



**THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1**  
*sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne*

En Cotutelle Internationale avec  
**Universidade Estadual Paulista, Bauru, Brésil**

pour le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1**

*Mention: Physique*

**Ecole doctorale Sciences de la Matière**

présentée par

**Maria Elenice dos Santos**

préparée à l'unité de recherche UMR 6226 ISCR  
Institut des Sciences Chimiques de Rennes  
UFR Sciences et Propriétés de la Matière

**Mise en forme et  
propriétés  
magnétiques de  
manganites  
multiferroïques**

**Thèse soutenue à Bauru (Brésil)  
le 25 mars 2014**

devant le jury composé de:

**José VARALDA**

PR, Universidade Federal do Paraná, Brésil / *rapporteur*

**Dominique GIVORD**

DR, Institut Néel, Grenoble, France / *rapporteur*

**Paulo Eduardo N. DE SOUZA**

PR, Universidade de Brasília, Brésil / *examineur*

**Valmor R. MASTELARO**

PR, IFSC Universidade de São Paulo, Brésil / *examineur*

**José Humberto Dias DA SILVA**

PR, Univ. Estadual Paulista, Brésil / *examineur*

**Paulo Noronha LISBOA-FILHO**

PR, Univ. Estadual Paulista, Brésil / *directeur de thèse*

**Octavio PEÑA**

DR, Université de Rennes 1, France / *directeur thèse*

**Ronan LEBULLENGER**

MCF, Université de Rennes 1, France / *co-directeur thèse*



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

**Maria Elenice dos Santos**

**PROCESSAMENTO E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE MANGANITAS  
MULTIFERRÓICAS**

**MISE EN FORME ET PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DE MANGANITES  
MULTIFERRÓIQUES**

Tese de doutoramento apresentada à Universidade Estadual Paulista – UNESP, como parte dos pré – requisitos para a obtenção do título de doutora em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa - Filho e Dr. Octavio Peña.

**BAURU**

**2014**



*Dedico este trabalho aos meus pais José e Maria,  
aos meus orientadores Paulo Noronha e Octavio Peña  
pelo carinho, motivação e compreensão.*



## AGRADECIMENTOS

Durante o tempo em que estive empenhada em desenvolver este trabalho, algumas pessoas se fizeram presentes nos momentos cruciais, importantes, difíceis, cômicos, estressantes, momentos em que tudo parecia impossível de se concretizar e principalmente no momento final da criação deste trabalho. Vocês merecem mais que uma salva de palmas ou um simples "Obrigado!".

A você, *Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa-Filho*, pela amizade, pelo carinho, pela crença na minha vontade de aprender, pela disposição em ensinar, uma, duas, tantas vezes.

A você, *Prof. Dr. Octavio Peña*, por todo carinho e boa disposição em ajudar, ensinar e fazer as coisas acontecerem. Pela cumplicidade no trabalho, que fez de nós grandes amigos.

Aos meus pais *José e Maria*, que me moldaram o caráter, ensinaram-me o valor da palavra dada e fizeram esforços incalculáveis para fazer de mim tudo o que hoje sou.

Aos companheiros de trabalho *Larisa, Rafael, Ernesto, Luciana, Melânia, Bruna, Cássia, Anne e Ziani*, pelas experiências compartilhadas, pelos momentos alegres vívidos e pelo conhecimento juntamente construído.

Aos companheiros de trabalho que conquistei na França, com os quais desenvolvi um excelente trabalho.

Ao grupo da professora Dra. *Alicia Castro (Inmaculada Martínez e Covadonga Correias)*, pelos conselhos e experiência na técnica de mecanossíntese.

À minha banca examinadora, *Prof. Dr. José Varalda, Dr. Dominique Givord, Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro, Prof. Dr. Paulo Eduardo Narcizo de Souza, Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva, Prof. Dr. Ronan Lebullenger, Dr. Octavio Peña e Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa - Filho*, pela leitura e avaliação deste trabalho, mas principalmente pelos ensinamentos e correções daquilo que ainda não compreendo bem.

*A todos vocês, o meu mais nobre agradecimento!*





*“Saber não é tudo. É necessário fazer.  
E para bem fazer, homem algum dispensará  
a calma e a serenidade, imprescindíveis ao êxito,  
nem desdenhará a cooperação,  
que é a companheira diletta do amor”.*

*(Chico Xavier)*



Dos Santos, M. E. **Mise en forme et propriétés magnétiques de manganites multiferröiques**. 2014. 167 f. Tese (Doctorat en Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2014. (Docteur de l'Université de Rennes 1 / Mention Physique) – Université de Rennes 1, Rennes, France, 2013-2014

## RESUMÉ

Ce travail traite de l'étude des propriétés structurales et magnétiques de  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , une spinelle à symétrie cubique inversée et de groupe spatial  $Fd3m$ .  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  est un composé multiferröique dont les propriétés électriques et magnétiques sont dues à la présence des éléments Co et Mn, à valence mixte, distribués sur les sites tétraédriques et octaédriques de la structure  $\text{AB}_2\text{O}_4$ . La présence des états d'oxydation du Co et du Mn,  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ , est en étroite relation avec les conditions de synthèse et traitements thermiques. La substitution partielle des cations par un élément non-magnétique, le Bi, dans la série  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0.0 \leq x \leq 0.3$ ) permet également de modifier les propriétés physiques de la spinelle. Les composés ont été synthétisés par une variante de la méthode de précurseurs polymériques, MPPM, et calcinés à 1000 °C pendant 24 h. La diffraction des rayons-X (DRX), associée à l'affinement structural par la méthode Rietveld, ont montré pour ces matériaux cristallisés, une même structure cristallographique dont les paramètres de maille augmentent avec la quantité de Bi. Les observations par microscopie électronique à balayage (MEB) ont permis d'observer une variation de la forme et de la taille des grains, cette dernière variant entre 0,5 et 1,7  $\mu\text{m}$ . L'insertion du bismuth atteint une limite de solubilité due à la différence notable entre les rayons ioniques du Co (0,65Å) et du Bi (1,17Å), conduisant alors à la formation d'une phase secondaire riche en Bi. Afin d'éviter la formation des phases secondaires, deux stratégies de synthèse ont été mises en place : l'une, substituer le Bi par du Co dans le système  $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0.0 \leq x \leq 1.7$ ) et l'autre, utiliser une méthode originale de synthèse, la mécanoactivation MS, pour la série  $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0.0 \leq x \leq 1.7$ ). Les propriétés magnétiques ont été étudiées par susceptibilité  $\chi(T)$  et cycles d'aimantation en fonction de la température (ZFC/FC, *Zero-Field-Cooled/Field-Cooled*) et du champ  $M(H)$ . Le comportement ferrimagnétique du composé initial non-substitué est maintenu après substitution partielle du Co par le Bi, avec une irréversibilité marquée entre les courbes ZFC et FC, et une transition ferromagnétique très bien définie à  $T_C$ . Plusieurs paramètres magnétiques tels que  $T_C$ ,  $T_{\text{max}}$ ,  $M_{\text{FC}}$  (extrapolation de la courbe FC à  $T=0$ ), température de Curie-Weiss  $\Theta_{\text{CW}}$  et moment effectif  $\mu_{\text{eff}}$ , sont modifiés d'une façon significative en fonction du contenu en Bi et confirment le phénomène de saturation dû à la non-solubilité du bismuth dans la structure cristalline cubique. A partir des données structurales et magnétiques, une équation d'équilibre de charges du type  $(\text{Co}^{2+})[\text{Co}^{2+}_x(\text{Bi}^{3+}, \text{Co}^{\text{III}})_{1-x}\text{Mn}^{3+}_{1-x}\text{Mn}^{4+}_x]\text{O}_4$  est proposée, où l'ion  $\text{Co}^{2+}$ , responsable des interactions antiferromagnétiques, se situe en position tétraédrique « (..) » et tous les autres cations, responsables des interactions ferromagnétiques, en positions octaédriques « [...] ». Les cations  $\text{Co}^{\text{III}}$ , de configuration bas-spin ( $S = 0$ ) et non-magnétique, sont substitués par le Bi, également non-magnétique, ce qui résulte en un moment effectif  $\mu_{\text{eff}}$  de  $8,2\mu_B$  par unité de formule, presque invariant avec la substitution du Co par le Bi.

**Mots-clés:** Structure spinelle. Distribution cationique. Matériaux multiferröiques. Fluctuation de valence. Ferrimagnétisme.



Dos Santos, M. E. **Processamento e propriedades magnéticas de manganitas multiferróicas**. 2014. 167 f. Tese (Doutora em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2014. (Docteur de l'Université de Rennes 1 / Mention Physique) – Université de Rennes 1, Rennes, France, 2013-2014

## RESUMO

As propriedades estruturais e magnéticas do composto  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , uma estrutura espinélio inversa de grupo espacial  $Fd3m$  e simetria cúbica, foram investigadas por difração de raios X e usando um magnetômetro SQUID.  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  é um composto multiferróico, exibindo propriedades elétricas e magnéticas devido à presença dos elementos Co e Mn, distribuídos nos sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura  $\text{AB}_2\text{O}_4$ . A flutuação das valências  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  podem ocorrer facilmente e estão sujeitas aos processos de síntese e efeitos térmicos, sendo associados a estes, variações nos estados de oxidação de Co e Mn devido às substituições parciais destes elementos. Neste trabalho foram sintetizadas amostras  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0,0 \leq x \leq 0,3$ ), sendo o Bi um elemento não magnético. Para tal, uma rota de síntese química, o método dos precursores poliméricos modificado, foi utilizada. Todas as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos em condições idênticas, na temperatura de estabilização da fase  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  igual a  $1000^\circ\text{C}$  (24h). Os resultados de DRX e refinamentos de Rietveld mostraram que o método MPPM produziu amostras cristalinas com informações cristalográficas idênticas, exceto no caso do parâmetro de rede que aumentou em dependência ao percentual de Bi. As imagens morfológicas destes materiais mostraram que o Bi alterou a forma e o tamanho dos grãos variando entre ( $\sim 0,5 - 1,7 \mu\text{m}$ ). Devido ao limite de solubilidade do Bi dentro da rede espinélio e à diferença entre as densidades eletrônicas do Co ( $0,65\text{\AA}$ ) e Bi ( $1,17\text{\AA}$ ), a formação de uma fase espúria rica em Bi ocorreu. No sentido de solucionar tais questões, a síntese do sistema  $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0,0 \leq x \leq 1,7$ ) e de  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0,0 \leq x \leq 0,3$ ) por método mecânico foram realizadas. Os resultados magnéticos, curvas  $MxT$  (*Zero Field - Cooled ZFC* e *Field - Cooled FC*);  $1/\chi$  versus T e  $MxH$ , revelaram informações importantes sobre a disposição dos cátions presentes. O comportamento ferrimagnético de  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  foi mantido, com as curvas *ZFC* e *FC* mostrando irreversibilidade e transições bem definidas abaixo de  $T_C$ . No entanto, os valores de  $T_C$ ,  $T_{\text{máx}}$  e  $M_{FC}$  obtidos por  $MxT$ , assim como  $\Theta_{CW}$  obtidos por  $1/\chi$  versus T, e  $H_C$  e  $M_S$  (magnetização de saturação para  $H = 50 \text{ kOe}$ ) obtidos por  $MxH$  sofreram mudanças significativas, as quais foram relacionadas ao Bi que alterou o ambiente magnético dos materiais. De acordo com os resultados estruturais e magnéticos, um balanço de cargas foi proposto para  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$ :  $(\text{Co}^{2+})[\text{Co}^{2+}_x(\text{Bi}^{3+}, \text{Co}^{\text{III}})_{1-x}\text{Mn}^{3+}_{1-x}\text{Mn}^{4+}_x]\text{O}_4$ , sendo os cátions  $\text{Co}^{2+}$  nas posições ( ), responsáveis pelas interações AFM e todos os cátions posicionados em [ ] na relação acima, responsáveis pelo caráter FM destes materiais. Os valores de  $\mu_{\text{ef}}$  ( $8,2\mu_B$ ), para todas as amostras  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0,0 \leq x \leq 0,3$ ), não sofreram alterações. Os cátions  $\text{Co}^{\text{III}}$ , presentes nos sítios octaédricos, possuem uma configuração de baixo spin ( $S = 0$ ), o que não implicou em qualquer mudança na soma total dos  $\mu_{\text{ef}}$  quando da substituição de Co por Bi, uma vez que ambos não são elementos com momentos magnéticos.

**Palavras - chaves:** Estruturas espinélios. Distribuição catiônica. Multiferróicos. Flutuação de valências. Ferrimagnetismo.



Dos Santos, M. E. **Processing and magnetic properties of multiferroic manganites**. 2014. 167 f. Tese (Ph. D. in Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2014. (Docteur de l'Université de Rennes 1 / Mention Physique) – Université de Rennes 1, Rennes, France, 2013-2014

## ABSTRACT

Structural and magnetic properties of  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , an inverse spinel structure with spatial group  $Fd3m$  and cubic symmetry, were investigated by X-Ray Diffraction (DRX) and using a SQUID magnetometer.  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  is a multiferroic compound presenting electrical and magnetic properties due to the presence of the Co and Mn elements, which are distributed on tetrahedral and octahedral sites of the  $\text{AB}_2\text{O}_4$  structure. Valence fluctuations of Co and Mn ( $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ) can easily occur and depend on the synthesis procedures and thermal processes, which can change the oxidation states of the metallic cations. In this work, samples of  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0.0 \leq x \leq 0.3$ ) were synthesized, partially replacing Co by Bi, a non magnetic element. A soft chemical route, the modified polymeric precursors method (MPPM) was used. All samples were heat-treated in similar conditions, under a temperature of  $1000^\circ\text{C}$  (24h). DRX results, associated with Rietveld refinements, showed crystalline materials with similar crystallographic data. The cell parameter of the cubic structure increased with the Bi content. SEM images showed that Bi presence altered the grains sizes ( $\sim 0,5 - 1,7 \mu\text{m}$ ). A spurious phase, rich in Bi, was formed due to both the solubility limit of Bi and the ionic radii of Co ( $0,65\text{\AA}$ ) and Bi ( $1,17\text{\AA}$ ). In order to solve these questions, synthesis of a new solid solution, the  $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0.0 \leq x \leq 1.7$ ), by the MPPM route was attempted. In parallel, a novel elaboration method, the mechanochemical route (MS), was used to synthesize the  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0.0 \leq x \leq 0.3$ ) series. The magnetic results,  $M_xT$  (*Zero-Field-Cooled / Field-Cooled*) cycles,  $1/\chi$ -versus-T curves and  $M_xH$  hysteresis loops, revealed important information about the magnetic nature and oxidation states of the Co and Mn cations. The ferrimagnetic behavior of  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  was preserved, with the *ZFC/FC* curves exhibiting well-defined magnetic transitions and strong irreversibility below  $T_C$ . Several magnetic parameters, such as  $T_C$ ,  $T_{\text{m\acute{a}x}}$ ,  $M_{FC}$  (extrapolation of the *FC* curve to  $T=0$ ), the coercive field  $H_C$  and  $M_S$  (saturation magnetization to  $H= 50 \text{ kOe}$ ) changed significantly with the Bi content. According to the structural and magnetic results, a charge balance is proposed,  $(\text{Co}^{2+})[\text{Co}^{2+}_x(\text{Bi}^{3+}, \text{Co}^{\text{III}})_{1-x}\text{Mn}^{3+}_{1-x}\text{Mn}^{4+}_x]\text{O}_4$ , where  $\text{Co}^{2+}$  occupies the tetrahedral positions “( )” and is responsible of the antiferromagnetic interactions, all others cations occupying the octahedral sites “[ ]” and are responsible of ferromagnetism. The  $\text{Co}^{\text{III}}$  cations at the octahedral sites are on a low-spin non-magnetic configuration ( $S = 0$ ) and they are partially substituted by Bi, also a non-magnetic ion, resulting on an effective moment  $\mu_{\text{eff}} = \sim 8,2 \mu_B$  per formula unit, with no change as a function of the Bi content.

**Key-words:** Spinel structures. Cation distribution. Multiferroics. Valence fluctuation. Ferrimagnetism.





## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 01** Perfil de difração de nêutrons do composto policristalino  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ , em temperatura ambiente, preparados via métodos úmidos em  $T = 80^\circ\text{C}$ . (YAMAMOTO et al., 1983).
- Figura 02** Magnetização dependente da temperatura, curvas zero – field cooled (*ZFC*) e field cooled (*FC*), para a amostra  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ ,  $H = 50$  Oe. Insert: curva  $M_{ZFC}$  normalizada medida à 50 Oe (a), 200 Oe (b) e 500 Oe (c) (JOY e DATE, 2000).
- Figura 03** Magnetização inicial (linhas pontilhadas) e as partes positivas das curvas de histereses (linhas sólidas) de  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ , medidas a 120, 130 e 140 K (JOY e DATE, 2000).
- Figura 04** Perfil de DRX para  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0,0; 0,1; 0,2$  e  $0,3$ ), medidas em  $T = 300$  K. O *insert* mostra a variação de “a” em função de  $x$  (RAJEEVAN et al., 2009).
- Figura 05** Dados de magnetização *ZFC* e *FC*, em função da temperatura, para  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0,0; 0,1; 0,2$  e  $0,3$ ). O *insert* mostra as curvas de susceptibilidade magnética em função de  $T$  (RAJEEVAN et al., 2009).
- Figura 06** Curvas de histereses magnéticas de  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0,0; 0,1; 0,2$  e  $0,3$ ), em  $T = 5$  K e 120 K. (RAJEEVAN et al., 2009).
- Figura 07** Espectros de Co  $L_{3/2}$ , com os espectros CoO e  $\text{LiCoO}_2$ , e de Mn  $L_{3/2}$ , com os espectros de MnO e  $\text{MnO}_2$  para  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0,0; 0,1; 0,2$  e  $0,3$ ) (RAJEEVAN et al., 2009-b).
- Figura 08** Inversão de simetria espacial e temporal em materiais com propriedades ferríticas (EERENSTEIN, MATHUR e SCOTT, 2006).
- Figura 09** Interações em sistemas multiferríticos. Polarizações elétricas, magnéticas e elasticidade (SPALDIN e FIEBIG, 2005).
- Figura 10** Diferentes mecanismos encontrados em multiferríticos “tipo I”. (a) perovskitas multiferríticas, (b) ferroeletricidade devido aos pares de elétrons, (c) sistemas ordenados de cargas e (d) mecanismo geométrico de geração de polarização em  $\text{YMnO}_3$  (KHOMSKII, 2009).
- Figura 11** Diferentes tipos de estrutura de spins para materiais multiferríticos do “tipo II”, cujo ordenamento ferroelétrico e magnético estão acoplados. (a) espiral do tipo senoidal, (b) e (c) estruturas magnéticas colineares (KHOMSKII, 2009).
- Figura 12** Modelo de vetor do momento angular orbital de um metal de transição 3d ( $l = 2$ ) com os valores e projeções espaciais das direções de quantização (BUSCHOW e BOER, 2003).
- Figura 13** Interações spin-órbita entre os momentos angulares orbitais ( $L$ ) e de spin ( $S$ ). (BUSCHOW e BOER, 2003).
- Figura 14** Comportamento diamagnético com presença de campo aplicado. O inverso da susceptibilidade magnética ( $1/\chi$ ) versus temperatura ( $T$ ) para um material diamagnético (GUIMARÃES e OLIVEIRA, 1998).

- Figura 15** Comportamento paramagnético sem presença de campo aplicado. O inverso da susceptibilidade magnética ( $1/\chi$ ) dependente da temperatura (T) para um material paramagnético que satisfaz ambas as Lei de Curie e Curie-Weiss (materiais FM ou AFM com  $T > T_{ord}$ ), sendo  $T_{ord}$  a temperatura de ordenamento ferro ou antiferromagnético (HILL, 2000) (GUIMARÃES e OLIVEIRA, 1998).
- Figura 16** Alinhamento dos momentos magnéticos de um material ferromagnético (FM). Magnetização e inverso da susceptibilidade magnética ( $1/\chi$ ) dependentes da temperatura (T) de um material FM (HILL, 2000) (GUIMARÃES e OLIVEIRA, 1998).
- Figura 17** Alinhamento dos momentos magnéticos de um material antiferromagnético (AFM). Magnetização e inverso da susceptibilidade magnética ( $1/\chi$ ) dependentes da temperatura (T) de um material AFM (HILL, 2000) (GUIMARÃES e OLIVEIRA, 1998).
- Figura 18** Alinhamento dos momentos magnéticos de um material ferrimagnético. Magnetização e inverso da susceptibilidade magnética ( $1/\chi$ ) dependentes da temperatura (T) de um material ferrimagnético (HILL, 2000) (GUIMARÃES e OLIVEIRA, 1998).
- Figura 19** Três possíveis arranjos de nuvem eletrônica de um átomo com momento angular orbital  $L = 1$ , na presença de um campo eletrostático simétrico devido à presença de duas cargas positivas (BUCHOW e BOER, 2003).
- Figura 20** Simetrias (A) tetraédricas e (B) octaédricas. (Disponível em: <http://en.wikipedia.org>).
- Figura 21** Distribuição dos orbitais d nas cinco possíveis degenerescências. Orbitais  $d_z^2$  e  $d_{x^2-y^2}$  agrupados no nível  $e_g$  e orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ , agrupados no nível de energia  $t_{2g}$ .
- Figura 22** Desdobramento dos níveis de energia do íon livre na presença do campo cristalino. (A) Simetria octaédrica e (B) simetria tetraédrica.
- Figura 23** Esquema de interação de super troca entre os elétrons d intermediados pelo orbital p (GETZLAFF, 2008).
- Figura 24** Fluxograma da reação de quelação (LOPES, 2004).
- Figura 25** Fluxograma da reação de quelação a partir das fórmulas estruturais do ácido cítrico e do citrato metálico.
- Figura 26** Fluxograma da reação de poliesterificação (LOPES, 2004).
- Figura 27** Fluxograma da reação de poliesterificação a partir das fórmulas estruturais do citrato metálico, do poliálcool e do polímero.
- Figura 28** Sequência das etapas do processo de síntese via Método dos Precursores Poliméricos Modificados (MPPM).
- Figura 29** Desenho esquemático de um moinho de bolas planetário (MURADÁS, 2007).

