-ray diffraction study. *Physical Review B*, APS, v. 77, n. 13, p. 134101, 2008.
- [82] SHUKLA, D. et al. Swift heavy ion irradiation induced magnetism in magnetically frustrated BiMn₂O₅ thin films. *Physical Review B*, APS, v. 82, n. 17, p. 174432, 2010.
- [83] FIER, I. et al. Contribution of an extrinsic mechanism for the electrical polarization in BiMn₂O₅ ceramics. *AIP Advances*, Author (s). This article is distributed under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported License., v. 2, n. 4, p. 042165–042165, 2012.
- [84] BRADBURY, M.; NEWMAN, D. *Chem. Phys. Lett*, v. 1, p. 44, 1967.
- [85] SIEGEL, E.; MÜLLER, K. Local position of Fe³⁺ in ferroelectric BaTiO₃. *Physical Review B*, APS, v. 20, n. 9, p. 3587, 1979.
- [86] JAKES, P. et al. Local coordination of Fe³⁺ in Li[Co_{0.98}Fe_{0.02}]O₂ as cathode material for lithium ion batteries-multi-frequency EPR and Monte-Carlo newman-superposition model analysis. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 13, n. 20, p. 9344–9352, 2011.
- [87] SIEGEL, E.; MÜLLER, K. Structure of transition-metal-oxygen-vacancy pair centers. *Physical Review B*, APS, v. 19, n. 1, p. 109, 1979.