- Figura 30** Colisão entre as esferas durante o processo de moagem via mecanossíntese de material na forma de pó (SANGUINO, 2010).
- Figura 31** Sequência das etapas do processo de síntese via Método Mecanossíntese (MS).
- Figura 32** Diagrama de fases do sistema  $Mn_3O_4 - Co_3O_4$ , sob pressão atmosférica (BORDENEUVE, 2009).
- Figura 33** Desenho esquemático do tratamento térmico seguido na preparação das amostras  $Bi_xCo_{2-x}MnO_4$ , sintetizadas via MPPM.
- Figura 34** Desenho esquemático do tratamento térmico seguido na preparação das amostras  $Co_xBi_{2-x}MnO_4$ , sintetizadas via MPPM.
- Figura 35** Perfis de difração de raios X de quatro amostras de composição (A), (B), (C) e (D) todas de composição  $Bi_2MnO_4$ , sintetizadas via método MPPM e tratadas na temperatura de 750°C, por 12h.
- Figura 36** Perfis de difração de raios X para as amostras (1), (2) e (3)  $Co_xBi_{2-x}MnO_4$  ( $x = 0,0; 0,5$  e  $1,5$ ), respectivamente, sintetizadas via método MPPM e tratadas nas temperaturas de 750°C até 820°C, por 12h.
- Figura 37** Imagens de MEV das amostras (A)  $Bi_2MnO_4$ , (B)  $Co_{0,1}Bi_{1,9}MnO_4$ , (C)  $Co_{0,5}Bi_{1,5}MnO_4$  e (D)  $Co_{1,7}Bi_{0,3}MnO_4$ , com resolução de aumento de 1000 vezes.
- Figura 38** Imagens de MEV das amostras (A)  $Bi_2MnO_4$ , (B)  $Co_{0,1}Bi_{1,9}MnO_4$ , (C)  $Co_{0,5}Bi_{1,5}MnO_4$  e (D)  $Co_{1,7}Bi_{0,3}MnO_4$ , com resolução de aumento de 10000 vezes.
- Figura 39** Espectros obtidos por EDX para as amostras (A)  $Bi_2MnO_4$ , e (B)  $Co_{1,7}Bi_{0,3}MnO_4$ , sintetizadas via MPPM e tratadas a 750°C e 820°C, por 12h.
- Figura 40** Curvas ZFC (*Zero Field Cooled*) e FC (*Field Cooled*) exibindo magnetização dependente da temperatura, sob campo magnético aplicado de 100 Oe, para as amostras (A)  $Bi_2MnO_4$ , tratada a 750°C, na qual o *insert* exibe a curva  $(1/\chi)$  versus temperatura de  $Bi_2MnO_4$ , com os valores de  $\mu_{ef}$  e  $\Theta_{CW}$  e (B)  $Co_{0,5}Bi_{1,5}MnO_4$ , (C)  $Co_{1,5}Bi_{0,5}MnO_4$  e (D)  $Co_{1,7}Bi_{0,3}MnO_4$ , tratadas a 820°C por 12h, na qual os *inserts* exibem a transição AFM de cada material.
- Figura 41** Curvas de susceptibilidade magnética  $(1/\chi)$  versus temperatura para as amostras  $Co_xBi_{2-x}MnO_4$  ( $x = 0,0; 0,5; 1,5$  e  $1,7$ ), sob campo magnético aplicado de 10 kOe.
- Figura 42** Ciclos de histerese magnética (MxH), sob temperatura constante  $T = 10$  K, para o sistema  $Co_xBi_{2-x}MnO_4$  ( $x = 0,0; 0,5$  e  $1,7$ ). Os *inserts* exibem um aumento da parte irreversível dos ciclos de histerese de cada material.
- Figura 43** Perfis de difração de raios X para  $Co_2MnO_4$  indexados com o grupo espacial  $Fd3m$  (227), sintetizados via método MS e tratados nas temperaturas de 600°C, 700°C, 800°C, 900° e 1000°C, por 12h e comparados com uma amostra sintetizada via MPPM tratada a 1000°C, por 24h.

- Figura 44** Refinamento de Rietveld realizado usando o programa Fullprof Suite para o composto  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , sintetizado via rota MS e tratado na temperatura de  $800^\circ\text{C}$ .
- Figura 45** Refinamento Rietveld realizado usando o programa Fullprof Suite para o composto  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , sintetizado via rota MS e tratado na temperatura de  $1000^\circ\text{C}$ .
- Figura 46** Tamanho de cristalito calculado a partir do pico de Bragg correspondente ao plano 311 e parâmetros de rede dos compostos MS\_600, MS\_700, MS\_800, MS\_900 e MS\_1000 em função da temperatura. Área circulada: parâmetros correspondentes ao composto MPPM\_1000.
- Figura 47** Perfis de difração de raios X para as amostras  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0,0; 0,1; 0,2$  e  $0,3$ ) termicamente tratadas à  $1100^\circ\text{C}$ , por 12h, indexadas com o grupo espacial  $Fd3m$  (227).
- Figura 48** Perfil de DRX para  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  e  $\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_{1,7}\text{MnO}_4$  exibindo o deslocamento do pico referente ao plano (311) para valores menores de  $2\theta$ . O *insert* mostra a variação do parâmetro de rede de  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0,0; 0,1; 0,2$  e  $0,3$ ) em função do conteúdo de bismuto.
- Figura 49** Imagens de MEV das amostras  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  sintetizadas vis método MS, com resolução de aumento de 1000 vezes e tratadas nas temperaturas (A)  $600^\circ\text{C}$ , (B)  $700^\circ\text{C}$ , (C)  $800^\circ\text{C}$ , (D)  $900^\circ\text{C}$  e (E)  $1000^\circ\text{C}$ . (F) Exibe o histograma com o tamanho médio de grão estimado para a amostra MS\_1000.
- Figura 50** Imagens de MEV das amostras  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ ,  $\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_{1,8}\text{MnO}_4$  e  $\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_{1,7}\text{MnO}_4$ , com resolução de aumento de 1000 vezes. Os *inserts* exibem os histogramas com o tamanho médio de grão estimado.
- Figura 51** Imagens de MEV das amostras (A)  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , (B)  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ , (C)  $\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_{1,8}\text{MnO}_4$  e (D)  $\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_{1,7}\text{MnO}_4$ , com resolução de aumento de 10000 vezes.
- Figura 52** Espectros obtidos por EDX para as amostras (A)  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , e (B)  $\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_{1,7}\text{MnO}_4$ , sintetizadas via MPPM e tratadas a  $1000^\circ\text{C}$ , por 12h.
- Figura 53** Curvas ZFC (*Zero Field Cooled*) e FC (*Field Cooled*) exibindo magnetização dependente da temperatura, sob campo magnético aplicado de 100 Oe, para as amostras  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ ,  $\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_{1,8}\text{MnO}_4$  e  $\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_{1,7}\text{MnO}_4$ , sintetizadas via MPPM, sob  $1100^\circ\text{C}$  por 24h. Os *inserts* exibem a transição AFM de cada material.
- Figura 54** Magnetização *versus* temperatura ( $M \times H$ ), sob campo magnético aplicado de 100 Oe, para as amostras  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0,0; 0,1; 0,2$  e  $0,3$ ).
- Figura 55** Curvas de susceptibilidade magnética ( $1/\chi$ ) *versus* temperatura para as amostras  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0,0; 0,1; 0,2$  e  $0,3$ ), sob campo magnético aplicado de 10 kOe.
- Figura 56** Ciclos de histerese magnética ( $M \times H$ ), sob temperatura constante  $T = 10$  K, para o sistema  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0,0; 0,1; 0,2$  e  $0,3$ ). Os *inserts* exibem um aumento da parte irreversível dos ciclos de histerese de cada material.

- Figura 57** Magnetização *versus* campo magnético aplicado para os materiais  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ ,  $\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_{1,8}\text{MnO}_4$  e  $\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_{1,7}\text{MnO}_4$ , medidos em  $T = 10 \text{ K}$  com campo variando entre 0 kOe até +50 kOe. O *insert* exibe valores do campo coercivo ( $H_C$ ) e da magnetização em 50 kOe ( $M_{50 \text{ kOe}}$ ) *versus* o conteúdo de Bi.
- Figura 58** Perfil de DRX, Cu-K $_{\alpha 1}$ ,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ , para  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  termicamente tratada em  $1000^\circ\text{C}$  for 12h. *Insert*: Perfil de XRD de  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ , antes (1) e depois do ataque químico (2), no intervalo de ângulos de Bragg de  $27^\circ$ - $42^\circ$ . O símbolo \* corresponde à presença do pico referente à fase BiO.
- Figura 59** Imagens de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  e (a)  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$  antes (b) e depois do ataque (c). Os círculos em (b) realçam a presença da fase espúria óxida rica em bismuto.
- Figura 60** Comportamento magnético (ciclos ZFC / FC) de  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ , sem ataque químico (círculos preenchidos) e após 30 minutos de ataque em solução  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$  (círculos vazados).
- Figura 61** Inverso da susceptibilidade magnética de  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ , antes (círculos preenchidos) e depois de 30 minutos de ataque em solução  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$  (círculos vazados).
- Figura 62** Curvas de histerese magnética (MxH) de  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ , antes (círculos preenchidos) e depois de 30 minutos de ataque em solução  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$  (círculos vazados).
- Figura 63** Curvas de magnetização *versus* temperatura (ciclos ZFC / FC) de  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ , com ataque químico de 15 horas, realizados nas mesmas condições que aquela da amostra atacada por 30 minutos.
- Figura 64** Estrutura espinélio cúbica  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , com os cátions A nos sítios tetraedrais (esferas amarelas), os cátions B nos sítios octaedrais (esferas azul claro) e os ânions O (esferas vermelhas) (<http://www.eagps.info/angelus/cap18/espinelio.htm>).
- Figura 65** Estrutura de cela unitária do óxido  $\text{Co}_3\text{O}_4$  com os cátions  $\text{Co}^{2+}$  nos sítios tetraedrais (esferas azul claro) e  $\text{Co}^{3+}$  nos sítios octaedrais (esferas azul escuro) e os ânions O (esferas vermelhas) (CHEN; WU e SELLONI, 2011).
- Figura 66** Ordenamento antiferromagnético de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  com o cátion  $\text{Co}^{2+}$  com quatro íons vizinhos com estados de oxidação idênticos, porém de spins opostos (CHEN; WU; SELLONI, 2011).
- Figura 67** Esquema de distribuição dos elétrons nos níveis de energia  $t_{2g}$  e  $e_g$ , de acordo com a teoria do Campo Cristalino para os cátions  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  e  $\text{Co}^{\text{III}}$  (BORDENEUVE, 2009)(CHEN; WU e SELLONI, 2011).
- Figura 68** Estrutura de cela unitária do óxido  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  com os cátions  $\text{Mn}^{2+}$  nos sítios tetraedrais e  $\text{Mn}^{3+}$  nos sítios octaedrais e os ânions O (esferas vermelhas) (YOUSEFI et al., 2012).
- Figura 69** Esquema de distribuição dos elétrons nos níveis de energia  $t_{2g}$  e  $e_g$ , de acordo com a teoria do Campo Cristalino para os cátions  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$  (BORDENEUVE, 2009) (CHEN; WU e SELLONI, 2011).
- Figura 70** O fenômeno da difração de raios X em um sistema cristalino (CULLITY e STOCK, 2001).

- Figura 71** Modelo ilustrativo de um cristal na derivação da equação de Scherrer (CULLITY e STOCK, 2001).
- Figura 72** Efeito do tamanho de cristalito sobre as curvas de difração (CULLITY e STOCK, 2001).
- Figura 73** Gráfico de corrente elétrica versus tensão para as amostras  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0,0 \leq x \leq 0,3$ ), sintetizadas via método MPPM.
- Figura 74** Diagrama de impedância complexa do composto  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  em temperatura de 300 K. Formação do semi-círculo completo.
- Figura 75** Perfis de Difração de nêutrons para  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  obtidos nas temperaturas de 1,8 K, 25 K, 50 K, 75 K, 125 K, 150 K e 287 K e no intervalo de ângulos e Bragg  $2\theta$  de 0 à 90.

## LISTA DE TABELAS

- Tabela I** Raios iônicos efetivos, números de coordenação e estados de spin de  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  (RÍOS et al., 2010).
- Tabela II** Parâmetros estruturais e do refinamento de Rietveld para  $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  ( $x = 0$  e  $1$ ) (RÍOS et al., 2010).
- Tabela III** Quantidades magnéticas e unidades (GUIMARÃES e OLIVEIRA, 1998).
- Tabela IV** Composições nominais e análise estequiométrica das amostras  $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0,0; 0,1; 0,5$  e  $1,7$ ) por EDX.
- Tabela V** Parâmetros magnéticos para  $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $x=0,0; 0,5; 1,5$  e  $1,7$ ),  $T_C$ : temperatura de Curie,  $T_{\text{máx}}$ : valor máximo de temperatura da curva *ZFC*,  $\Theta_{\text{CW}}$ : temperatura de Curie - Weiss,  $\mu_{\text{ef}}$ : momento efetivo,  $H_C$ : valores de campo coercivo,  $M_{\text{FC}}$ : valores para a extrapolação da curva *FC* para  $T=0$ ,  $M_{50\text{kOe}}$ : valores da magnetização de saturação para  $H = 50$  kOe.
- Tabela VI** Informações obtidas a partir do refinamento das amostras  $\text{Co}_2\text{MnO}_2$ , sintetizadas via MS e tratadas termicamente em diferentes temperaturas.
- Tabela VII** Informações estruturais do composto  $\text{Co}_2\text{MnO}_2$  obtidas a partir do refinamento por Método de Rietveld e sintetizada via MS e tratada a  $1000^\circ\text{C}$ .
- Tabela VIII** Informações obtidas a partir do refinamento das amostras  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_2$  ( $0,0 \leq x \leq 0,3$ ), sintetizada via MPPM e tratadas a  $1000^\circ\text{C}$ .
- Tabela IX** Informações estruturais dos compostos  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_2$  ( $0,1 \leq x \leq 0,3$ ) obtidas a partir do refinamento por Método de Rietveld, sintetizadas via MPPM e tratadas a  $1000^\circ\text{C}$ .
- Tabela X** Composições nominais e análise estequiométrica das amostras  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0,0; 0,1; 0,2$  e  $0,3$ ) por EDX.
- Tabela XI** Parâmetros magnéticos para  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $x=0,0; 0,1; 0,2$  and  $0,3$ ),  $T_C$ : temperatura de Curie,  $T_{\text{máx}}$ : valor máximo de temperatura da curva *ZFC*,  $\Theta_{\text{CW}}$ : temperatura de Curie - Weiss,  $\mu_{\text{ef}}$ : momento efetivo,  $H_C$ : valores de campo coercivo,  $M_{\text{FC}}$ : valores para a extrapolação da curva *FC* para  $T = 0$ ,  $M_S$ : valores da magnetização de saturação para  $H = 50$  kOe.
- Tabela XII** Composições experimentais obtidas via EDX. Parâmetros magnéticos de  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0,0; 0,1$  sem e com ataque).  $T_C$ : temperaturas de transição,  $T_{\text{máx}}$ : valores de temperatura obtidas a partir das curvas de magnetização *ZFC*,  $\Theta_{\text{CW}}$ : temperaturas de Curie-Weiss,  $\mu_{\text{eff}}$ : momentos efetivos,  $H_C$ : valores de campos coercivos,  $M_{\text{FC}}$ : valores de extrapolação da curva *FC* para  $T=0$ ,  $M_{50\text{kOe}}$ : magnetização medida em  $H= 50$  kOe.
- Tabela XIII** Variação do grau de inversão  $i$  de formação da estrutura de espinélio (ANTONIO, 2006).

- Tabela XIV** Dados cristalográficos do óxido  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (BORDENEUVE, 2009).
- Tabela XV** Dados cristalográficos do óxido  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (BORDENEUVE, 2009).
- Tabela XVI** As redes cristalinas de Bravais e os sistemas cristalinos (ASKELAND e PHULÉ, 2003).
- Tabela XVII** Resultados da análise de resistividade elétrica das amostras  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0,0 \leq x \leq 0,3$ ).



## LISTA DE ABREVIÇÕES E SIGLAS

(A)[AB]O <sub>4</sub>	Estrutura de espinélio normal
ABO <sub>3</sub>	Estrutura perovskita
A(B <sub>1</sub> B <sub>2</sub> )O <sub>3</sub>	Estrutura perovskita com dois diferentes cátions no sítio B
(A <sub>1-i</sub> Bi)[A <sub>i</sub> B <sub>2-i</sub> ]O <sub>4</sub>	Estrutura geral de espinélios
(A)[B <sub>2</sub> ]O <sub>4</sub>	Estrutura de espinélio normal
AC	Ácido cítrico
AFM	Antiferromagnetismo
ATG	Análise termogravimétrica
“a”	Parâmetro de rede
Å	Ângstrons
B	Indução magnética
Bi	Elemento químico bismuto
Bi <sup>+</sup>	Cátion bismuto
Bi <sup>3+</sup>	Cátion bismuto com perda de três elétrons
BiO	Óxido de bismuto
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de bismuto
Bi <sub>x</sub> Co <sub>2-x</sub> MnO <sub>4</sub>	Manganita de cobalto com substituição de bismuto
Bi <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	Manganita de bismuto
BiMn <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Manganita de bismuto
BiFeO <sub>3</sub>	Ferrita de bismuto
C	Constante de Curie
CFC	Cúbica de faces centradas
CMEBA	Centre de Microscopie électronique à balayage et microanalyse
Co	Elemento químico cobalto
Co <sub>x</sub> Bi <sub>2-x</sub> MnO <sub>4</sub>	Manganita de bismuto com substituição de cobalto
Co <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	Cobaltita de manganês
CoO	Óxido de cobalto
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Óxido de cobalto
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Nitrato de cobalto
CoC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	Oxalato de cobalto di-hidratado
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Etilenodiamina
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	Ácido cítrico
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Etilenoglicol
Co <sup>n+</sup>	Cátions cobalto com perda de n elétrons
Co <sup>2+</sup>	Cátion cobalto com perda de dois elétrons
Co <sup>3+</sup>	Cátion cobalto com perda de três elétrons
Co <sup>4+</sup>	Cátion cobalto com perda de quatro elétrons
Co <sup>III</sup>	Cátion cobalto com perda de três elétrons e com configuração de baixo spin
DEMA	Departamento de engenharia de materiais
DIFFRAC.EVA	<i>Software</i> para análise de perfis de DRX
DN	Difração de nêutrons
DRX	Difração de raios X
EG	Etilenoglicol
d <sup>0</sup>	Orbitais d vazios
d <sup>n</sup>	Orbitais com um número n de elétrons

<b>E</b>	Vetor campo elétrico
EDX	Energia dispersiva por raios X
EI	Espectroscopia de impedância
ES	Elétrons secundários
ERE	Elétrons retroespalhados
f	Frustração magnética
FC	Field - cooled
Fe	Elemento químico ferro
FM	Ferromagnetismo
FULLPROF suite	Programa computacional para refinamento de estruturas cristalográficas
g	Constante de <i>Landé</i>
GSAS	<i>General structure analysis system</i>
H	Campo magnético aplicado
H <sub>C</sub>	Campo coercivo
HNO <sub>3</sub>	Ácido nítrico
H	Hamiltoniano
i	Grau de inversão na estrutura geral de espinélios
ICDD	International Center of Diffraction Data
ICMM	Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid
J	Momento angular total
j	Densidade de corrente
JCPDS-ICDD	International Center of Diffraction Data
J <sub>AA</sub>	Interações intersítios no sítio A
J <sub>BB</sub>	Interações intersítios no sítio B
J <sub>AB</sub>	Interações intrasítios entre os sítios A e B
k	Constante de <i>Boltzman</i>
l	Momento angular orbital
<b>L</b>	Momento angular total
M	Magnetização
MAV	Grupo de Materiais Avançados
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
ME	Efeito magnetoelétrico
M <sub>FC</sub>	Magnetização na curva Field – cooled
MxH	curva de magnetização <i>versus</i> campo magnético
MPPM	Método dos precursores poliméricos modificados
Mn	Elemento químico manganês
MP	Método Pechini
MR	Método de Rietveld
MS	Mecanossíntese
MnCO <sub>3</sub>	Carbonato de manganês
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Óxido de manganês
MnO	Óxido de manganês
MnO <sub>2</sub>	Óxido de manganês
MnO <sub>5</sub>	Óxido de manganês
M <sup>+</sup>	cátions metálicos
M <sub>R</sub>	Magnetização remanente
M <sub>S</sub>	Magnetização de saturação
M <sub>FC</sub>	Magnetização na curva <i>Field -cooled</i>

MxT	Curvas de magnetização <i>versus</i> temperatura
Mn <sup>n+</sup>	Cátions manganês com perda de n elétrons
Mn <sup>2+</sup>	Cátion manganês com perda de dois elétrons
Mn <sup>3+</sup>	Cátion manganês com perda de três elétrons
Mn <sup>4+</sup>	Cátion manganês com perda de quatro elétrons
MnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cobaltita de manganês
Mn <sub>3-x</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>4</sub>	Composições do diagrama Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> – Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Nitrato de manganês
M – M	Distância metal - metal
M – O	Distância metal - oxigênio
m <sub>l</sub>	Número quântico magnético
m <sub>s</sub>	Número quântico de spin
M <sub>50kOe</sub>	Magnetização a altos campos
n	Número quântico principal
N	Número de átomos
NEXAFS	Near Edge X Ray Absorption Fine Structure
nm	Nanômetros
O <sup>2-</sup>	Ânion oxigênio com ganho de dois elétrons
PPMS	Physical Properties Measurement System
puff	Pó negro amorfo
P	Polarização elétrica
rpm	Rotação por minuto
RCOOH	Ácido policarboxílico
RES	Reação do estado sólido
R-OH	Poliálcool
s	spin do elétron
SG	Sol gel
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
S	Momento de spin total
sp <sup>2</sup>	Ligação híbrida entre os orbitais s e p
T	Temperatura
T <sub>C</sub>	Temperatura de Curie
TCC	Teoria do campo cristalino
TCM	Teoria do Campo Molecular
TEY	Total electron yield
TFY	total fluorescence yield
T <sub>máx</sub>	Temperatura máxima
T <sub>N</sub>	Temperatura de Nèel
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
UNESP	Universidade Estadual Paulista
Y	Elemento químico ítrio
YMnO <sub>3</sub>	Manganita de ítrio
z	Número de coordenação
Z	Número de elétrons em um átomo
ZFC	Zero Field-cooled
χ	Susceptibilidade magnética
μ <sub>ef</sub>	momento efetivo

$\mu_0$	Permeabilidade magnética no vácuo
$\mu_r$	Permeabilidade magnética relativa
$\mu_r$	Permeabilidade magnética
$\mu_B$	Magnéton de <i>Borh</i>
$\Theta$	Temperatura de Curie – Weiss
$6s^2$	Par eletrônico com dois elétrons na camada s
$2\theta$	Ângulo de Bragg
$1/\chi \times T$	Curva do inverso da susceptibilidade <i>versus</i> temperatura
$\theta_{CW}$	Temperatura de Curie – Weiss
$\lambda$	Constante de campo de <i>Weiss</i>
$\delta$	Falta ou excesso de ânions oxigênio na estrutura espinélio
$\rho$	Densidade de carga
$\lambda_{k\alpha}$	Comprimento de onda referente à camada $k\alpha$

# SUMÁRIO

<i>Capítulo 1</i> .....	
1.Introdução.....	31
<i>Capítulo 2</i> .....	
2.Revisão da literatura.....	43
<i>Capítulo 3</i> .....	
<b>3. Fundamentação teórica</b> .....	63
3.1. Efeito magnetoelétrico.....	67
3.2. Propriedades multiferróicas.....	69
3.2.1. Multiferróicos “tipo I” .....	
3.2.1.1. Perovskitas multiferróicas.....	
3.2.1.2. Ferroeletricidade por par de elétrons (lone pairs).....	
3.2.1.3 Ferroeletricidade por ordenamento de cargas.....	
3.2.1.4.Ferroeletricidade geométrica.....	
3.2.2. Multiferróicos tipo II.....	
3.3. Teoria do magnetismo.....	73
3.3.1. Propriedades magnéticas da matéria.....	
3.3.2.Diamagnetismo.....	
3.3.3. Paramagnetismo.....	
3.3.4. Magnetismo coletivo.....	
3.3.4.1. Ferromagnetismo.....	
3.3.4.2 .Antiferromagnetismo.....	
3.3.4.3. Ferrimagnetismo.....	
3.4. Interações magnéticas.....	84
3.4.1. Teoria do campo molecular.....	
3.4.1.1. Método de Hartree a partir do determinante de Slater.....	
3.4.2. Teoria do campo cristalino.....	
3.4.3. Interação magnética dipolar.....	
3.4.4. Interação de troca direta.....	
3.4.5. Interações de dupla troca.....	
3.4.6. Interações de super troca.....	

<i>Capítulo 4</i> .....	
<b>4. Objetivos</b> .....	95
<i>Capítulo 5</i> .....	
<b>5. Materiais e métodos</b> .....	99
5.1. Os métodos de sínteses.....	102
5.1.1. Síntese via Método dos precursores poliméricos modificados .....	
5.1.1.1. Processo de quelação.....	
5.1.1.2. Processo de poliesterificação.....	
5.1.1.3. Síntese via Método MPPM.....	
5.1.2. Síntese via Método mecanossíntese.....	
5.2. Tratamentos térmicos e processo de sinterização.....	108
5.3. Técnicas de caracterização .....	110
5.3.1. Difração de raios X.....	
5.3.2. Refinamentos de Rietveld.....	
5.3.3. Microscopia eletrônica de varredura.....	
5.3.4. Medidas magnéticas.....	
<i>Capítulo 6</i> .....	
<b>6. Resultados e Discussões</b> .....	113
6.1. Composto $\text{Bi}_2\text{MnO}_4$ .....	123
6.1.1. Caracterização estrutural de $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$ .....	
6.1.2. Análise microscópica de $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$ .....	
6.1.3. Caracterização magnética do sistema $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$ .....	
6.2. Composto $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ e Sistema $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$ .....	136
6.2.1. Caracterização estrutural do composto $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ .....	
6.2.2. Caracterização estrutural dos compostos $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$ ( $0,1 \leq x \leq 0,3$ ) sintetizados via MPPM.....	
6.2.3. Caracterização estrutural dos compostos $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$ ( $0,1 \leq x \leq 0,3$ ) sintetizados via método MS.....	
6.2.4. Análise microscópica.....	
6.2.4.1. Composto $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ sintetizados via MS.....	
6.2.4.2. Compostos $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$ ( $0,1 \leq x \leq 0,3$ ) sintetizados via MPPM.....	
6.2.5. Caracterização das propriedades magnéticas.....	
6.2.5.1. Propriedades magnéticas dos compostos $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$ ( $0,0 \leq x \leq 0,3$ ).....	

6.3. Ataque químico do composto $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ .....	160
6.3.1. Materiais e métodos utilizados.....	
6.3.1.1. Procedimento de síntese.....	
6.3.1.2. Caracterização estrutural, morfológica e magnética de $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ .....	
6.3.2. Resultados e discussões.....	
6.3.2.1. Caracterização estrutural de $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ com ataque químico.....	
6.3.2.2. Caracterização morfológica e composicional de $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ .....	
6.3.2.3. Caracterização magnética de $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ com ataque químico.....	
<b>Capítulo 7</b> .....	
<b>7. Conclusões</b> .....	169
<b>Perspectivas</b> .....	172
Medidas elétricas.....	
Difração de nêutrons.....	
<b>Contribuições</b> .....	179
<b>Apêndices</b> .....	183
Apêndice A.....	185
Apêndice B.....	186
A estrutura espinélio.....	
O óxido de cobalto - $\text{Co}_3\text{O}_4$ .....	
O óxido de manganês - $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .....	
O sistema $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ .....	
O composto $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ .....	
Apêndice C.....	197
Métodos de sínteses.....	
Apêndice D.....	198
Difração de raios X.....	
Apêndice E.....	200
Materiais cristalinos.....	
Apêndice F.....	201
A técnica de Difração de raios X.....	
Cálculo do tamanho dos cristalitos.....	
Apêndice G.....	206
O Método de Rietveld.....	
Apêndice H.....	212
Microscopia eletrônica de varredura.....	
Apêndice I.....	214
Medidas elétricas.....	
Medidas de Difração de nêutrons.....	
Referências.....	221





# CHAPITRE 1

---

## 1. INTRODUCTION

*Ce chapitre présente la problématique étudiée au cours de ce travail de thèse, avec un aperçu général de ce qui est déjà connu sur le composé  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  ainsi qu'une proposition de ce que nous espérons obtenir avec la substitution partielle du Co en positions spécifiques dans la structure spinelle de la cobaltite de manganèse.*

# CAPÍTULO 1

---

## 1. INTRODUÇÃO

*Este capítulo introduz a problemática discutida neste trabalho de tese, dando uma visão geral sobre o que já se conhece a respeito do composto  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  e uma proposição do que se pretende e espera com a substituição parcial do Co em posições específicas da estrutura espinélio da cobaltita de manganês.*

## 1. INTRODUCTION

L'étude des matériaux qui présentent des variations dans leur structure atomique et électronique, tels que les pérovskites ou spinelles, sont d'un grand intérêt, puisque des propriétés physiques fondamentales (électriques et/ou magnétiques) peuvent être modifiées aisément, donnant lieu ainsi à d'importantes applications technologiques. Pour y parvenir, la substitution d'ions terres rares et/ou de métaux de transition dans les structures perovskites  $ABO_3$  et/ou spinelles  $(A_{(1-i)}B_i)[A_iB_{(2-i)}]O_4$ , est une voie envisagée pour faire varier leurs propriétés physiques (SARDAR et al., 2003) (DAGOTTO, BURG, MOREO, 2003) (FUKUMURA et al., 2009) (PERVAIZ, GUL, 2012). Les matériaux qui présentent simultanément un ordre magnétique et électrique constituent une classe bien définie dans la science de matériaux, ce sont *les matériaux multiferroïques*. Ils sont très étudiés actuellement, principalement dans les cas où un phénomène de couplage magnétoélectrique peut avoir lieu.

Ces matériaux présentent une polarisation spontanée des dipôles sous l'application d'un champ électrique et un alignement des spins sous un champ magnétique appliqué (SPALDIN, CHEONG e RAMESH, 2010) (EERENSTEIN, MATHUR e SCOTT, 2006) (HILL, 2000), de telle sorte qu'ils peuvent ainsi présenter un effet de couplage magnétoélectrique. Ainsi, l'application d'un champ magnétique est à l'origine d'une polarisation électrique et, inversement, un champ électrique fera varier la polarisation magnétique (SPALDIN, CHEONG e RAMESH, 2010) (CHUPIS, 2010) (KHOMSKII, 2006). Les conditions fondamentales pour l'existence du multiferroïsme sont la présence de cations non magnétiques ( $d^0$ ) délocalisés et de métaux de transition avec des électrons  $d^n$  non-appariés. Dans le premier cas, les cations produisent une polarisation de charges électriques due à leur position non-centrosymétrique, origine de la ferroélectricité ; dans le deuxième cas, le magnétisme est dû à la présence d'orbitales partiellement vides (SPALDIN, CHEONG e RAMESH, 2010) (KHOMSKII, 2006). Particulièrement intéressantes sont les manganites, dont l'élément manganèse est responsable des propriétés magnétiques, tandis qu'un deuxième cation serait responsable du comportement électrique (SALAMON, 2001). A la base de cet intérêt est la question de la fluctuation des valences puisqu'il est bien connu que le manganèse peut présenter des états d'oxydation variés  $Mn^{2+}/Mn^{3+}/Mn^{4+}$  (SALAMON, 2001), dont la fluctuation de valence ou la présence de deux d'entre eux peut provoquer des phénomènes d'interactions d'échange magnétique (COLES, ORTON, OWEN, 1960) (SALAMON, 2001), de double-échange (LISBOA-FILHO et al., 2005), un effet Jahn-Teller

(KSHIRSAGAR, BISWAS, 1967) (JAROSH, 1987) ou d'autres phénomènes propres aux matériaux contenant du Mn. L'insertion de cations, magnétiques ou pas, *via* la substitution partielle sur des positions atomiques bien définies dans les structures pérovskites ou spinelles, permet un très grand nombre de combinaisons d'éléments, de compositions ou d'états d'oxydation dans un même matériau.

Le composé  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  est un système multiferroïque dont les propriétés magnétiques dépendent directement de la présence et localisation des cations Co et Mn dans la structure spinelle inversée de symétrie cubique, avec les actions  $\text{Co}^{2+}$  dans les sites tétraédriques et les cations  $\text{Co}^{3+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  dans les sites octaédriques (DOS SANTOS et al., 2013) (RÍOS et al., 2010). Le diagramme de phases de la solution solide  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) est encadré par les deux composés extrêmes  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Le premier présente une structure spinelle cubique du groupe spatial  $Fd\bar{3}m$ , avec les cations  $\text{Co}^{2+}$  en sites tétraédriques et  $\text{Co}^{3+}$  dans les positions octaédriques (MOUSAVAND et al., 2009) ; le deuxième composé dérive d'une structure spinelle cubique distordue, et résulte en une phase quadratique due à la présence des cations  $\text{Mn}^{3+}$  dans les sites octaédriques, appelée hausmanite (BORDENEUVE et al., 2010). L'arrangement cationique dans  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  dérive de l'oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , un de deux extrêmes du diagramme de phase de la solution solide  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ . Ainsi, les propriétés structurales, électriques et magnétiques de  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  dépendent de la distribution cationique. Il est alors possible de rencontrer plusieurs possibilités suivant, entre autres, le procédé de synthèse et les traitements thermiques utilisés (BORDENEUVE et al., 2010).

Considérant que les fluctuations de valence du Co et du Mn peuvent facilement avoir lieu dans la spinelle  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , la substitution partielle de ces cations peut résulter en un changement important des propriétés physiques du composé. Dans ce contexte, l'insertion du bismuth, de moment magnétique nul, avec une paire « libre »  $6s^2$  dans sa configuration électronique, conduit à une délocalisation par liaison covalente avec l'oxygène. Ceci est donc, un moyen intéressant pour étudier l'influence de la fluctuation de valence des cations Co et/ou Mn sur les propriétés électriques et magnétiques de ce multiferroïque. L'élément Bi ne possède pas d'orbitales avec électrons non-appariés ; par conséquent, sa contribution au moment magnétique total dans le système  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  est nulle (DOS SANTOS et al., 2013b). Cependant, une variation de la valeur des paramètres magnétiques par rapport au composé non-substitué est observée et est proportionnelle à la quantité de Bi inséré ; ceci est donc la conséquence d'une variation de l'état d'oxydation du Co et/ou du Mn, ce qui entraîne une modification des propriétés magnétiques de ces composés (DOS SANTOS et al., 2013) (RAJEEVAN et al., 2009). Le cation Co peut présenter deux états d'oxydation,  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Co}^{3+}$ ,

dans le composé  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  ; cependant, il peut également présenter un état d'oxydation  $\text{Co}^{\text{III}}$ , de réponse magnétique différente de celle de  $\text{Co}^{3+}$  puisque dans un état bas-spin (DOS SANTOS et al., 2013) (RAJEEVAN et al., 2009b). Ainsi, la substitution du Bi à la place du Co dans le système  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  peut avoir lieu aussi bien dans les sites tétraédriques comme octaédriques, ce qui entrainera une modification des états d'oxydation du cobalt et du manganèse.

Ce travail a pour objectif l'étude et la corrélation entre propriétés structurales et magnétiques de  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , un composé à structure spinelle dans lequel l'arrangement complexe des atomes dans la structure sera modifié par la substitution partielle du Co par du Bi. Les échantillons de  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  seront obtenus par deux voies de synthèse différentes : la voie de chimie douce appelée Méthode Modifiée de Précurseurs Polymériques (*MPPM*) (LISBOA-FILHO et al., 2003) (MOTTA, DEIMLING, SAEKI, 2008) et la voie mécanique appelée Mécanosynthèse (*MS*) (KOSOVA et al., 2000) (HUNGRÍA et al., 2012). La substitution du Bi dans les sites du Co a été réalisée pour des concentrations allant de 0 à 0.3 ( $x = 0.1, 0.2$  et  $0.3$ ) dans la formule générale  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$ . Les propriétés magnétiques de ces composés ont été étudiées en fonction de la concentration de Bi dans chacun des matériaux synthétisés. Cependant, la différence notable du rayon ionique de  $\text{Bi}^{3+}$  par rapport à celui de  $\text{Co}^{2+}$  ou  $\text{Co}^{3+}$  conduit à une limite de solubilité du Bi aux alentours de  $x = 0.2 - 0.3$ . Au delà, on observe la formation de phases secondaires telles que BiO ou  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (AHUJA et al., 2010) et un déficit en bismuth pour la composition  $\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_{1,7}\text{MnO}_4$  (DOS SANTOS et al., 2013). La synthèse du composé  $\text{Bi}_2\text{MnO}_4$  fut alors ajouté aux objectifs de notre travail, avec l'intention de substituer le Bi par du Co dans le système  $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $x = 1.7, 1.8$  et  $1.9$ ) et ainsi accéder, par ce biais, aux compositions précédemment signalées. Cependant,  $\text{Bi}_2\text{MnO}_4$  est une phase spinelle cubique riche en Bi (HULLIGER, 1976) et difficile à synthétiser. D'ailleurs, elle a été peu étudiée et ne possède pas, à notre connaissance, de fiche cristallographique dans les bases de données. Pour cette raison, une caractérisation structurale complète ne sera pas présentée dans ce travail, même si son comportement magnétique sera discuté en fonction de résultats obtenus dans le système initial.

La caractérisation structurale a été réalisée par diffraction des rayons-X (DRX) associée à la méthode d'affinement Rietveld, ceci permettant une information cristallographique détaillée des matériaux. La microscopie électronique à balayage (MEB) nous a permis d'analyser la composition chimique par EDX et obtenir une information détaillée de la morphologie des échantillons. Ces caractérisations ont ainsi permis de

confirmer la formation des phases recherchées et, en même temps, de confirmer la présence du bismuth avec la bonne stœchiométrie.

Les propriétés magnétiques ont été étudiées par magnétométrie SQUID, en utilisant un appareil MPMS (*Magnetic Properties Measurement System*) permettant d'obtenir la variation de l'aimantation  $M$  en fonction de la température  $M(T)$  et du champ magnétique appliqué  $M(H)$ . Trois types d'analyses ont été réalisées : une étude en température en mode ZFC/FC (*Zero-field-Cooled/Field-Cooled*) sous champ faible ( $\sim 100$  Oe) afin de caractériser l'ordre magnétique du système, une étude à basse température ( $\sim 10$  K) en fonction du champ appliqué (*M-H loops*, de  $-50$  kOe à  $+50$  kOe) afin d'obtenir des informations sur les paramètres ferromagnétiques (champ coercitif, aimantation à saturation, aimantation spontanée) et enfin, une étude de l'état paramagnétique au dessus de la température d'ordre  $T_C$  à partir de laquelle les courbes de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température ( $1/\chi$ -vs- $T$ ) permettent de quantifier le moment magnétique effectif.

Ce travail est divisé en sept chapitres. Le chapitre 2 présente une révision bibliographique sur les procédés de synthèse couramment utilisés, caractérisation structurale et propriétés magnétiques de la spinelle  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  non substituée et après substitution partielle du Co par du Bi.

Au chapitre 3, on trouvera les fondements théoriques des principaux aspects traités dans cet ouvrage, permettant d'aborder les questions fondamentales pour une bonne compréhension de notre étude. Ainsi, une discussion sur l'effet magnétoélectrique et le multiferroïsme est présentée de façon étendue, en même temps qu'une discussion de la théorie du magnétisme et des principales interactions magnétiques.

Les objectifs du travail sont présentés dans le chapitre 4 dans l'ordre suivant : choix des matériaux, routes de synthèse à partir de deux méthodes différentes, les caractérisations structurale, morphologique et magnétique.

Le chapitre 5 fait état des méthodes de synthèse et matériels utilisés au cours de ce travail. On trouvera également une description des différents traitements thermiques et des équipements utilisés pour les caractérisations structurales, morphologiques et magnétiques.

Le chapitre 6 contient l'ensemble des résultats de notre recherche, ainsi qu'une discussion basée sur les données expérimentales et les fondements théoriques. Les résultats sont présentés dans l'ordre suivant : caractérisation structurale par DRX associée aux affinements Rietveld, la microscopie électronique à balayage associée à une caractérisation

par énergie dispersive des rayons-X (MEB-EDAX) et finalement, l'étude magnétique des matériaux. Ces résultats sont présentés, au chapitre 6, pour le système  $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$ , pour le système  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  et pour les études sur l'attaque chimique du composé  $\text{Bi}_{0.1}\text{Co}_{1.9}\text{MnO}_4$ .

Les conclusions du travail sont présentées au chapitre 7. Ensuite, dans un ordre préétabli, nous énumérons les perspectives de recherche à la suite de nos résultats, une liste de publications, contributions aux différents congrès nationaux et internationaux ainsi que les projets dans lesquels nous nous sommes impliqués. Une série d'annexes complète cet ouvrage, les plus pertinents étant : une description de la structure spinelle, l'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , l'oxyde de manganèse  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , le système  $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ , le composé  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , les méthodes de synthèse, la diffraction des rayons-X, les matériaux cristallisés, la méthode de calcul de la taille de cristallites, la méthode de Rietveld, la microscopie électronique à balayage, les mesures électriques, la diffraction neutronique et, pour finir ce chapitre, une liste détaillée des références bibliographiques.

# CAPÍTULO 1

## 1. INTRODUÇÃO

O interesse em materiais que permitem variações na sua estrutura atômica, tais como aqueles que possuem estruturas perovskitas e espinélios, são atualmente muito estudados, uma vez que suas propriedades físicas tais como eletricidade e magnetismo, por exemplo, podem ser modificadas de modo a abrir um leque de aplicações destes materiais, sobretudo aplicações tecnológicas. As variações na magnitude das propriedades elétricas e magnéticas estão relacionadas, na maior parte dos casos, à inserção de elementos terras - raras ou metais de transição nas posições específicas das estruturas perovskitas ( $ABO_3$ ) e/ou espinélios ( $A_{1-i}B_i[A_iB_{2-i}]O_4$ ) (SARDAR et al., 2003) (DAGOTTO, BURGY e MOREO, 2003) (FUKUMURA et al., 2009) (PERVAIZ e GUL, 2012). Materiais que têm a coexistência de propriedades elétricas e magnéticas constituem uma classe que apresenta multiferroísmo e são atualmente muito estudados, sobretudo nos casos em que existe um acoplamento magnetoelétrico.

Os materiais denominados multiferróicos são aqueles que exibem alinhamento de dipolos elétricos devido a um campo elétrico aplicado e um alinhamento de momentos de dipolos magnéticos devido à aplicação de um campo magnético (SPALDIN, CHEONG e RAMESH, 2010) (EERENSTEIN, MATHUR e SCOTT, 2006) (HILL, 2000). Materiais que combinam duas ou mais propriedades ferróicas podem apresentar um efeito magnetoelétrico quando a presença de um campo elétrico altera as propriedades magnéticas do material, ao passo em que um campo magnético modifica sua resposta elétrica (SPALDIN, CHEONG e RAMESH, 2010) (CHUPIS, 2010) (KHOMSKII, 2006). Os ingredientes básicos para multiferroísmo são a presença de cátions não-magnéticos ( $d^0$ ) descentralizados e elementos de transição com elétrons desemparelhados. No primeiro caso, os cátions produzem uma polarização de cargas devido às suas posições não-centrosimétricas promovendo ferroeletricidade, e no segundo caso, o magnetismo ocorre devido à presença de orbitais dos elétrons parcialmente preenchidos (SPALDIN, CHEONG e RAMESH, 2010) (KHOMSKII, 2006). Manganitas apresentando multiferroísmo cujo elemento manganês é o responsável pelas propriedades magnéticas e um segundo cátion é responsável pelo caráter ferroelétrico foram estudadas (SALAMON, 2001). Para estes materiais, a questão das flutuações de

valências é bem discutida na literatura, pois é conhecido que o manganês apresenta os estados de oxidação  $Mn^{2+}/Mn^{3+}/Mn^{4+}$  (SALAMON, 2001), cuja flutuação ou a presença de quaisquer destes cátions pode resultar em interações de troca (COLES, ORTON e OWEN, 1960) (SALAMON, 2001), dupla-troca (LISBOA-FILHO et al., 2005), efeito Jahn-Teller (KSHIRSAGAR e BISWAS, 1967) (JAROSH, 1987), bem como outros efeitos comuns a materiais contendo manganês. A inserção de cátions, com momentos de dipolos magnéticos ou não, via substituição nas posições específicas das estruturas tipo perovskitas e espinélio permite um grande número de combinações de elementos, composições e estados de oxidação em um mesmo material.

O composto  $Co_2MnO_4$  é um material multiferróico cujas propriedades magnéticas dependem diretamente da presença e do arranjo dos cátions Co e Mn distribuídos em uma estrutura espinélio cúbica inversa, com os cátions  $Co^{2+}$  ocupando os sítios tetraedrais e  $Co^{3+}/Mn^{3+}/Mn^{4+}$  ocupando os sítios octaedrais (DOS SANTOS et al., 2013) (RÍOS et al., 2010). O diagrama de fases que contém todas as composições  $Mn_{3-x}Co_xO_4$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) tem como extremos os compostos  $Co_3O_4$  e  $Mn_3O_4$ . O primeiro trata-se de uma estrutura espinélio cúbica ( $Fd3m$ ) com  $Co^{2+}$  ocupando os sítios tetraedrais e  $Co^{3+}$  nas posições octaedrais (MOUSAVAND et al., 2009), o segundo é uma distorção da estrutura espinélio cúbica, denominada *hausmanita*, que se torna tetragonal devido à presença de  $Mn^{3+}$  nos sítios octaedrais (BORDENEUVE et al., 2010). O arranjo catiônico de  $Co_2MnO_4$  ( $Mn_{3-x}Co_xO_4$ , para  $x = 2$ ) deriva do óxido  $Co_3O_4$ , um dos extremos do diagrama de fases que compõem o sistema  $Mn_{3-x}Co_xO_4$ . Assim, as propriedades estruturais, elétricas e magnéticas de  $Co_2MnO_4$  dependem da sua distribuição catiônica, sendo possível uma gama delas, dependendo de muitos fatores, entre eles o processamento do material e os tratamentos térmicos (BORDENEUVE et al., 2010).

Considerando a facilidade com que as flutuações nas valências de Co e Mn podem ocorrer em  $Co_2MnO_4$ , a substituição parcial de quaisquer destes cátions pode resultar na variação das propriedades físicas deste composto. Neste contexto, a inserção de bismuto, um elemento com momento magnético nulo, com presença de pares  $6s^2$  na sua configuração eletrônica e que promove a descentralização do cátion Bi, devido às ligações covalentes com os ânions oxigênicos, constitui um meio interessante de estudar a influência da variação dos estados de oxidação de Co e Mn nas propriedades elétricas e magnéticas deste composto multiferróico com estrutura espinélio. Sendo o Bi um elemento que não possui orbitais com elétrons desemparelhados, este não contribui na soma resultante dos momentos magnéticos do sistema  $Bi_xCo_{2-x}MnO_4$  (DOS SANTOS et al., 2013-b). Porém, uma variação na magnitude



dos parâmetros magnéticos, em relação ao composto puro, ocorre quando o percentual de Bi é variado, mostrando que a presença e teor de bismuto varia os estados de oxidação de Co e Mn alterando a resposta magnética destes compostos (DOS SANTOS et al., 2013) (RAJEEVAN et al., 2009). No caso do Co, é encontrado que os cátions  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Co}^{3+}$  podem estar presentes em  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , porém, a presença de  $\text{Co}^{\text{III}}$ , o qual tem uma resposta magnética diferente de  $\text{Co}^{3+}$ , exibindo um baixo estado de spin, também é possível (DOS SANTOS et al., 2013) (RAJEEVAN et al., 2009-b). Assim, a substituição de Bi em  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  pode ocorrer tanto nas posições tetraedrais quanto nas octaedrais, podendo promover variações nos estados de oxidação do cobalto e do manganês.

Este trabalho tem por objetivo o estudo e a correlação entre as propriedades estruturais e magnéticas de  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , um composto com estruturas tipo espinélio, no qual o arranjo complexo de átomos dentro desta estrutura será modificado devido à substituição parcial de Co por Bi. As amostras  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  serão obtidas via duas diferentes rotas de síntese: uma rota química denominada método dos precursores poliméricos modificado (MPPM) (LISBOA-FILHO et al., 2003) (MOTTA, DEIMLING e SAEKI, 2008) e uma rota mecânica denominada mecanossíntese (MS) (KOSOVA et al., 2000) (HUNGRIA et al., 2012).

Substituições de Bi nas posições do Co em  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  foram realizadas nas proporções  $x = 0,1; 0,2$  e  $0,3$ . As propriedades magnéticas destes compostos foram investigadas levando em consideração a presença e o percentual de Bi em cada amostra. Devido à diferença entre os raios iônicos de Bi e Co, um limite de solubilidade se estabeleceu entre os valores  $x = 0,2$  e  $0,3$ , facilitando a formação de fases espúrias como BiO ou  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (AHUJA et al., 2010), causando uma deficiência de bismuto na estequiometria de  $\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_{1,7}\text{MnO}_4$  (DOS SANTOS et al., 2013). Visando resolver esta questão, a síntese do composto  $\text{Bi}_2\text{MnO}_4$  foi incorporada a este trabalho de tese com o objetivo de substituir Bi por Co e obter as fases inicialmente pretendidas:  $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $x = 1,7; 1,8$  e  $1,9$ ). Porém,  $\text{Bi}_2\text{MnO}_4$  é uma fase espinélio cúbica rica em Bi (HULLIGER, 1976) e por este motivo, de difícil obtenção, pouco estudada e que não possui uma ficha cristalográfica depositada em banco de dados. Deste modo, a caracterização estrutural completa deste composto não fará parte deste trabalho, porém, seu comportamento magnético será discutido.

A caracterização estrutural dos materiais foi realizada por difração de raios X associada ao refinamento de Rietveld, para os quais as informações cristalográficas foram obtidas. Um estudo da morfologia se deu a partir de imagens de MEV e resultados de EDX confirmaram a composição de cada amostra. Estas caracterizações foram úteis no sentido de

confirmar a formação das fases pretendidas, bem como a presença do elemento Bi nas estequiometrias desejadas.

A caracterização das propriedades magnéticas de todas as amostras foi realizada usando os equipamentos SQUID e PPMS, a partir dos quais foram obtidas curvas  $M \times T$ ,  $1/\chi \times T$  e  $M \times H$ . A magnetização em função da temperatura foi investigada nos modos *Zero-Field Cooled (ZFC)* e *Field Cooled (FC)*, sob campo aplicado de 100 Oe. Os gráficos  $1/\chi \times T$  foram obtidos no estado paramagnético sob campo aplicado de 10 kOe. Em se tratando de compostos com presença de ferromagnetismo, curvas de histereses foram obtidas a baixas temperaturas (10 K), em presença de campo magnético oscilando entre -50 kOe e +50 kOe.

Este trabalho está dividido em sete capítulos. No capítulo 2 é apresentada uma revisão da literatura dos resultados encontrados sobre os processos de sínteses, caracterização estrutural e das propriedades magnéticas do composto  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , puro e com substituição parcial do Co por Bi.

No Capítulo 3 encontra-se a fundamentação teórica que contém a teoria necessária para abordar as questões-chaves tratadas neste trabalho de tese. Os tópicos relatados são: efeito magnetoelétrico, propriedades multiferróicas, teoria do magnetismo e interações magnéticas.

No Capítulo 4 são apresentados os objetivos deste trabalho na seguinte ordem: a escolha dos materiais, as rotas de sínteses via dois diferentes métodos, a caracterização estrutural, morfológica e das propriedades magnéticas.

No Capítulo 5 encontra-se uma descrição dos métodos de sínteses empregados, a lista dos materiais utilizados para a obtenção dos compostos aqui estudados, uma descrição dos tratamentos térmicos, dos equipamentos utilizados para as caracterizações estruturais, da morfologia, composicionais e das propriedades magnéticas.

O Capítulo 6 contém os resultados da pesquisa desenvolvida e as discussões baseadas nos dados coletados e na fundamentação teórica. Os resultados são mostrados na seguinte ordem: caracterização estrutural por DRX associada a refinamentos de Rietveld, microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva por raios X e caracterização magnética dos materiais, sendo o capítulo 6 dividido em três seções: as composições  $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$ ,  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  e o ataque químico do composto  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ .

No Capítulo 7 são apresentadas as conclusões referentes ao desenvolvimento deste trabalho. Na sequência são apresentadas as perspectivas, a lista de publicações, contribuições e projetos gerados a partir do desenvolvimento deste trabalho, os apêndices contendo uma

descrição sucinta sobre os seguintes temas: a estrutura espinélio, o óxido de cobalto -  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , o óxido de manganês -  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , o sistema  $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ , o composto  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , métodos de sínteses, a técnica de DRX, materiais cristalinos, cálculo dos tamanhos de cristalitos, o método de Rietveld e microscopia eletrônica de varredura, medidas elétricas, medidas de Difração de nêutrons e, finalizando o capítulo, as referências bibliográficas.



# CHAPITRE 2

## 2. ETAT DE L'ART ET REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

*Ce chapitre présente une révision bibliographique des procédés de synthèse utilisés, ainsi qu'une présentation des caractéristiques structurales et magnétiques les plus pertinentes pour le composé  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  pur et substitué partiellement sur les sites du Co par du Bi. Il présente la problématique en jeu et les implications sur les propriétés physico-chimiques de nos produits. Nous énumérons ici quelques uns des travaux qui font état de l'art et nous permettent alors de nous situer dans ce contexte.*

# CAPÍTULO 2

---

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

*Este capítulo exhibe uma revisão dos resultados encontrados na literatura sobre os processos de sínteses utilizados, assim como a caracterização estrutural e das propriedades magnéticas do composto  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  puro e com substituição parcial do Co por Bi.*

## 2. ETAT DE L'ART ET REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

### 2.1. Propriétés structurales et magnétiques de la spinelle $\text{Co}_2\text{MnO}_4$

Les propriétés structurales, électriques et magnétiques du composé  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , spinelle inverse de symétrie cubique, sont essentiellement dues à l'existence de deux sous-réseaux magnétiques formés par les cations Co et Mn, distribués sur les sites tétraédriques et octaédriques. Le caractère antiferromagnétique est dû, principalement, aux interactions  $\text{Co}^{2+}\text{-Co}^{2+}$ , tandis que le ferromagnétisme provient du double-échange  $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$ , l'ensemble des deux conduisant au caractère ferrimagnétique global (AHUJA et al., 2010) (DOS-SANTOS et al., 2013) (RÍOS et al., 2010). Ces interactions sont liées aux fluctuations de valence des ions cobalt et manganèse (RAJEEVAN et al., 2009) (DOS-SANTOS et al., 2013). La substitution de l'un de ces cations dans les sites A et/ou B de la spinelle  $(\text{A}_{1-i}\text{B}_i)[\text{A}_i\text{B}_{2-i}]\text{O}_4$  conduira à une modification des propriétés électriques et magnétiques du composé  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  (DAGOTTO, BURGUY et MOREO, 2003) (FUKUMURA et al., 2009) (BORDENEUVE, 2009).

### 2.2. Synthèse et études structurales de la spinelle $\text{Co}_2\text{MnO}_4$

Un de premiers travaux de synthèse par voie humide de  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  date des années '80, composé obtenu à basse température, puis calciné à 1000 °C et refroidi sous différentes conditions ; il a été comparé aux échantillons obtenus par méthode solide-solide (YAMAMOTO, et al., 1983). La grande diversité du paramètre de maille (de 8,189Å à 8,280Å) signale l'importance de la distribution cationique, en relation directe avec les états d'oxydation et rayons ioniques des cations  $\text{Co}^{n+}$  et  $\text{Mn}^{m+}$  (GUIMARÃES et OLIVEIRA, 1998). La structure complexe des spinelles laisse apparaître différentes possibilités de composition si le paramètre d'inversion  $i$  de la structure  $(\text{A}_{1-i}\text{B}_i)[\text{A}_i\text{B}_{2-i}]\text{O}_4$  varie entre 0 et 1 (ANTONIO, 2006). Ainsi, le composé  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  peut être décrit comme  $(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)[\text{Mn}_x\text{Co}_{2-x}]\text{O}_4$  (BORDENEUVE, 2009). Une voie de synthèse plus classique a été utilisée à partir des précurseurs  $\text{MnCO}_3$  et  $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , traités à 900 et 1000 °C, puis calcinés sous air à 1200 °C (24h) (JOY et DATE, 2000). La méthode de décomposition des nitrates a également été utilisée pour l'obtention de  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  à partir de la solution solide  $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  (RÍOS et al., 2010). Après calcination à 720 °C, le paramètre de maille est de 8,089Å, loin de la valeur 8,269Å des fiches *JCPDS-ICDD*, cette différence pouvant être due à une température de synthèse trop faible par rapport à celle d'autres auteurs (850 °C) utilisant la même méthode (RAJEEVAN et al., 2009) (DOS-SANTOS et al., 2013) (RAJEEVAN et al., 2009-b).

### 2.3. Distribution cationique dans la spinelle $\text{Co}_2\text{MnO}_4$

La variation des paramètres de maille est liée à la variation de la taille des sites, donc à une altération des états d'oxydation du Co et/ou du Mn pouvant conduire à une modification de la composition (RAJEEVAN et al., 2009-b). La variation de la stœchiométrie peut être aussi liée au contenu d'oxygène, comme il a été démontré par thermogravimétrie (RÍOS et al., 2010) ; ainsi, une sur-stœchiométrie en oxygène fut observée dans  $\text{MnCo}_2\text{O}_{4+\delta}$  et  $\text{Co}_3\text{O}_{4+\delta}$  (LISBOA-FILHO et al., 2005), en même temps qu'un déficit cationique. La méthode de Poix (POIX et BULL, 1965) qui utilise les distances interatomiques pour la détermination de la taille des cations, a été utilisé pour proposer  $(\text{Co}^{2+}_{i-1}\text{Mn}^{2+}_i)[\text{Co}^{3+}_i\text{Mn}^{3+}_{2-i-y}\text{Mn}^{4+}_y]\text{O}_4$ , avec Co et Mn dans leurs formes divalentes,  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ , en position tétraédrique, tandis que  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  occuperaient les sites octaédriques (RÍOS et al., 2010). Les études par diffraction neutronique (DN) de Bordeneuve et coll. sur la solution solide  $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ , y compris  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , ont permis de situer les cations avec leurs différents états d'oxydation sur les deux sites structuraux. Ainsi, les cations  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  sont situés sur les positions tétraédriques tandis que les cations  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{\text{III}}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  occupent les positions octaédriques (BORDENEUVE, 2009).

### 2.4. Comportement magnétique de la spinelle $\text{Co}_2\text{MnO}_4$

Bien que les matériaux ont été synthétisés par différents méthodes, la plupart des études concordent sur le fait que  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  est ferrimagnétique, avec une température de transition ferromagnétique  $T_C$  aux alentours de 185 K (KUMAR et al., 2009) (RAJEEVAN et al., 2009-b). La magnétisation en mode ZFC est asymétrique pour des champs appliqués faibles (~50 Oe), mais elle devient symétrique à des champs plus élevés (JOY et DATE, 2000). La magnétisation en mode FC confirme le caractère ferromagnétique et laisse entrevoir une grande anisotropie magnétique (KUMAR et al., 2009) (RAJEEVAN et al., 2009-b). Les mesures  $M(H)$  confirment cette anisotropie, avec une aimantation liée à la résistance des domaines à s'orienter tant que le champ appliqué est inférieur au champ coercitif  $H_C$  (BUCHOW et BOER, 2003) (GETZLAFF, 2008). Cette résistance à la rotation serait due à un phénomène de frustration par compétition entre un comportement type verre-de-spin et le ferromagnétisme intrinsèque au système (JOY et DATE, 2000). D'autres auteurs avancent que le mouvement de rotation des domaines est le résultat, soit des effets de conduction électronique des cations  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  pour lesquels les électrons de valence se réarrangent à basse température (RAJEEVAN et al., 2009-b) (BORDENEUVE, 2009), soit la présence d'un

effet Jahn-Teller associé aux ions  $Mn^{3+}$  (JAROSH, 1987) (SALAMON, 2001) qui nécessite des distorsions du réseau cristallin pour s'aligner (JOY et DATE, 2000).

## 2.5. Substitution partielle du Co par le Bi : compositions $Bi_xCo_{2-x}MnO_4$

L'incorporation d'un cation non-magnétique est une alternative pour comprendre les comportements électriques, magnétiques et même magnétoélectriques de ces multiferroïques. Pour cela, Rajeevan et coll. ont synthétisé, *via* réaction à l'état solide, la spinelle  $Co_2MnO_4$  dopée Bi dans une gamme de concentration allant de  $x = 0.1$  à  $0.3$  Bi (RAJEEVAN et al., 2009). Ils ont montré que le Bi provoque une augmentation de la taille du réseau cristallin sans pour autant changer la structure (RAJEEVAN et al, 2009-b). Cependant, due à la grande différence des rayons ioniques entre l'ion  $Co^{3+}$  ( $0,65\text{\AA}$ ) et l'ion  $Bi^{3+}$  ( $1,17\text{\AA}$ ), une forte tendance à la création de phases ségréguées a été observée (DOS-SANTOS et al, 2013), conduisant à une limite de solubilité du Bi dans la structure (RAJEEVAN et al., 2009).

L'incorporation du Bi entraîne une modification de la microstructure avec tendance à l'agglomération des grains. On observe alors un changement de forme et de taille. Ainsi, les grains arrondis et de taille de  $1\ \mu\text{m}$  croissent vers une forme polygonale et une taille de  $8\ \mu\text{m}$  (RAJEEVAN et al., 2009) (DOS-SANTOS et al., 2013).

## 2.6. Propriétés magnétiques des compositions $Bi_xCo_{2-x}MnO_4$

La caractéristique générale de ces composés est leur comportement ferrimagnétique, forte irréversibilité des cycles ZFC/FC, valeurs importantes de champ coercitif et comportement de Curie-Weiss à haute température (RAJEEVAN et al., 2009). Une légère dépendance de la température critique  $T_C$  est observée avec  $x(\text{Bi})$ , passant de  $180\ \text{K}$  ( $x = 0$ ) à  $186\ \text{K}$  ( $x = 0.3$ ), tandis que le maximum de l'aimantation ZFC passe de  $T_{\text{max}} = 143\ \text{K}$  à  $147\ \text{K}$ , quand  $x$  varie de  $0$  à  $0.3$ . Les valeurs de  $M_{\text{FC}}$  (extrapolation de l'aimantation FC) augmentent, indiquant un renforcement des interactions ferromagnétiques de double-échange  $Mn^{3+}-Mn^{4+}$  même si le substituant, Bi, est un élément non-magnétique (RAJEEVAN et al., 2009). Le champ coercitif  $H_C$  diminue avec l'incorporation du Bi mais l'aimantation à champs élevés ( $\sim 5\ \text{T}$ ) n'atteint pas la saturation. Les températures de Curie-Weiss sont extrêmement négatives, de plusieurs centaines de degrés (RAJEEVAN et al., 2009).

Buchow et Boer ont discuté sur les phénomènes d'échange dans les spinelles  $AB_2O_4$  à travers les interactions intrasites A–O–A ( $J_{AA}$ ), B–O–B ( $J_{BB}$ ) ou intersites A–O–B ( $J_{AB}$ ). Les interactions  $J_{AA}$  sont négatives et favorisent l'apparition de l'antiferromagnétisme, tandis que



le double-échange  $J_{AB}$  favorise le ferromagnétisme, d'où le caractère ferrimagnétique global (BUCHOW et BOER, 2003). Dans les composés dopés au Bi, plusieurs types d'interaction sont possibles :  $J_{AB}$  ( $\text{Co}^{2+}\text{-O-Mn}^{4+}$ ,  $\text{Co}^{2+}\text{-O-Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}\text{-O-Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}\text{-O-Mn}^{4+}$ ),  $J_{AA}$  ( $\text{Co}^{2+}\text{-O-Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}\text{-O-Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}\text{-O-Mn}^{2+}$ ),  $J_{BB}$  ( $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Mn}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$ ). Un effet de frustration magnétique a été avancé, pour lequel le rapport  $f = |\theta_{CW}|/T_C$ , critère de frustration (SCHIFFER, 2002), diminue avec la teneur en Bi ( $\theta_{CW}$  de -494 K à  $x = 0$  et -370 K à  $x = 0,3$ ) (RAJEEVAN et al., 2009-b). Cette frustration devrait être à l'origine d'une augmentation de l'antiferromagnétisme; cependant, la substitution du Co par Bi, associée à la distorsion du réseau par effet Jahn-Teller du  $\text{Mn}^{3+}$  (JAROSCH, 1987) (SALAMON, 2001), provoque un phénomène de “*canting*” magnétique, avec une composante ferromagnétique en constante augmentation et un caractère ferrimagnétique plus accentué dans  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  (BUCHOW et BOER, 2003) (GUIMARÃES et OLIVEIRA, 1998).

## 2.7. Hybridation et ferroélectricité dans $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$

Les études menées par Rajeevan et coll. (RAJEEVAN et al., 2009-b) par spectroscopie NEXAFS (*Near Edge X Ray Absorption Fine Structure*), ont permis d'affirmer l'existence de la ferroélectricité grâce à un ordre de charges associé aux paires  $6s^2$  du cation  $\text{Bi}^{3+}$  (HILL, 2000) (KHOMSKII, 2006). Ces auteurs signalent un effet d'hybridation entre les orbitales de l'oxygène et celles du bismuth. Dans le composé de départ ( $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ ), la distribution cationique  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  est dans une proportion 1/1 ; cependant, la présence du Bi dans  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  fait diminuer la quantité d'ions  $\text{Co}^{2+}$  et redistribue les cations Mn sur les différents sites, en même temps qu'il favorise la fluctuation de valence du Mn ( $\text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$ ) (KUMAR et al., 2009). A partir de ces observations, les auteurs ont pu affirmer que parmi toutes les hybridations possibles, celles entre les orbitales  $6s$  de l'ion  $\text{Bi}^{3+}$  et  $2p$  des anions  $\text{O}^{2-}$ , sont les plus favorables, conduisant alors à la ferroélectricité de ces matériaux (RAJEEVAN et al., 2009).

## 2.8. $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$ : intérêt de notre étude

A partir de ces considérations, nous pouvons avancer l'idée que la distribution cationique ainsi que les fluctuations de valence des métaux de transition dans  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , ne sont pas encore bien établies puisque celles-ci dépendent de plusieurs facteurs, tels que les procédés de synthèse, la calcination, les effets thermiques, le déficit cationique, la présence d'impuretés, etc. Ainsi, il devient possible de contrôler l'équilibre des charges grâce au contrôle des fluctuations de valence du Co et du Mn et de l'occupation des sites A et B dans la

structure  $AB_2O_4$ , ceci ayant une incidence sur les propriétés physiques, chimiques, électrochimiques et mécaniques, en d'autres termes, sur les propriétés multiferroïques du matériau

# CAPÍTULO 2

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

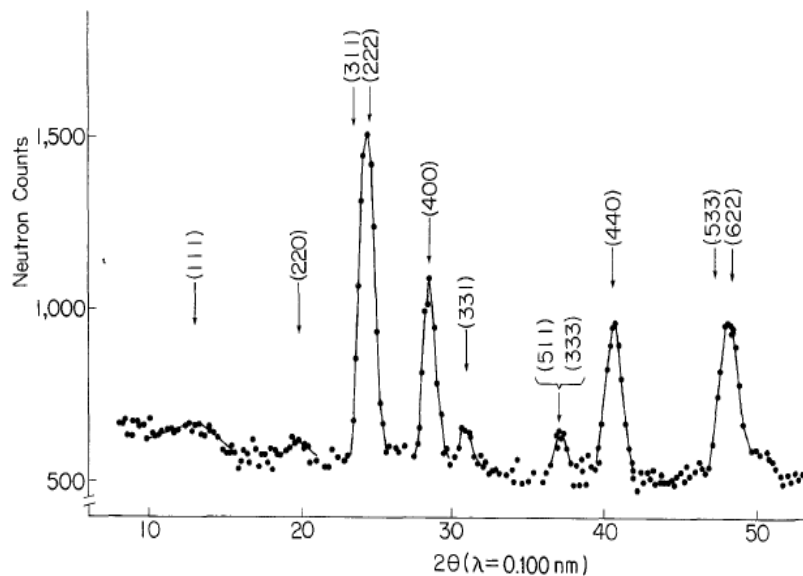
As propriedades estruturais, elétricas e magnéticas do composto  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , um espinélio inverso de simetria cúbica, vem sendo estudadas e muito já se conhece a respeito do seu comportamento multiferróico. A existência de duas sub-redes magnéticas devido à presença dos elementos Co e Mn, distribuídos nas posições tetraedrais e octaedrais da estrutura espinélio, são as responsáveis pelo caráter ferrimagnético deste composto, no qual as interações  $\text{Co}^{2+} - \text{Co}^{2+}$  resultam em antiferromagnetismo e as interações  $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$  resultam em ferromagnetismo (AHUJA et al., 2010) (DOS-SANTOS et al., 2013) (RÍOS et al., 2010). Assim, interações magnéticas de troca, supertroca, bem como aquelas de outra natureza podem estar presentes e podem ser favorecidas caso ocorram flutuações nas valências do Co e do Mn, principalmente do manganês que pode promover alterações no comportamento AFM a partir da disputa dos sítios tetraedrais entre os cátions  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ , ou ainda fortalecer o ferromagnetismo devido às interações entre  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$  (RAJEEVAN et al., 2009) (DOS-SANTOS et al., 2013). Conforme é relatado na literatura, a substituição de cátions (que alteram as propriedades elétricas e magnéticas) nas posições A ou B de espinélios  $(\text{A}_{1-i}\text{B}_i)[\text{A}_i\text{B}_{2-i}]\text{O}_4$  pode promover as flutuações de valências desejadas no  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  e assegurar tais propriedades para aplicações (DAGOTTO, BURGUY e MOREO, 2003) (FUKUMURA et al., 2009) (BORDENEUVE, 2009).

Uma revisão da bibliografia é feita neste capítulo para o composto  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  puro e com substituição parcial de bismuto, no sentido de comparar o que já se conhece a respeito das suas propriedades magnéticas, e do efeito que um cátion sem momentos de dipolos magnéticos pode ter sobre estas, com o estudo realizado neste trabalho de tese.

Yamamoto e colaboradores (YAMAMOTO, et al., 1983) sintetizaram o composto  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  via métodos úmidos (*wet method*). O pó resultante deste processo foi aquecido a baixas temperaturas (80°C) por um longo intervalo de tempo (20h), resultando no composto pretendido (amostra A), com uma relação 1:2 entre Mn e Co, respectivamente (YAMAMOTO, et al., 1983). O material obtido pelo método de síntese descrito acima foi calcinado em temperatura de 1000°C seguido de resfriamento brusco à temperatura ambiente, (amostra B). Além disso, uma terceira amostra (C), de mesma composição, porém sintetizada

via métodos cerâmicos, foi utilizada pelos autores para efeito de comparação dos resultados e estudo da influência do método de síntese e dos efeitos térmicos em cada material.

Os materiais foram caracterizados por difração de nêutrons (DN) e os resultados apresentados pelos autores (Figura 01) comprovaram a formação de  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ , com estrutura espinélio cúbica, porém com diferentes valores de parâmetro de rede, sendo: 8,189Å, 8,261Å e 8,280Å para as amostras A, B e C, respectivamente. Tais valores são um forte indício de que a distribuição dos cátions nas posições tetraédricas e octaédricas de  $\text{AB}_2\text{O}_4$  não serão as mesmas para todos os materiais, uma vez que os íons Co e Mn possuem raios iônicos diferentes dependendo do seu estado de oxidação (GUIMARÃES e OLIVEIRA, 1998).



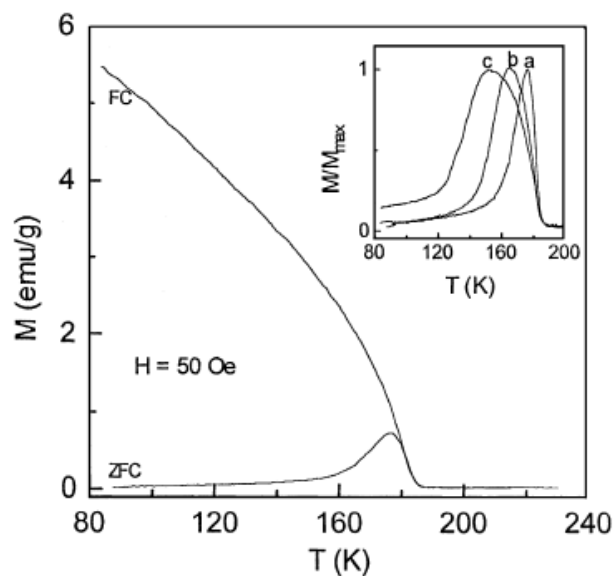
**Figura 01:** Perfil de difração de nêutrons do composto policristalino  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ , em temperatura ambiente, preparados via métodos úmidos em  $T = 80^\circ\text{C}$ . (YAMAMOTO et al., 1983).

De acordo com a relação  $(\text{A}_{1-i}\text{B}_i)[\text{A}_i\text{B}_{2-i}]\text{O}_4$  que define estruturas espinélios, muitas outras composições são possíveis, uma vez que o parâmetro de inversão  $i$  pode assumir quaisquer valores entre 0 e 1 (ANTONIO, 2006). Assim, a seguinte relação foi proposta pelos autores:  $(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)[\text{Mn}_x\text{Co}_{2-x}]\text{O}_4$ , sendo  $x$  o parâmetro de inversão da estrutura espinélio (BORDENEUVE, 2009). Para as três amostras aqui estudadas foram encontrados os valores  $x = 0,75$ ;  $0,89$  e  $1,0$ , para os quais os autores propuseram as composições:  $(\text{Mn}_{0,25}\text{Co}_{0,75})[\text{Mn}_{0,75}\text{Co}_{1,25}]\text{O}_4$ ,  $(\text{Mn}_{0,11}\text{Co}_{0,89})[\text{Mn}_{0,89}\text{Co}_{1,11}]\text{O}_4$  e  $(\text{Co})[\text{MnCo}]\text{O}_4$  (YAMAMOTO et al., 1983). Os três compostos foram submetidos à caracterização magnética (curvas  $\text{MxT}$  e os resultados apresentados se mostraram visivelmente diferentes, sobretudo

para a amostra A cujo valor foi de 150 K, muito menor que o valor conhecido para este composto) (RÍOS et al., 2010) (JOY e DATE, 2000). No entanto, para as amostras B e C os valores de  $T_C$  foram próximos, sendo 176 K e 180 K, respectivamente. Este também é um indício de que a distribuição dos cátions dentro da estrutura espinélio é modificada pelo processo de síntese e efeitos térmicos, pois as interações magnéticas, devido aos cátions Co e Mn, de todas as amostras foram afetadas (LISBOA-FILHO et al., 2003).

Joy e Date (JOY e DATE, 2000) obtiveram o composto  $MnCo_2O_4$  por um método cerâmico padrão a partir da mistura estequiométrica de  $MnCO_3$  e  $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ . Neste processo, os precursores foram aquecidos de  $900^\circ C$  e  $1000^\circ C$  (24h) e resfriados até temperatura ambiente, em atmosfera de ar e com moagens intermediárias. A calcinação do composto se deu nas mesmas condições acima citadas, porém com  $T = 1200^\circ C$  (24h).

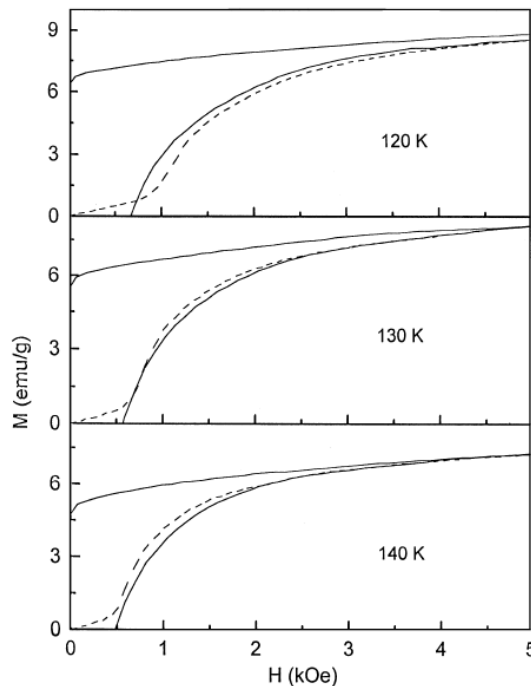
O comportamento magnético de  $MnCo_2O_4$  foi investigado a partir de curvas  $M \times T$ , nos modos *ZFC* e *FC*, sob campos aplicados de 50 Oe, 200 Oe e 500 Oe e curvas de histerese  $M \times H$ , nas temperaturas de 83 K, 120 K, 130 K e 140 K.  $MnCo_2O_4$  apresentou um comportamento ferrimagnético exibindo curvas *FC* e *ZFC* irreversíveis abaixo de  $T_C$ , com uma transição AFM bem acentuada na *ZFC* (KUMAR et al., 2009) (RAJEEVAN et al., 2009-b), conforme ilustra a Figura 02. A temperatura de transição ferromagnética  $T_C$  foi calculada a partir da curva *FC*, tendo sido encontrado  $T_C = 183$  K.



**Figura 02:** Magnetização dependente da temperatura, curvas zero – field cooled (*ZFC*) e field cooled (*FC*), para a amostra  $MnCo_2O_4$ ,  $H = 50$  Oe. Insert: curva  $M_{ZFC}$  normalizada medida à 50 Oe (a), 200 Oe (b) e 500 Oe (c) (JOY e DATE, 2000).

Conforme descreveram os autores, a forma da curva *ZFC* na transição AFM foi influenciada pelo aumento na magnitude do campo magnético aplicado, apresentando-se assimétrica sob 50 Oe, porém mudando sua forma conforme o valor de *H* foi elevado para 200 Oe e em seguida 500 Oe. Neste último, a forma da curva na transição AFM apresentou-se simétrica, porém com um valor de máximo menor que aqueles encontrados inicialmente, de 177 K (50 Oe) para 153 K (500 Oe). No caso da curva *FC*, esta decresceu continuamente conforme *T* aumentou indicando uma grande anisotropia magnética do material.

As curvas *M*×*H* ilustradas na Figura 03 exibiram um comportamento anisotrópico para  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ , mostrando que, a baixos campos (valores inferiores ao do campo coercivo  $H_C$ ) a magnetização do material ocorreu muito lentamente. Este comportamento evidenciou uma resistência dos domínios em se alinharem com o campo aplicado, tendo sido necessários valores de **H** maiores que  $H_C$  (BUCHOW e BOER, 2003) (GETZLAFF, 2008). Porém, este efeito é dependente da temperatura, visto que o fato citado acima só foi verificado para  $T = 83 \text{ K}$  e  $120 \text{ K}$ , não ocorrendo nos casos de  $T = 130 \text{ K}$  e  $140 \text{ K}$ .



**Figura 03:** Magnetização inicial (linhas pontilhadas) e as partes positivas das curvas de histereses (linhas sólidas) de  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ , medidas a 120, 130 e 140 K (JOY e DATE, 2000).

Conforme discutido pelos autores, esta resistência dos domínios magnéticos ocorreu devido a efeitos de frustração causando uma competição dos momentos do tipo *spin - glass*, além do comportamento ferromagnético já conhecido para este composto (BUCHOW e BOER, 2003) (JOY e DATE, 2000). Os valores de  $H_C$  também se mostraram dependentes da

temperatura, pois a forma da curva de histerese se modificou, ficando mais estreita conforme T foi elevada nos valores já descritos. A resistência dos domínios em se alinharem com o campo aplicado foi explicada com base nos efeitos de condução eletrônica dos cátions  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$ , cujos elétrons de valência se rearranjam a baixas temperaturas (RAJEEVAN et al., 2009-b) (BORDENEUVE, 2009). Outro fator determinante no movimento dos domínios são distorções na estrutura, neste caso, pelo efeito Jahn-Teller devido à presença dos íons  $Mn^{3+}$  (JAROSH, 1987) (SALAMON, 2001), além da possível presença de domínios que necessitam de distorções da rede cristalina para se alinharem com o campo (JOY e DATE, 2000).

Ríos e colaboradores (RÍOS et al., 2010) obtiveram  $MnCo_2O_4$  a partir do sistema  $Mn_xCo_{3-x}O_4$  ( $x = 2$ ), pelo método de decomposição térmica dos nitratos  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  e  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ , de alta pureza. Após refinamento via Método de Rietveld, o parâmetro de rede do material foi encontrado ( $a = 8,089 \text{ \AA}$ ). Comparações entre o valor de “a” obtido experimentalmente e a partir de um perfil depositado em banco de dados (23 - 1237 *ASTM*),  $a = 8,269 \text{ \AA}$  (*International Center of Diffraction Data - JCPDS-ICDD*), mostraram uma discrepância que, segundo os autores, se deveu ao método de síntese e à temperatura de calcinação utilizadas ( $720^\circ\text{C}$ ), quando a temperatura citada para a formação desta fase é de  $\sim 850^\circ\text{C}$  (RAJEEVAN et al., 2009) (DOS-SANTOS et al., 2013) (RAJEEVAN et al., 2009-b).

No que diz respeito à distribuição catiônica, a redução do parâmetro de rede implicou em um espaço menor para comportar os cátions, o que pode eventualmente, alterar os estados de oxidação de Co e Mn, bem como provocar a variação da estequiometria do composto (RAJEEVAN et al., 2009-b), como mostra a Tabela I. Neste trabalho, os autores sintetizaram dois compostos do sistema  $Mn_xCo_{3-x}O_4$ :  $MnCo_2O_4$  e  $Co_3O_4$ .

**Tabela I:** Raios iônicos efetivos, números de coordenação e estados de spin de  $MnCo_2O_4$  (RÍOS et al., 2010).

Ion	Coordination	Spin State	Ionic Radius / nm	Ion	Coordination	Spin State	Ionic Radius / nm
$Co^{2+}$	IV	hs	0.058	$Mn^{2+}$	IV	hs	0.066
	VI	ls	0.065		VI	ls	0.067
		hs	0.0745			hs	0.083
$Co^{3+}$	VI	ls	0.0545	$Mn^{3+}$	VI	ls	0.058
		hs	0.061			hs	0.0645
					$Mn^{4+}$	IV	

Os autores relataram uma perda da cristalinidade para  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  em relação à  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , mostrando que o tamanho de cristalito foi reduzido de 45 nm para 13 nm (Tabela II), fato que foi associado à baixa temperatura de calcinação a qual pode não ter sido suficiente para formar o composto  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  cristalino. Com a substituição de Co por Mn, o parâmetro de rede aumentou, como era esperado, pois o raio iônico do Mn (0,78Å) é maior que o do Co (0,65Å), ainda que se devam considerar variações dos raios iônicos conforme o estado de oxidação assumidos pelos cátions Co e Mn.

**Tabela II:** Parâmetros estruturais e do refinamento de Rietveld para  $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  ( $x = 0$  e 1) (RÍOS et al., 2010).

Compound	Lattice parameter $a_0 \pm 0.0003$ / nm	$R_{\text{Bragg}}$	GOF	Average crystallite size / nm
$\text{Co}_3\text{O}_4$	0.8078 <sub>8</sub>	2.056	1.143	45
$\text{MnCo}_2\text{O}_4$	0.8089 <sub>4</sub>	2.161	1.241	13

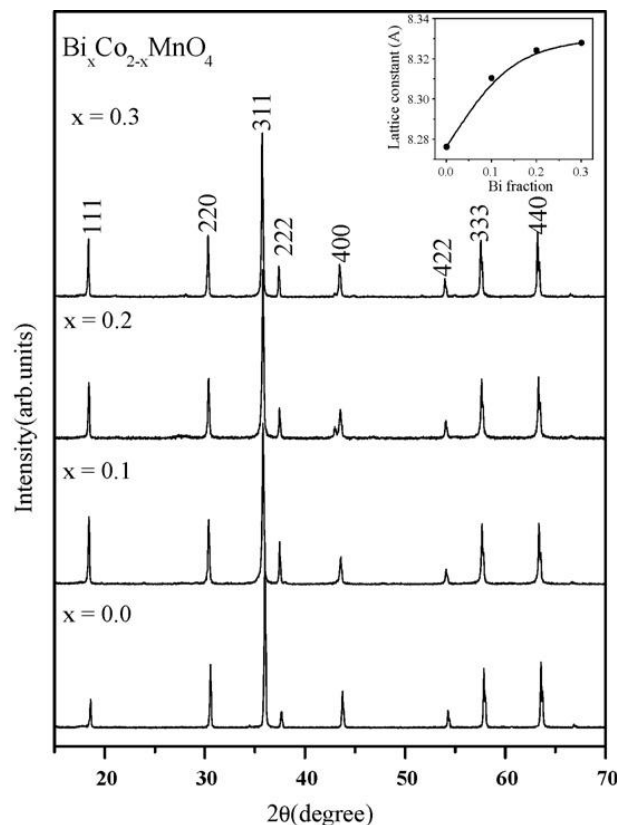
As análises termogravimétricas (ATG) de ambos os compostos exibiram curvas similares, mostrando que a decomposição termal para ambos os compostos sofreram processos semelhantes (RÍOS et al., 2010). Os autores relataram um excesso de oxigênio nas estequiometrias dos materiais, levando às composições  $\text{MnCo}_2\text{O}_{4+\delta}$  e  $\text{Co}_3\text{O}_{4+\delta}$  (LISBOA-FILHO et al., 2005). Uma deficiência de cátions também foi evidenciada para estes compostos.

Um dos maiores desafios associados aos compostos contendo Co e Mn consiste na determinação dos seus estados de oxidação, uma vez que a flutuação das valências pode facilmente ocorrer. Aqui, os autores se reportaram ao método de distâncias características, desenvolvido por Poix (POIX e BULL, 1965) (RÍOS et al., 2010). De acordo com este método, a distribuição catiônica mais provável para  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  ocorre da seguinte forma:  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  nas posições tetraedrais e  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$  nas posições octaedrais, resultando em  $(\text{Co}^{2+}_{i-1}\text{Mn}^{2+}_i)[\text{Co}^{3+}_i\text{Mn}^{3+}_{2-i-y}\text{Mn}^{4+}_y]\text{O}_4$  (RÍOS et al., 2010).

Rajeevan e colaboradores (RAJEEVAN et al., 2009) obtiveram o composto  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , puro e com substituição de Co por Bi, usando a técnica de reação do estado sólido (RES), a partir dos precursores óxidos  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{MnO}_2$ . Os materiais foram submetidos às temperaturas de 820°C e 1000°C (24h), com moagens intermediárias. Os autores afirmaram que a substituição de Bi, nos teores de 0,1; 0,2 e 0,3 não modificaram a estrutura espinélio de  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , porém a facilidade com que óxidos ricos em Bi se formam foi citada, sendo mais



provável sua ocorrência conforme o percentual de Bi é elevado, causando variação da estequiometria das composições (DOS-SANTOS et al., 2013). Os autores verificaram para todas as amostras contendo Bi em relação ao composto puro  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , um aumento do parâmetro de rede devido à inserção do Bi (RAJEEVAN et al., 2009-b). Tal fato ocorreu devido às diferenças entre os raios iônicos apresentadas por Co ( $0,65\text{\AA}$ ) e Bi ( $1,17\text{\AA}$ ), causando variações de  $8,311\text{\AA}$  ( $x = 0,1$ ),  $8,324\text{\AA}$  ( $x = 0,2$ ) e  $8,328\text{\AA}$  ( $x = 0,3$ ), em relação a  $8,273\text{\AA}$  ( $x = 0,0$ ). Neste trabalho também foi verificado um limite de substituição de Co por Bi, acima do qual esta não mais ocorrerá. Este fato também explicou a formação de BiO nos compostos  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  (DOS-SANTOS et al., 2013). Conforme foi mostrado graficamente a partir da relação parâmetro de rede “a” versus conteúdo de Bi, na Figura 04, o valor  $x = 0,3$  está muito próximo do limite de solubilidade, pois uma parte do Bi não entrou na rede espinélio em  $\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_{1,7}\text{MnO}_4$ , alterando sua estequiometria (DOS-SANTOS et al., 2013).

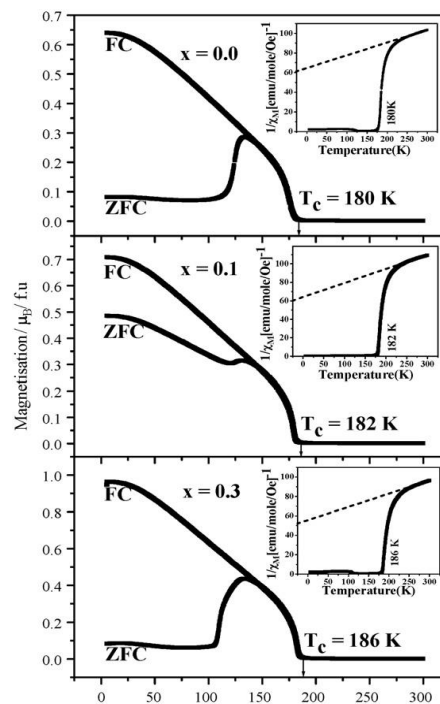


**Figura 04:** Perfil de DRX para as amostras  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0,0; 0,1; 0,2$  e  $0,3$ ), medidas em  $T = 300\text{ K}$ . O *insert* mostra a variação de “a” em função de  $x$  (RAJEEVAN et al., 2009).

Imagens de MEV das amostras atestaram para um aumento dos grãos dependente do conteúdo de Bi, exibindo uma morfologia mais homogênea, com a forma dos grãos mais arredondadas para  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  e grãos mais aglomerados e com formas poligonais para as

amostras  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0,1; 0,2$  e  $0,3$ ). Este efeito ocorreu devido ao Bi que promoveu o aumento nos grãos de  $1 \sim 8 \mu\text{m}$  (RAJEEVAN et al., 2009) (DOS-SANTOS et al., 2013). A estequiometria das amostras se mostrou coerente para  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0,0; 0,1$  e  $0,2$ ), sendo  $\text{Co}_{2,0}\text{Mn}_{1,0}\text{O}_4$ ,  $\text{Bi}_{0,09}\text{Co}_{1,9}\text{Mn}_{1,0}\text{O}_4$  e  $\text{Bi}_{0,18}\text{Co}_{1,8}\text{Mn}_{1,0}\text{O}_4$ , no entanto, no caso  $x = 0,3$  uma deficiência no percentual de Bi foi verificada, sendo  $\text{Bi}_{0,26}\text{Co}_{1,7}\text{Mn}_{1,0}\text{O}_4$ . Este fato foi explicado baseado no limite de solubilidade de Bi e na diferença entre os raios iônicos (RAJEEVAN et al., 2009) (DOS-SANTOS et al., 2013).

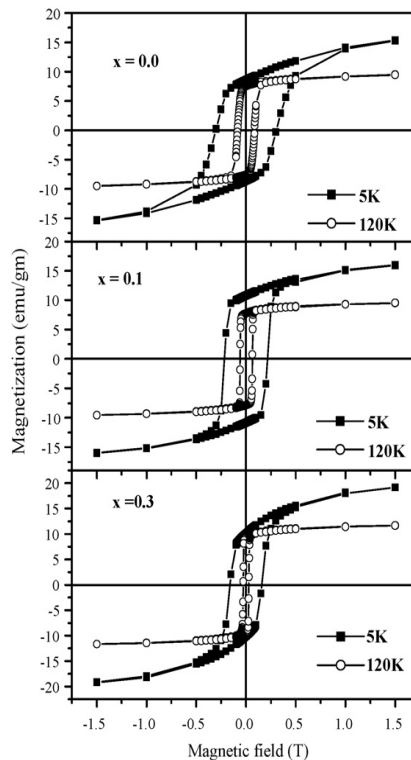
A caracterização magnética se deu a partir de curvas  $M \times T$ , nos modos *ZFC* e *FC* e sob campo de 0,1 Tesla, gráficos  $1/\chi$  versus T a altos campos (10 kOe) e curvas de histereses  $M \times H$ , em  $T = 5 \text{ K}$  e  $120 \text{ K}$ . Conforme mostra a Figura 05, os compostos exibiram uma transição ferrimagnética com todas as amostras obedecendo à lei de *Curie - Weiss* e irreversibilidade entre as curvas *FC* e *ZFC*. A temperatura  $T_C$  mostrou uma dependência com o conteúdo de Bi, aumentando de 180 K para 186 K ( $x = 0,0 - 0,3$ ). A forma da curva *ZFC* na transição AFM variou bastante, apresentando valores de máximo entre  $\sim 143 - 147 \text{ K}$ . Os valores de  $M_{FC}$  (extrapolação da curva *FC* para  $T=0$ ) nas curvas *FC* também aumentaram. Ainda que o Bi não apresente momentos magnéticos ativos, as interações  $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$  responsáveis pelo caráter FM de  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  foram influenciadas e substituições de  $\text{Co}^{3+}$  por  $\text{Mn}^{3+}$  ocorreram causando o aumento  $M_{FC}$  (RAJEEVAN et al., 2009).



**Figura 05:** Dados de magnetização *ZFC* e *FC*, em função da temperatura, para  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0,0; 0,1; 0,2$  e  $0,3$ ). O *insert* mostra as curvas de susceptibilidade magnética em função de T (RAJEEVAN et al., 2009).

As curvas  $1/\chi$  versus T confirmaram o caráter ferrimagnético das amostras apresentando duas contribuições: interações AFM, com valores de  $\theta_{CW}$  extremamente negativos e uma queda brusca cuja extrapolação da curva resultou nos valores de  $T_C$ .

Ciclos de histereses  $M \times H$  (mostrados na Figura 06) confirmaram a influência do Bi no comportamento magnético dos materiais. Os valores de  $H_C$  sofreram uma redução dependente do aumento do percentual de Bi e os valores de  $M_S$  (magnetização a altos campos, ~1,5 Tesla) confirmaram esta dependência. Conforme se verificou, os valores de  $M_S$  não atingiram um valor limite, indicando que os momentos magnéticos necessitavam de magnitudes maiores de campo aplicado para se alinharem, ou a existência de outras interações magnéticas, como por exemplo, interações antiferromagnéticas entre sub-redes ferromagnéticas.



**Figura 06:** Curvas de histereses magnéticas de  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0,0; 0,1; 0,2$  e  $0,3$ ), em  $T = 5$  k e  $120$  K. (RAJEEVAN et al., 2009).

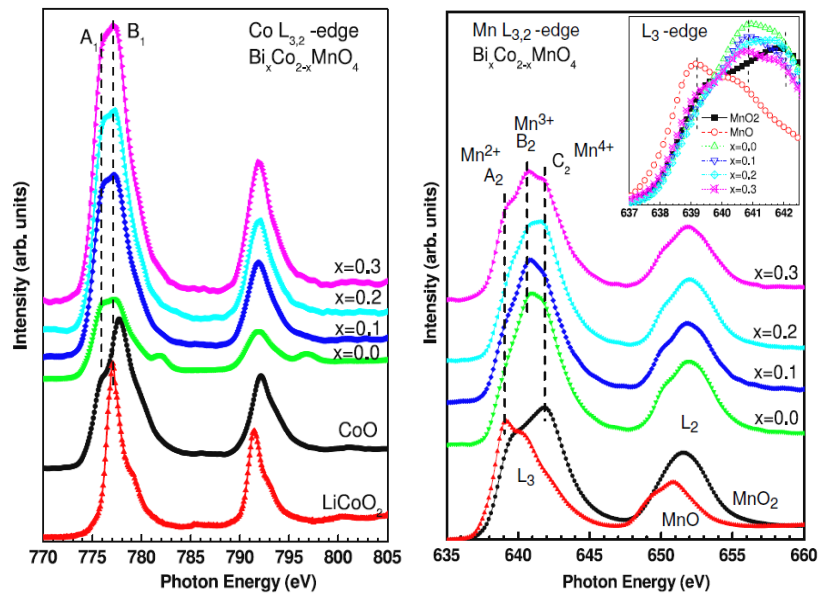
A presença de Bi influenciou fortemente as interações de super troca entre os íons  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  e  $\text{O}^{2-}$ , uma vez que os cátions foram rearranjados nos sítios A e B de  $\text{AB}_2\text{O}_4$  (AHUJA et al., 2010) (RAJEEVAN et al., 2009-b). O raio iônico de Bi causou distorções dos octaedros promovendo frustração magnética nos íons posicionados nos sítios A de  $\text{AB}_2\text{O}_4$ . Porém, embora não tenha sido mencionado pelos autores, a magnitude da frustração

magnética deve satisfazer a relação  $f > 10$  em  $f = |\theta_{CW}| / T_C$  (SCHIFFER, 2002). Além das distorções causadas pela presença de Bi em  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$ , distorções causadas pela substituição de Mn em  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ) também devem ser consideradas em  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , o efeito Jahn-Teller devido à presença dos cátions  $\text{Mn}^{3+}$  que também causam distorções dos octaedros (JAROSCH, 1987) (SALAMON, 2001).

Rajeevan e colaboradores (RAJEEVAN et al., 2009-b) submeteram os materiais sintetizados no trabalho citado acima (RAJEEVAN et al., 2009) à caracterização por NEXAFS (*Near Edge X Ray Absorption Fine Structure*). Os espectros Raman foram coletados nos modos TEY (*total electron yield*) e TFY (*total fluorescence yield*), à temperatura ambiente. As propriedades eletrônicas e magnéticas dos compostos foram estudadas. Os cátions  $\text{Bi}^{3+}$ , com pares  $6s^2$ , são responsáveis por um ordenamento de cargas não-centrosimétricas devido ao efeito de polarização causado por estes. Este fato introduz ferroeletricidade nos compostos aqui estudados e modifica os momentos magnéticos (HILL, 2000) (KHOMSKII, 2006).

Um efeito de hibridização dos orbitais, do tipo 3d - O - sp com Bi 6sp ocorre principalmente devido à redistribuição catiônica que a presença de Bi causa e também devido às distorções dos octaedros causadas pela diferença de raios iônicos (RAJEEVAN et al., 2009-b). Conforme se verifica na Figura 07, a partir do espectro observado para Co  $L_{3/2}$ , interações spin-órbita dividem o espectro em dois multipletos ( $2p_{3/2}$  e  $2p_{1/2}$ ). Cada uma destas duas regiões são divididas em orbitais  $t_{2g}$  e  $e_g$  devido ao efeito do campo cristalino dos íons vizinhos (GUIMARÃES e OLIVEIRA, 1998) (BUSCHOW e BOER, 2003). Os cátions  $\text{Co}^{3+}$ , nos sítios octaedrais, possuem uma maior energia de divisão do campo cristalino em relação aos  $\text{Co}^{2+}$  nos sítios tetraedrais devido ao fato de que os elétrons de valência estão posicionados nos orbitais ( $t_{2g}^6 e_g^0$ ). No caso de  $\text{Co}^{2+}$ , a energia mais baixa de divisão do campo cristalino resultou em uma configuração de alto spin de  $\text{Co}^{2+}$  ( $e_g^4 t_{2g}^3$ ) (CHEN, WU e SELLONI, 2011). O gráfico do espectro de  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  ilustra um pico correspondente à distribuição dos cátions  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  na proporção 1:1, indicando que a distribuição de ambos é a mesma. Porém com o aumento do percentual de Bi, os  $\text{Co}^{2+}$  são reduzidos redistribuindo os Mn nos sítios A e B de  $\text{AB}_2\text{O}_4$ . No caso do espectro Mn  $L_{3/2}$ , as interações spin-órbita dividiram o espectro em dois multipletos ( $2p_{3/2}$  e  $2p_{1/2}$ ), porém, devido à presença do Mn com os estados de oxidação ( $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ), as interações do campo cristalino são mais complexas.

Nos compostos  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0,0 \leq x \leq 0,3$ ), os íons  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$  estão presentes (KUMAR et al., 2009). No espectro do composto  $x = 0,0$  a presença de  $\text{Mn}^{3+}$  é bem marcada, porém, com a substituição do Bi os picos referentes aos íons  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$  aumentaram, mostrando que os íons  $\text{Mn}^{3+}$  estão sendo convertidos nestes dois estados de valência. Conforme relataram os autores, os íons  $\text{Mn}^{2+}$  ocuparam as posições A, o que reforça a afirmativa de que os íons  $\text{Co}^{2+}$  são reduzidos nestas posições, e no caso de  $\text{Mn}^{4+}$  este ocupou os sítios B, aumentando as interações ferromagnéticas devido às interações  $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$ . No espectro O K as características das ligações de hibridizações de todos os cátions presentes no composto  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0,0 \leq x \leq 0,3$ ), sobretudo aquelas do tipo  $6s \text{ O } 2p$ , foram evidenciadas. Neste, picos correspondentes aos elétrons  $6s^2$  referentes aos íons  $\text{Bi}^{3+}$  produziram uma distorção local e efeitos de hibridização entre o íon  $\text{Bi}^{3+}$  e os ânions O de orbitais  $2p$ , resultando em ferroeletricidade nos compostos  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  (RAJEEVAN et al., 2009). Picos referentes aos cátions  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  apareceram no espectro O K e as variações nas intensidades destes picos mostraram que a presença do cátion  $\text{Bi}^{3+}$  ocasionou uma flutuação nas valências do Mn provocando a disputa pelos sítios tetraedrais entre  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  e entre  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$  pelos sítios octaedrais.



**Figura 07:** Espectros de Co  $L_{3/2}$ , com os espectros CoO e  $\text{LiCoO}_2$ , e de Mn  $L_{3/2}$ , com os espectros de MnO e  $\text{MnO}_2$  para  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0,0; 0,1; 0,2$  e  $0,3$ ) (RAJEEVAN et al., 2009-b).

No que diz respeito às interações de ordem magnética, três delas são possíveis com o envolvimento dos ânions  $\text{O}^{2-}$ : interações intersítios A – O – A ( $J_{AA}$ ), B – O – B ( $J_{BB}$ ) ou interações intrasítios de supertroca A – O – B ( $J_{AB}$ ). No caso do composto  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , as energias das interações  $J_{AA}$  são negativas favorecendo antiferromagnetismo e interações de

supertroca positivas favorecendo ferromagnetismo (BUCHOW e BOER, 2003). No entanto, com a substituição de Bi, algumas interações de supertroca do tipo  $J_{AB}$  ( $\text{Co}^{2+} - \text{O} - \text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Co}^{2+} - \text{O} - \text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+} - \text{O} - \text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+} - \text{O} - \text{Mn}^{4+}$ ),  $J_{AA}$  ( $\text{Co}^{2+} - \text{O} - \text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+} - \text{O} - \text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+} - \text{O} - \text{Mn}^{2+}$ ),  $J_{BB}$  ( $\text{Mn}^{3+} - \text{O} - \text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+} - \text{O} - \text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{3+} - \text{O} - \text{Mn}^{4+}$ ) ocorreram.

Um efeito de frustração magnética foi verificado a partir das interações AFM, a qual pode ser obtida a partir da relação  $f = |\theta_{\text{CW}}| / T_{\text{C}}$ . Este é diretamente proporcional ao conteúdo de Bi, uma vez que os valores de  $\theta_{\text{CW}}$  diminuem de - 494 K ( $x = 0,0$ ) para - 370 K ( $x = 0,3$ ) (RAJEEVAN et al., 2009-b). Este fato causou um aumento na magnitude das interações ferrimagnéticas, pois o efeito de frustração magnética promoveu um aumento do antiferromagnetismo presente nestes compostos. Portanto, a substituição de Co por Bi em  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  realçou as propriedades magnéticas deste composto devido a uma flutuação nas valências do Co e Mn promovendo um complexo ordenamento magnético no qual frustração e efeito de “*canting*” dos spins em interações magnéticas AFM promoveram o aumento das interações FM, realçando o comportamento ferrimagnético de  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  (BUCHOW e BOER, 2003) (GUIMARÃES e OLIVEIRA, 1998).

Bordeneuve e colaboradores (BORDENEUVE, 2009) sintetizaram vários compostos do sistema  $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ , incluindo  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ . Todos os compostos foram caracterizados por Difração de nêutrons (DN). A técnica de DN é bastante importante na caracterização magnética de materiais. A partir do refinamento estrutural (método de Rietveld) os autores confirmaram que os cátions Co em  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , são preferencialmente substituídos nas posições tetraedrais quando  $x < 1$  em  $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  e quando  $x \geq 1$  as substituições se tornam preferenciais para os sítios octaedrais da estrutura espinélio do óxido de Co. A partir dos resultados de DN, as distâncias entre os cátions e o oxigênio [M – O] puderam ser determinadas, o que permitiu a identificação de todos os cátions distribuídos na estrutura. Conforme relataram os autores, dependendo do percentual de Mn na estrutura  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , tanto os cátions  $\text{Mn}^{2+}$  quanto os  $\text{Co}^{2+}$  encontravam-se nas posições tetraédricas, enquanto  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ , e  $\text{Mn}^{4+}$  foram encontrados nas posições octaédricas. No caso de  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , os estados de oxidação podem variar por diversos fatores. Neste trabalho, os autores sintetizaram as amostras via uma técnica de sinterização simples e via sinterização por plasma, tendo sido  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  sintetizado a partir do método de plasma. Baseando-se nos resultados dos refinamentos, algumas distribuições de cátions foram propostas para os compostos aqui estudados, incluindo  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , para o qual apenas os cátions  $\text{Co}^{2+}$  ocupam as posições tetraedrais e  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{\text{III}}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ , e  $\text{Mn}^{4+}$  ocupam as posições octaedrais da estrutura espinélio cúbica.

Considerando tudo o que foi descrito, a distribuição catiônica do espinélio inverso  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  ainda não é bem estabelecida, tornando possível que as valências de Co e principalmente aquelas do Mn flutuem facilmente em dependência a muitos fatores, tais como processos de síntese, efeitos térmicos, deficiência de cátions, impurezas, etc. Assim, muitas composições com diferentes balanços de cargas são aceitas para  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , com Co e Mn ocupando os sítios A e B de  $\text{AB}_2\text{O}_4$  e alterando as propriedades físicas, químicas, eletroquímicas e até mecânicas deste composto.





# CHAPITRE 3

---

## 3. FONDEMENTS THEORIQUES

*Ce chapitre présente les aspects théoriques les plus importants pour la bonne compréhension des propriétés magnétiques et structurales des composés multiferroïques à structure spinelle  $AB_2O_4$  contenant les éléments Co, Mn et Bi. Nous nous limiterons ici, dans cette version en français, à énumérer les principales théories à la base des études développées au cours de notre travail, sans rentrer dans aucun détail. Le manuscrit, dans sa version originale, signale les principales références et donne des exemples illustratifs qui permettent de bien suivre la présentation de notre recherche.*

# CAPÍTULO 3

---

## 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

*Neste capítulo é apresentada uma discussão sobre os aspectos teóricos importantes para a compreensão das propriedades magnéticas de compostos multiferróicos de estrutura espinélio  $AB_2O_4$ , contendo os elementos Co, Mn e Bi.*

### 3. FONDEMENTS THEORIQUES

#### 3.1. Effet magnétoélectrique

Les matériaux multiferroïques font partie d'une classe plus vaste de matériaux. Ainsi, les matériaux ferroïques présentent un ordre spontané de leur polarisation électrique (ferro- ou antiferro-électrique), magnétique (ferro- ou antiferro-magnétique) ou une déformation élastique (CHUPIS, 2010) (SPALDIN, FIEBIG, 2005). Les systèmes multiferroïques présentent simultanément, au moins deux de ces propriétés (SPALDIN, CHEONG, RAMESH, 2010) (EERENSTEIN, MATHUR, SCOTT, 2006). Les matériaux multiferroïques peuvent ainsi présenter un effet de couplage magnétoélectrique, où l'application d'un champ magnétique est à l'origine d'une polarisation électrique et inversement, un champ électrique fera varier la polarisation magnétique (SPALDIN, FIEBIG, 2005) (HILL, 2000). Peu de matériaux sont connus comme multiferroïques, ceci est dû à leur nature contradictoire : pour qu'un matériau soit magnétique il est nécessaire qu'il soit conducteur, tandis que pour une polarisation électrique, le matériau doit être isolant. (SPALDIN, CHEONG, RAMESH, 2010) (HILL, 2000). La localisation cationique est également contradictoire : non-centrosymétrique dans les ferroélectriques, symétriques dans les matériaux magnétiques (SPALDIN, FIEBIG, 2005) (SPALDIN, CHEONG, RAMESH, 2010).

#### 3.2. Multiférrroïques de type I et II

Les matériaux multiferroïques sont répertoriés en deux groupes. Les matériaux de « type I » possèdent une bonne polarisation spontanée mais un couplage faible entre les propriétés magnétiques et électriques. Dans les matériaux de « type II » la ferroélectricité apparaît en même temps que les propriétés magnétiques. Parmi les matériaux les plus étudiés figurent les pérovskites  $ABO_3$ ,  $BiFeO_3$  étant le prototype (KUMAR, PALKAR, 2000) (VETTER FERRI et al., 2008) (YONGMING et al., 2010). Dans  $BiFeO_3$ , le cation A ( $Bi^{3+}$ ) possède un rayon ionique plus important que le cation B ( $Fe^{3+}$ ).  $Bi^{3+}$  est alors délocalisé de la position centrosymétrique et les paires  $6s^2$  induisent une polarisation spontanée. Quant à l'ion  $Fe^{3+}$ , ses électrons non-appariés des orbitales  $3d^5$  favorisent l'existence des propriétés magnétiques.

### 3.3. Théorie du magnétisme

3.3.1 Les propriétés magnétiques de la matière sont signalées, avec définition des principales composantes: moment angulaire orbital, dipôles magnétiques et de spin, configuration électronique, etc. Les vecteurs magnétiques sont présentés: induction, aimantation, moment, champ magnétique, ainsi que les équations les reliant. La susceptibilité  $\chi$  est également définie. La mécanique quantique est référencée pour définir les nombres  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  et  $m_s$ , donnant accès aux quantités communément utilisées: les vecteurs  $\mathbf{S}$ ,  $\mathbf{L}$ ,  $\mathbf{J}$ ,  $\boldsymbol{\mu}_L$ ,  $\boldsymbol{\mu}_S$  et  $\boldsymbol{\mu}_{\text{tot}}$ . L'hamiltonien qui relie ces entités est présenté sous sa forme vectorielle. Quelques textes de référence: (BUSCHOW et BOER, 2003), (EISBERG, RESNICK, WALKER, 1996), (GUIMARÃES et OLIVEIRA, 1998).

3.3.2. et 3.3.3. Le diamagnétisme et le paramagnétisme, conséquence directe de l'hamiltonien précédent, sont définis, avec illustrations à l'appui. La loi de Curie est présentée, avec la définition du moment effectif  $\boldsymbol{\mu}_{\text{eff}}$  ( $\boldsymbol{\mu}_B$ ), très utilisé au cours de ce travail (GETZLAFF, 2008), (HALLIDAY, RESNICK, WALKER, 1996), (BUSCHOW, BOER, 2003), (GUIMARÃES, OLIVEIRA, 1998).

3.3.4. Le magnétisme collectif, avec ses variantes ferro-(FM), antiferro-(AFM) et ferri-magnétiques est présenté, ainsi que la terminologie classique : températures d'ordre FM ( $T_C$ ) et AFM ( $T_N$ ). La loi de Curie modifiée par la température de Curie-Weiss  $\theta_{CW}$  permet d'entrevoir les possibles interactions, sans pour autant avoir un ordre à longue distance ( $\theta_{CW} > 0$ , interactions ferro ;  $\theta_{CW} < 0$ , interactions antiferro). Les systèmes ferrimagnétiques, comme les spinelles objets de notre travail, possèdent généralement deux sous-réseaux des moments orientés en sens inverse mais d'intensité non-égale, ou bien, un des sous-réseaux peut être légèrement désorienté (« *canted* ») et posséder à la fois des composantes ferro- et antiferromagnétiques (GETZLAFF, 2008), (BUSCHOW, BOER, 2003), (GUIMARÃES, OLIVEIRA, 1998).

### 3.4. Interactions magnétiques

Les principaux mécanismes d'interaction sont évoqués dans ce paragraphe consacré aux interactions. Référence est faite aux théories de champ moléculaire, champ cristallin, interactions dipolaires, échange direct, double-échange et super-échange, toutes d'une grande importance pour la compréhension des phénomènes impliquant les différents cations (Co et Mn, avec leurs divers degrés d'oxydation) présents dans nos matériaux.

La théorie du champ moléculaire lié à la présence d'un champ magnétique interne créé par l'alignement des moments magnétiques à l'intérieur du réseau cristallin, permet d'accéder aux valeurs des interactions d'échange. A partir de la constante de Curie et de la température  $\Theta_{CW}$ , les constantes d'échange peuvent être déduites (BUSCHOW et BOER, 2003) (HILL, 2000).

La théorie du champ cristallin fait appel aux niveaux énergétiques de l'atome et à leur levée de dégénérescence par le champ électrostatique (GUIMARÃES, OLIVEIRA, 1998). Plusieurs facteurs entrent en jeu : symétrie, nombre d'électrons, degré d'oxydation et nature et orientation des ligands.

Les principaux mécanismes d'échange sont présentés (dipolaire, échange direct, double-échange et super-échange). L'échange direct implique deux spins en interaction directe  $S_i S_j$  (BUCHOW, BOER, 2003). Le double-échange ferromagnétique se produit à travers l'orbitale d'un anion situé entre deux cations d'un état d'oxydation différent (ex.,  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ ), permettant le transfert d'un électron vers un second cation, en respectant les règles de Hund (SALAMON, 2001) (GUIMARÃES, OLIVEIRA, 1998). Le super-échange antiferromagnétique, se produit généralement entre atomes non-adjacents et il est dû à l'hybridation des orbitales atomiques (GETZLAFF, 2008).

# CAPÍTULO 3

## 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 3.1. Efeito magnetoelétrico

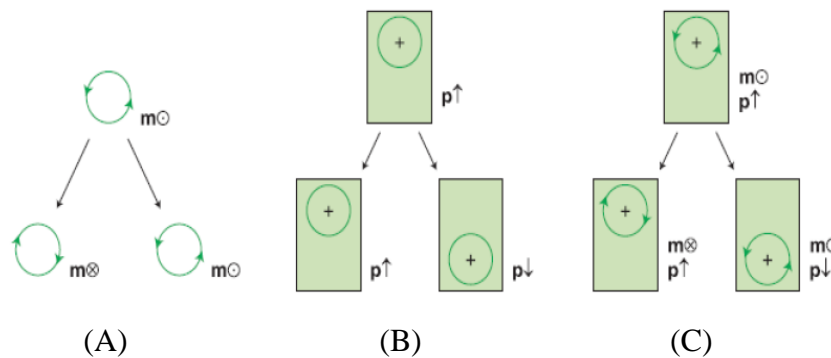
Define-se efeito magnetoelétrico (ME) o acoplamento entre campos elétrico e magnético na matéria, em um mesmo intervalo de temperatura. Sua descoberta é atribuída a *Wilhelm Röntgen* que, em 1888, verificou que um material dielétrico se tornou magnetizado quando submetido a um campo elétrico, como também verificou um efeito de polarização deste quando submetido a um campo magnético (SPALDIN, CHEONG e RAMESH, 2010) (EERENSTEIN, MATHUR e SCOTT, 2006). Um fator associado à presença do efeito ME diz respeito às questões de simetria na estrutura dos materiais, a qual se julgava necessária para a ocorrência do efeito, como foi sugerido por *Pierre Curie* em 1894 e mais tarde se comprovou o contrário; materiais que exibiam magnetoelétricidade deveriam mostrar assimetria na sua estrutura (HILL, 2000) (FIEBIG, 2005). A resposta magnetoelétrica é caracterizada pela indução de polarização elétrica por meio da aplicação de um campo magnético externo e também pela indução de magnetização quando um campo elétrico é aplicado sobre o material. Deste modo, materiais magnetoelétricos constituem uma classe muito promissora no que diz respeito às aplicações tecnológicas, devido às suas propriedades elétricas, magnéticas, bem como àquelas oriundas do acoplamento magnetoelétrico.

Considerando a presença de ambos os campos, elétrico ( $\mathbf{E}$ ) e magnético ( $\mathbf{H}$ ), os efeitos de polarização ( $P_i$ ) e magnetização ( $M_i$ ) podem ser medidos a partir das Equações 01. A partir destas, o efeito ME é descrito pela teoria de *Landau* na qual a energia livre de *Helmholtz* é escrita em termos dos campos  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{H}$  aplicados, cujos componentes são denotados por  $E_i$  e  $H_i$ .

$$P_i(\vec{E}, \vec{H}) = -\frac{\partial F}{\partial E_i} \quad (01) \quad M_i(\vec{E}, \vec{H}) = -\frac{\partial F}{\partial H_i} \quad (01)$$

De acordo com a Equação 01, o efeito ME terá intensidade considerável se o material for simultaneamente ferroelétrico e ferromagnético. Porém, o número de materiais que

apresentam ferroeletricidade e magnetismo em uma mesma fase é ainda reduzido. Este fato está relacionado às diferenças no comportamento das cargas e correntes elétricas no que diz respeito às inversões espaciais e temporais. Sendo a densidade de carga ( $\rho$ ) e de corrente ( $j$ ), respectivamente, funções que definem a estrutura eletrônica e magnética do material, inversões espaciais e temporais podem ou não ocorrer, dependendo do comportamento de  $\rho$  e  $j$ . A partir da Figura 08 que exhibe comportamentos (A) magnético, (B) ferroelétrico e (C) magnetoelétrico, tem-se que uma inversão espacial não produz mudança sobre o momento magnético de uma carga que traça uma órbita circular (Figura 08a), no entanto, uma inversão temporal muda o sentido da órbita da carga, alterando seu comportamento magnético. Analisando os momentos de dipolos elétricos (Figura 08b), neste caso a inversão temporal é invariante, enquanto uma inversão espacial muda o sentido da polarização.

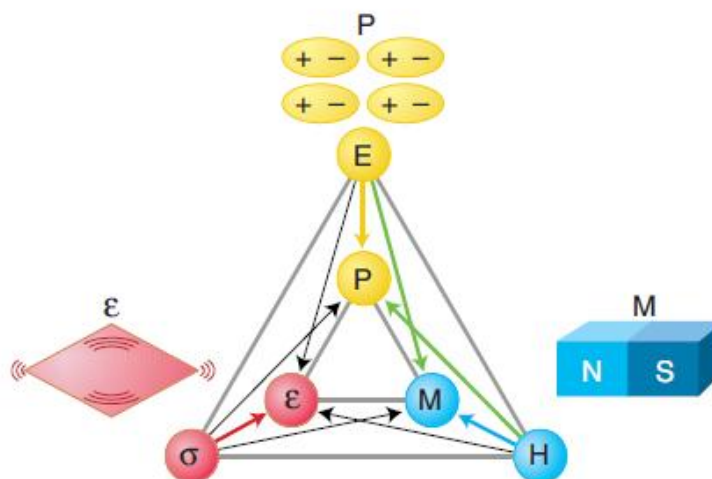


**Figura 08:** Inversão de simetria espacial e temporal em materiais com propriedades ferríticas (EERENSTEIN, MATHUR e SCOTT, 2006).

Deste modo, a primeira incompatibilidade entre eletricidade e magnetismo diz respeito à simetria, pois, para que se verifique ferroeletricidade é necessário que a inversão espacial não seja invariante, no entanto uma inversão temporal pode ser. Em outras palavras, será necessária uma quebra da inversão de simetria espacial, devido às distorções estruturais, para que se verifique o efeito de polarização espontânea. Os materiais com propriedades magnéticas, cujo ordenamento de dipolos magnéticos ocorre, deverão exibir uma quebra de simetria temporal. Materiais magnetoelétricos são aqueles que exibem assimetria das inversões espaciais e temporais, como se verifica na Figura 08c.

### 3.2. Propriedades multiferróicas

Uma classe de materiais que apresenta ordenamento espontâneo de polarização elétrica, de momentos magnéticos e deformação elástica tem sido objeto de estudo nos últimos anos (CHUPIS, 2010). Estes materiais são denominados ferróicos e suas propriedades primárias estão ilustradas na Figura 09 (SPALDIN e FIEBIG, 2005). No entanto, existem materiais nos quais duas ou mais das propriedades ferróicas citadas podem ocorrer ao mesmo tempo, o que os classifica como materiais multiferróicos (SPALDIN, CHEONG e RAMESH, 2010). Atualmente, materiais intitulados multiferróicos compreendem aqueles que possuem polarização e magnetismo espontâneos, ou seja, quando submetidos a campos elétricos apresentam uma polarização elétrica e quando em presença de um campo magnético respondem com um ordenamento de spins (SPALDIN, CHEONG e RAMESH, 2010) (EERENSTEIN, MATHUR e SCOTT, 2006).



**Figura 09:** Interações em sistemas multiferróicos. Polarizações elétricas, magnéticas e elasticidade (SPALDIN e FIEBIG, 2005).

É conhecido que materiais apresentando multiferroísmo são compostos por elementos químicos que apresentam quaisquer das propriedades ferróicas primárias. No entanto, muitos dos materiais multiferróicos já existentes são óxidos com estruturas bastante complexas, com dois ou mais elementos de transição e cuja compreensão das propriedades físicas, sobretudo magnetismo, torna-se muito complexa (SPALDIN, CHEONG e RAMESH, 2010). Um indício de que não existem muitos multiferróicos naturais é o fato de que materiais magnéticos são geralmente metais condutores e materiais ferroelétricos, para sustentar polarização e não produzirem correntes elétricas devem ser isolantes (SPALDIN, CHEONG e

RAMESH, 2010) (HILL, 2000). Outra questão é que polarização surge quando cátions não-magnéticos se deslocam de suas posições centrosimétricas em relação aos ânions, o que ocorre ao contrário no caso de materiais magnéticos, cujos cátions ocupam posições simétricas e nenhuma polarização ocorre (SPALDIN e FIEBIG, 2005) (SPALDIN, CHEONG e RAMESH, 2010). Esta contradição vem sendo vencida ao longo dos anos, sendo que hoje já se conhece meios de combinar eletricidade e magnetismo a partir de um mesmo material.

Os materiais multiferróicos podem ser classificados de acordo com as origens microscópicas de suas propriedades físicas (magnetismo e eletricidade). Existem dois grupos de multiferróicos, intitulados “tipo I” e “tipo II”, sendo que a primeira classe se subdivide em quatro outras.

### 3.2.1. Multiferróicos “tipo I”

Multiferróicos “tipo I” constituem a classe mais numerosa destes materiais. São bons ferroelétricos, com alta polarização espontânea, no entanto, o acoplamento entre magnetismo e eletricidade é fraco e as temperaturas dos ordenamentos elétricos e magnéticos não coincidem. Esta classe está subdividida em quatro subclasses: perovskitas multiferróicas, ferroeletricidade por par de elétrons (*lone pairs*), ferroeletricidade por ordenamento de cargas (*charge ordering*) e ferroeletricidade geométrica.

#### 3.2.1.1. Perovskitas multiferróicas

O ordenamento magnético e ferroelétrico está associado a diferentes cátions distribuídos no sítio B de  $ABO_3$ , tornando-se  $A(B_1B_2)O_3$ . Neste caso, os cátions  $B_1$  e  $B_2$  possuem orbitais  $d^n$  (cátions magnéticos) e  $d^0$  (cátions não-magnéticos), sendo a ferroeletricidade gerada pelo deslocamento dos metais de transição do centro das ligações octaédricas com os ânions oxigênicos, a partir de ligações covalentes utilizando os orbitais  $d^0$ , conforme ilustra a Figura 10a, com uma distribuição dos íons ferroeletricamente (setas verdes) e magneticamente (setas vermelhas) ativos. Geralmente, esta classe de materiais apresentam fracos acoplamentos magnetoelétricos, além do que, suas propriedades físicas ocorrem em intervalos de temperaturas diferentes ou em valores muito baixos de temperaturas, o que inviabiliza suas aplicações tecnológicas.



### 3.2.1.2. Ferroeletricidade por par de elétrons (lone pairs)

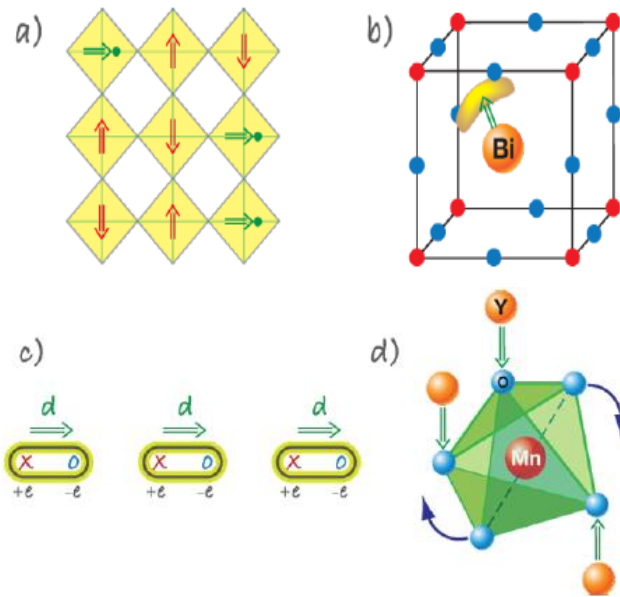
Em alguns materiais pode ocorrer hibridização entre os orbitais s e p dos átomos (devido à presença dos pares de elétrons) e o cátion B de  $ABO_3$ , o qual distorce a cela unitária devido a estas ligações químicas, gerando ferroeletricidade. Nestes materiais, o caráter ferroelétrico é bem forte, devido às grandes distorções sofridas pela cela unitária, porém, o caráter magnético destes materiais tende a ser muito fraco. Um exemplo de materiais que se enquadram nesta classe é  $BiFeO_3$  (Figura 10b), na qual os cátions Fe são responsáveis pelo magnetismo devido aos elétrons desemparelhados nos orbitais  $3d^5$  e o  $Bi^{3+}$  induz distorções polares na estrutura perovskita (lóbulo amarelo na Figura 10b) devido à presença dos pares  $6s^2$  causando uma polarização espontânea, que distorce a cela unitária (KUMAR e PALKAR, 2000) (VETTER FERRI et al., 2008) (YONGMING et al., 2010).

### 3.2.1.3. Ferroeletricidade por ordenamento de cargas (charge ordering)

Nos materiais que apresentam ordenamento de cargas, o caráter ferroelétrico pode se apresentar muito forte. São característicos de materiais formados por metais de transição, os quais contém íons com diferentes estados de valência. Nestes, um ordenamento de cargas de mesma valência pode ocorrer, conforme ilustra a Figura 10c, com íons de determinada valência ocupando um sítio (símbolos  $x$ ), enquanto, íons de valência diferente ocupam outro sítio (símbolos  $o$ ), causando assim a separação e ordenamento das cargas, e por consequência, ferroeletricidade (setas verdes).

### 3.2.1.4. Ferroeletricidade geométrica

Em multiferróicos geométricos, a ferroeletricidade tem sua origem na topologia da estrutura química e é dada por efeitos de tamanhos iônicos. Neste caso, nenhum tipo de hibridização ou transferência de cargas entre ânions e cátions ocorrem. Nestes materiais, a disposição dos íons provoca rotação de parte da estrutura causando polarização. Um exemplo de materiais com esta característica é  $YMnO_3$ , ilustrado na Figura 10d, no qual ocorre a rotação das pirâmides de  $MnO_5$  (região em verde claro), separadas por planos triangulares bidimensionais de Y (região em verde escuro).



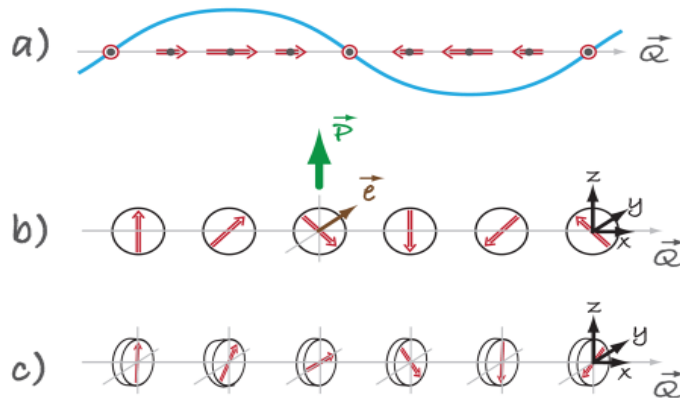
**Figura 10:** Diferentes mecanismos encontrados em multiferróicos “tipo I”. (a) perovskitas multiferróicas, (b) ferroeletricidade devido aos pares de elétrons, (c) sistemas ordenados de cargas e (d) mecanismo geométrico de geração de polarização em  $\text{YMnO}_3$  (KHOMSKII, 2009).

### 3.2.2. Multiferróicos tipo II

Os multiferróicos do “tipo II” são aqueles em que ferroeletricidade aparece em conjunto com magnetismo. Nestes materiais, ferroeletricidade aparece devido a uma quebra de simetria de inversão que cria um eixo polar, como está ilustrado na Figura 11a, a qual exhibe uma onda de spins senoidal cujos spins apontam em uma direção específica mas apresentam magnitudes diferentes. Considerando que não existe polarização ferroelétrica sem haver ordenamento magnético, ambas as propriedades físicas estão acopladas e ocorrem ao mesmo tempo. O acoplamento depende da interação entre carga, spin, orbital e rede e a polarização em um estado magneticamente ordenado possui uma dependência espacial. Nestes termos, a espiral magnética quebra a simetria, uma vez que a mudança de sinal das coordenadas inverte a direção de rotação dos spins, dando origem ou suprimindo ferroeletricidade.

Além dos multiferróicos tipo espiral, há que se considerar também aqueles com estruturas magnéticas colineares, cujos momentos magnéticos estão alinhados ao longo de um eixo, como ilustrado na Figura 11b na qual um espiral cicloidal com um vetor de onda  $Q = Q_x$  e spins rotacionando no plano x-z, e na Figura 11c, na qual os spins rotacionam em um plano perpendicular ao vetor  $Q$ , no plano y-z. Nestes materiais, a polarização elétrica pode aparecer devido a um efeito de magnetoelasticidade, uma vez que o acoplamento magnético varia de

acordo com as posições atômicas. O fenômeno da frustração magnética pode estar presente tanto nos casos dos multiferróicos do tipo espiral, quanto naqueles com estruturas magnéticas colineares.



**Figura 11:** Diferentes tipos de estrutura de spins para materiais multiferróicos do “tipo II”, cujo ordenamento ferroelétrico e magnético estão acoplados. (a) espiral do tipo senoidal, (b) e (c) estruturas magnéticas colineares (KHOMSKII, 2009).

### 3.3. Teoria do magnetismo

#### 3.3.1. Propriedades magnéticas da matéria

Materiais magnéticos são estudados e possuem muitas aplicações nas mais diversas áreas: na eletrônica, eletromecânica, optoeletrônica, spintrônica, etc. (DAGOTTO, BURG Y e MOREO, 2003) (SPALDIN e RAMESH, 2010) (KHOMSKII, 2009). Considerando os diferentes comportamentos da matéria quando em presença de um campo magnético aplicado, é fundamental a compreensão dos fenômenos que criam um campo magnético, das propriedades magnéticas da matéria e das interações entre matéria e campo magnético.

O momento magnético de um átomo tem origem na variação do momento angular dos elétrons associado ao seu movimento orbital em torno do núcleo resultando em um momento de dipolo magnético devido ao movimento desta carga. Outro fenômeno associado ao momento magnético dos elétrons é o spin, a partir do qual se pode associar um momento de dipolo magnético de spin (BUSCHOW e BOER, 2003). Considerando que os momentos de dipolos nucleares são três ordens de grandezas inferiores aos momentos de dipolos magnéticos eletrônicos, aqueles serão desprezados (EISBERG, RESNICK e WALKER,

1996). Assim, os materiais podem responder de maneira diferente à presença de um campo magnético, uma vez que esta resposta depende da configuração eletrônica dos átomos que formam cada material. Em muitos casos, os momentos magnéticos associados aos elétrons se cancelam e nenhuma resposta magnética aparece. São os casos em que as camadas eletrônicas estão completas. Porém, naqueles em que existem elétrons desemparelhados nos orbitais eletrônicos, o momento magnético resultante é não nulo e interage com um campo magnético produzindo diferentes estados ordenados, os quais dependem da natureza desta interação magnética.

A quantidade física que descreve o efeito causado pela presença de um campo magnético em torno de um material é chamada indução magnética (**B**), também denominada densidade de fluxo magnético. Um corpo qualquer dotado de momento magnético e em meio a um campo aplicado apresenta uma magnetização (**M**), definida como o momento magnético total dividido pelo volume do corpo e um campo magnético (**H**) que atravessa o corpo. Um campo magnético é representado por uma série de linhas de força ou fluxo, cuja densidade depende da intensidade do campo magnético aplicado e do material sujeito à ação deste campo. A relação entre as quantidades físicas **B**, **M** e **H** é descrita na Equação 02, na qual  $\mu_0$  representa a permeabilidade magnética no vácuo, cujo valor é mostrado na Tabela III (Apêndice A), juntamente com as unidades de **B**, **M** e **H** (GUIMARÃES e OLIVEIRA, 1998).

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (02)$$

De uma maneira geral, o estado magnético de certos materiais pode ser descrito conforme a Equação 03, na qual  $\chi$  é a susceptibilidade magnética, cujo valor depende das características de cada material (GUIMARÃES e OLIVEIRA, 1998). De acordo com a Equação 03, a magnetização **M**, que é a resposta do material em meio a um campo magnético aplicado, deve ser proporcional ao vetor campo magnético **H**, definido como o campo magnético que atravessa o corpo. A partir desta relação verifica-se que a susceptibilidade magnética é adimensional.

$$\chi = \frac{\overline{M}}{H} \quad (03)$$

Conforme descrevem as Equações 04 e 05, a permeabilidade magnética ( $\mu$ ) ou permeabilidade relativa ( $\mu_r$ ), que é uma propriedade específica do meio por onde passa o campo  $\mathbf{H}$ , também mede a susceptibilidade magnética dos materiais em relação a um campo magnético aplicado, conforme a Equação 05 que relaciona  $\chi$  com  $\mu_r$  (GUIMARÃES e OLIVEIRA, 1998).

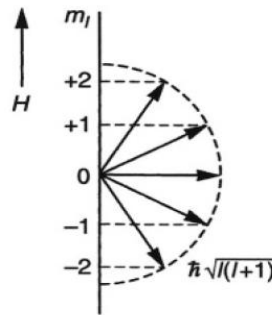
$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (04) \quad \mu_r = 1 + \chi \quad (05)$$

Pelas bases da mecânica quântica é possível explicar o comportamento magnético dos materiais (seus estados de spins, estados orbitais, acoplamentos, etc.), com base nos níveis de energia ocupados pelos elétrons. A equação de *Schrödinger* indica os níveis de energia que podem ser ocupados pelos elétrons. Tais estados energéticos são caracterizados por quatro números quânticos que especificam seus estados quânticos, sendo os três primeiros necessários para descrever a localização de cada elétron no espaço tridimensional (três coordenadas independentes) e o último para descrever a orientação espacial do seu spin com relação a um eixo (EISBERG, RESNICK e WALKER, 1996). De acordo com o princípio da exclusão de *Pauli*, cada elétron deverá ocupar um estado energético diferente e os valores  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  e  $m_s$  serão exclusivos de cada elétron (BUSCHOW e BOER, 2003).

1. **Número quântico principal ( $n$ ):** determina o tamanho da órbita (distância do elétron ao núcleo) e sua energia. Para o caso de mais de um elétron, a energia da órbita será modificada devido à presença dos outros elétrons.
2. **Momento angular orbital ( $l$ ):** representa a forma do orbital, descrevendo o momento angular do movimento da órbita. Este número quântico depende do valor de  $n$  e sua magnitude é dada pela relação 06, a qual poderá resultar em um valor inteiro ou fracionário, dependendo da forma da órbita. Porém, os valores de  $l$  serão sempre números inteiros.

$$\hbar\sqrt{l(l+1)} \quad (06)$$

Para efeito de ilustração, o momento angular orbital de um metal de transição 3d é mostrado na Figura 12, a qual, seguindo o modelo de vetor, dá as direções de quantização possíveis, neste caso  $l=2$ , e o campo magnético externo é não nulo.



**Figura 12:** Modelo de vetor do momento angular orbital de um metal de transição 3d ( $l = 2$ ) com os valores e projeções espaciais das direções de quantização (BUSCHOW e BOER, 2003).

3. **Número quântico magnético ( $m_l$ ):** descreve a componente do momento angular orbital em uma direção específica denominada *direção de quantização*. Na representação espacial das quantidades atômicas (o modelo de vetor mostrado na Figura 12) o momento orbital pode adotar somente algumas direções, sendo estas espacialmente quantizadas.
4. **Número quântico de spin ( $m_s$ ):** descreve a componente de spin “s” do elétron (momento angular intrínseco) em uma dada direção, correspondente ao movimento de rotação do elétron em torno de um eixo interno. Os valores possíveis para  $m_s$  são  $\pm 1/2$ .

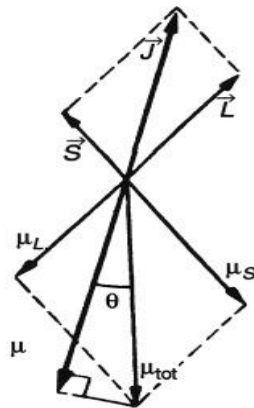
Em um átomo, o momento angular orbital é o somatório do momento angular de todos os elétrons e o momento angular de spin é o somatório dos spins de todos os elétrons, conforme descrito nas Equações 07 e 08.

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \quad (07) \quad \vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad (08)$$

Assim, o momento angular total é representado pela Equação 09, a qual considera interações do tipo spin-órbita.

$$\vec{J} = \vec{L} \pm \vec{S} \quad (09)$$

Devido às interações spin - órbita, a partir das quais os momentos angular e de spin ( $\mathbf{L}$  e  $\mathbf{S}$ ) exercem torques um sobre o outro, precessões destes ocorrem em torno do vetor momento angular total  $\mathbf{J}$  fazendo com que os momentos  $\mu_L$  e  $\mu_S$  também precessem em torno de  $\mathbf{J}$ . A Figura 13 exhibe estas precessões mostrando as posições dos vetores  $\mathbf{S}$ ,  $\mathbf{L}$ ,  $\mathbf{J}$ ,  $\mu_L$ ,  $\mu_S$  e  $\mu_{tot}$ . Como consequência das interações spin - órbita, o momento angular total ( $\mu_{tot}$ ) não será colinear com  $\mathbf{J}$ , fazendo aparecer um ângulo  $\theta$  entre  $\mathbf{J}$  e  $\mu_{tot}$  ( $\mu_{tot} = \mu_L + \mu_S$ ).



**Figura 13:** Interações spin-órbita entre os momentos angulares orbitais ( $\mathbf{L}$ ) e de spin ( $\mathbf{S}$ ). (BUSCHOW e BOER, 2003).

Tomando como exemplo o caso de um átomo isolado, para o qual as interações entre todos os elétrons ainda não serão consideradas, uma vez que não existe campo magnético externo aplicado e trata-se de um caso de material no estado paramagnético, a quantização da energia total deste átomo contendo um número  $Z$  de elétrons pode ser feita a partir da equação de *Schrödinger*, Equação 10. Nesta, o primeiro termo ( $p_i^2/2m$ ) corresponde à energia cinética do átomo e  $V_i$  corresponde à energia potencial.

$$H_0 = \sum_{i=1}^Z \left( \frac{p_i^2}{2m} + V_i \right) \quad (10)$$

Com a aplicação de um campo magnético  $\mathbf{H}$ , associa-se novos termos à Equação 10, levando à Hamiltoniana completa representada pela Equação 11, a qual também pode ser escrita na forma  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$ , sendo o termo  $\mathcal{H}_1$  referente ao campo externo aplicado.

$$H_0 = \sum_{i=1}^Z \left( \frac{p_i^2}{2m} + V_i \right) + \mu_B (\vec{L} + g \vec{S}) \cdot \vec{H} + \frac{e^2}{8m} \sum_{i=1}^Z (\vec{H} \times \vec{r}_i)^2 \quad (11)$$

O campo externo aplicado contribui com dois termos na Equação 11, sendo o primeiro um termo paramagnético e o segundo um termo diamagnético, conforme a relação  $\mathcal{H}_1 = \mathcal{H}_1^{para} + \mathcal{H}_1^{dia}$ .

Os materiais magnéticos podem ser classificados em três diferentes tipos de acordo com o comportamento magnético que estes apresentam, podendo ser: diamagnéticos, paramagnéticos e materiais apresentando magnetismo coletivo (ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo) (BUSCHOW e BOER, 2003).

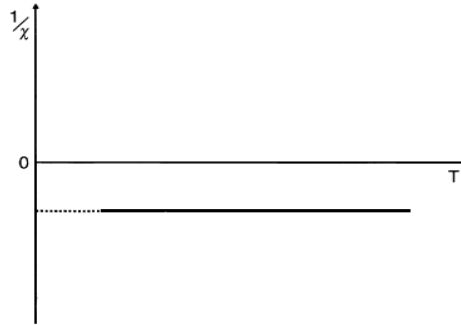
### 3.3.2. Diamagnetismo

Diamagnetismo é definido como uma propriedade apresentada por todos os materiais que possuem cargas em movimento quando sujeitos a um campo magnético externo ou à variação deste (GETZLAFF, 2008). Constitui um efeito de indução que aparece devido à aplicação de um campo magnético externo, contrária e proporcional a este. Em outras palavras, é devido à reação de cargas em movimento de modo a cancelar qualquer variação do fluxo magnético (*Lei de Lenz*) (GUIMARÃES e OLIVEIRA, 1998). Embora diamagnetismo esteja presente em todos os materiais, a presença de paramagnetismo e/ou magnetismo coletivo pode mascarar tais propriedades (BUSCHOW e BOER, 2003). Materiais diamagnéticos são caracterizados por uma susceptibilidade magnética ( $\chi_{dia}$ ) negativa,



conforme descreve a Equação 12, na qual “k” é uma constante, cuja dependência com a temperatura é desprezível (Figura 14) (BUSCHOW e BOER, 2003).

$$\chi_{dia} = k < 0 \quad (12)$$



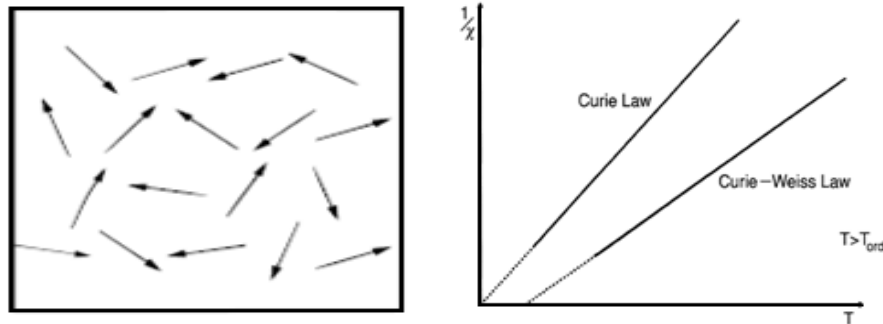
**Figura 14:** Comportamento diamagnético com presença de campo aplicado. O inverso da susceptibilidade magnética ( $1/\chi$ ) versus temperatura (T) para um material diamagnético (GUIMARÃES e OLIVEIRA, 1998).

### 3.3.3. Paramagnetismo

O paramagnetismo é característico de materiais que possuem orbitais semi-preenchidos, como os elementos de transição, mas que não apresentam uma magnetização espontânea, ou seja, o somatório dos momentos magnéticos do material é nulo quando não existe campo aplicado ( $\mathbf{M} = 0$  quando  $\mathbf{H} = 0$ ), conforme mostra a Figura 15 (GUIMARÃES e OLIVEIRA, 1998). Porém, quando submetidos a um campo magnético apresentam um sentido de magnetização preferencial no mesmo sentido do campo aplicado. A magnetização total depende da magnitude do campo externo aplicado, bem como da temperatura, conforme descreve a Equação 13. Materiais paramagnéticos possuem susceptibilidade magnética ( $\chi_{para}$ ) positiva (Equação 14), uma vez que um campo de indução se soma ao campo aplicado, exibindo valores superiores àqueles apresentados por materiais diamagnéticos (BUSCHOW e BOER, 2003).

$$\vec{M} \propto \frac{\vec{H}}{T} \quad (13)$$

$$\chi_{para} > 0 \quad (14)$$



**Figura 15:** Comportamento paramagnético sem presença de campo aplicado. O inverso da susceptibilidade magnética ( $1/\chi$ ) dependente da temperatura ( $T$ ) para um material paramagnético que satisfaz ambas as Lei de Curie e Curie-Weiss (materiais FM ou AFM com  $T > T_{ord}$ ), sendo  $T_{ord}$  a temperatura de ordenamento ferro ou antiferromagnético (HILL, 2000) (GUIMARÃES e OLIVEIRA, 1998).

Conforme a *Lei de Curie*, a susceptibilidade magnética ( $\chi$ ) varia com o inverso da temperatura ( $T$ ), onde  $C$  é chamada constante de *Curie* e é descrita pela Equação 15. A tendência ao alinhamento dos momentos magnéticos encontra-se em oposição aos efeitos de agitação térmica, de modo que a susceptibilidade paramagnética diminui com o aumento da temperatura. Em materiais sólidos, a lei de Curie pode ser escrita de acordo com a Equação 16, na qual  $N$  é o número de átomos em um volume  $V$ ,  $\mu_B$  é o magnéton de *Bohr*,  $k$  é a constante de *Boltzmann* e  $p$  o número efetivo de magnéton de *Bohr* dado pela Equação 17, na qual  $g_J$  é o fator de *Landé*, sendo  $S$  o spin e  $L$  o momento angular orbital (Equação 18).

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (15)$$

$$\chi = \frac{N\mu_B^2 p^2}{3Vk_B T} \quad (16)$$

$$p = g_J [J(J+1)]^{\frac{1}{2}} \quad (17) \quad g_J = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \left[ \frac{S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)} \right] \quad (18)$$

No gráfico da Figura 15, o inverso da susceptibilidade magnética *versus* a temperatura, o declive da linha que segue a *Lei de Curie*, permite calcular o valor da constante  $C$  e por conseqüência o valor do momento efetivo do material. Existem casos em que a *lei de Curie* não é obedecida, como por exemplo, naqueles em que há interações magnéticas entre os

íons. Nestes casos, o comportamento magnético é representado por uma equação modificada em relação à *Lei de Curie*, denominada *Lei de Curie - Weiss*, a qual será descrita mais adiante (seção 3.3.4.1).

### 3.3.4. Magnetismo coletivo

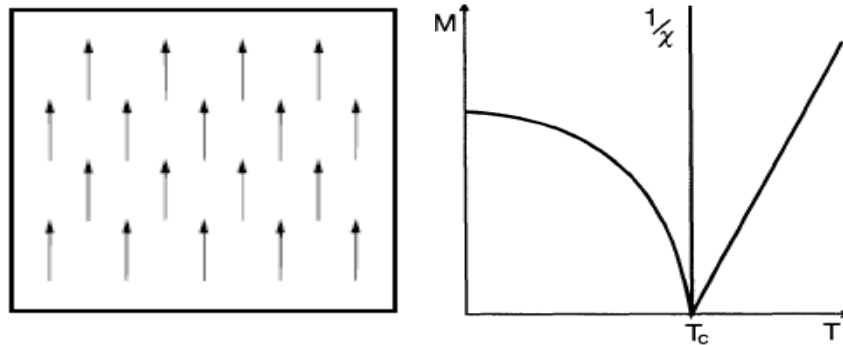
Existem casos em que as interações entre os momentos magnéticos induzem comportamentos interessantes classificados como magnetismo coletivo, pois existe a interação entre os momentos destes materiais, mantendo-os paralelos ou antiparalelos, mesmo quando nenhum campo magnético externo é presente.

O que denominamos magnetismo coletivo é dividido em três classes: ferromagnetismo (FM), antiferromagnetismo (AFM) e ferrimagnetismo. Materiais que apresentam magnetismo coletivo possuem uma dependência com a temperatura, para os quais existe uma temperatura crítica acima da qual não mais se verifica a orientação dos momentos magnéticos, mas sim um estado paramagnético. Em materiais ferromagnéticos a temperatura de transição ( $T_C$ ) é chamada temperatura de *Curie* e nos materiais antiferromagnéticos este valor crítico é denominado temperatura de *Nèel* ( $T_N$ ).

#### 3.3.4.1. Ferromagnetismo

Definem-se materiais ferromagnéticos aqueles que apresentam uma magnetização não nula e de longo alcance (quando  $T < T_C$ ), com uma orientação preferencial de todos os momentos magnéticos (Figura 16) quando submetido a um campo magnético externo (GETZLAFF, 2008). No entanto, tal magnetização é conservada para cada momento atômico individual quando a influência do campo magnético externo é nula, sendo a magnetização espontânea mantida apenas pela influência de todos os outros momentos magnéticos presentes no material, resultando em momento magnético efetivo total (BUSCHOW e BOER, 2003). Esta magnetização espontânea é limitada por uma temperatura crítica  $T_C$ , acima da qual o ordenamento magnético desaparece dando lugar a um estado paramagnético. A susceptibilidade magnética ( $\chi$ ) de materiais FM segue o comportamento apresentado na Figura 16 (gráfico  $1/\chi$  versus T) sendo descrita pela Equação 19, denominada *Lei de Curie - Weiss*, na qual  $\theta = T_C > 0$  (GUIMARÃES e OLIVEIRA, 1998).

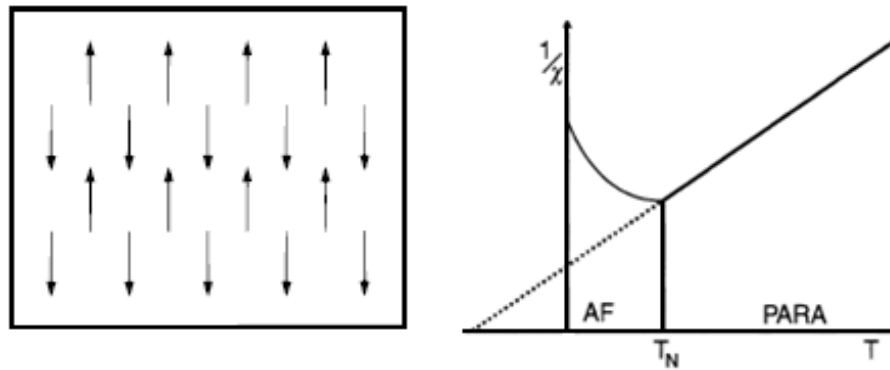
$$\chi = \frac{C}{T - \theta_{CW}} \quad (19)$$



**Figura 16:** Alinhamento dos momentos magnéticos de um material ferromagnético (FM). Magnetização e inverso da susceptibilidade magnética ( $1/\chi$ ) dependentes da temperatura ( $T$ ) de um material FM (HILL, 2000) (GUIMARÃES e OLIVEIRA, 1998).

### 3.3.4.2. Antiferromagnetismo

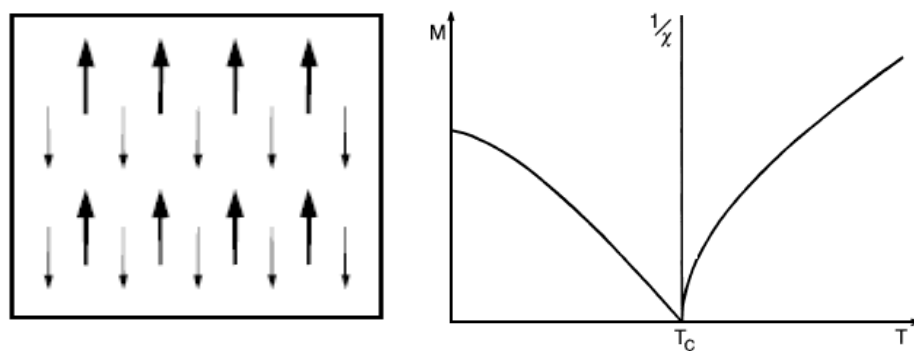
Materiais antiferromagnéticos são formados por duas sub-redes magnéticas que apresentam orientação antiparalela dos momentos magnéticos, como ilustrado na Figura 17 (GETZLAFF, 2008). Uma vez que os momentos magnéticos de cada sub-rede apresentam a mesma magnitude e são orientados em sentidos opostos, a magnetização total do material, sem presença de campo externo aplicado, será nula. Estes arranjos são o resultado da interação entre átomos vizinhos (interação negativa de troca) (BUSCHOW e BOER, 2003). Para estes materiais existe um valor de temperatura crítica denominada temperatura de Néel ( $T_N$ ), acima da qual o ordenamento magnético desaparece. A susceptibilidade magnética de materiais AFM é mostrada na Figura 17 e também segue a Equação 19, *Lei de Curie-Weiss*, sendo para este caso  $\theta < 0$  (GUIMARÃES e OLIVEIRA, 1998).



**Figura 17:** Alinhamento dos momentos magnéticos de um material antiferromagnético (AFM). Magnetização e inverso da susceptibilidade magnética ( $1/\chi$ ) dependentes da temperatura ( $T$ ) de um material AFM (HILL, 2000) (GUIMARÃES e OLIVEIRA, 1998).

### 3.3.4.3. Ferrimagnetismo

Materiais classificados como ferrimagnéticos possuem duas sub-redes magnéticas que têm uma orientação magnética antiparalela, porém, diferente dos materiais antiferromagnéticos a magnetização total não é nula, uma vez que o valor total dos momentos magnéticos de uma das sub-redes é diferente daquele apresentado pela outra (BUSCHOW e BOER, 2003). Também podem apresentar um comportamento ferrimagnético os materiais que possuem átomos diferentes na sua estrutura cristalina, o que também resultaria em um valor de momento efetivo total diferente de zero. A Figura 18 exhibe o alinhamento dos momentos magnéticos de um material ferrimagnético, com duas sub-redes diferentes. A susceptibilidade magnética ( $\chi_{\text{ferri}}$ ) de materiais ferrimagnéticos (gráfico  $1/\chi$  versus  $T$ ) também segue a Lei de *Curie - Weiss* e o seu comportamento é dependente da temperatura, assim como foi verificado nos materiais FM e AFM (GUIMARÃES e OLIVEIRA, 1998).



**Figura 18:** Alinhamento dos momentos magnéticos de um material ferrimagnético. Magnetização e inverso da susceptibilidade magnética ( $1/\chi$ ) dependentes da temperatura ( $T$ ) de um material ferrimagnético (HILL, 2000) (GUIMARÃES e OLIVEIRA, 1998).

A investigação teórica do comportamento FM, AFM e ferrimagnético se baseia na Teoria do Campo Molecular (TCM), desenvolvida por *Pierre Weiss*, e possui uma boa aproximação para sistemas nos quais os momentos magnéticos estão fortemente acoplados, com correlações tridimensionais para longas distâncias ao longo do cristal e em várias direções. No entanto, nos casos de interações de curto alcance ou em situações na qual a temperatura é próxima da temperatura de ordenamento magnético a teoria do Campo Molecular começa a falhar.

### 3.4. Interações magnéticas

#### 3.4.1. Teoria do campo molecular

A ocorrência de magnetização espontânea em materiais que apresentam magnetismo coletivo, caso dos materiais ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos, é compatível com a presença de um campo magnético interno causado pela interação entre os momentos magnéticos destes materiais devido à aplicação de um campo magnético externo. Este campo magnético interno, denominado campo molecular, foi postulado por *Pierre Weiss* (BUSCHOW e BOER, 2003) (HILL, 2000).

Conforme descreveu *Werner Heisenberg*, o campo interno surge a partir de interações de troca, interações de origem eletrostática somente interpretadas pela mecânica quântica, não sendo possível uma explicação em nível de mecânica clássica, a qual não dispõe das ferramentas necessárias para explicar tais interações entre dois momentos magnéticos (BUSCHOW e BOER, 2003). Conforme se verifica na Equação 20, denominada *Hamiltoniana* de troca de *Heisenberg*, um somatório de todas as interações de troca entre todos os momentos magnéticos de dois átomos (i e j) é considerado.

$$H_{exc} = -\sum_{i<j} 2J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (20)$$

Esta teoria se aplica a ordenamentos magnéticos de curto alcance, nos quais o movimento de um dado spin mostra fortes correlações com um spin vizinho, não sendo consideradas interações de longo alcance entre os spins (BUSCHOW e BOER, 2003). Assim,

a Equação 20 leva à Equação 21, que descreve o campo molecular entre dois momentos de spins vizinhos, sendo  $\lambda$  a constante de campo de *Weiss*.

$$\vec{H}_m = \lambda \cdot \vec{M} \quad (21)$$

A magnetização total associada a um material é representada pela Equação 22, que leva em conta o campo molecular interno e o campo externo aplicado. Nesta relação tem-se que  $\chi_{para} = C/T$ .

$$\vec{M} = \chi_{para} (\vec{H}_{ext} + \lambda \cdot \vec{M}) \quad (22)$$

Rearranjando a Equação 22 obtém-se uma equação (Equação 23) cuja comparação com a *Lei de Curie - Weiss* é possível, sendo  $\theta_{CW} = \lambda C$ .

$$\frac{\vec{M}}{H_{ext}} = \frac{\chi_{para}}{1 - \lambda \cdot \chi_{para}} = \chi \quad (23)$$

A partir do valor de  $\theta_{CW}$  ou pelo sinal de  $\lambda$  (positivo ou negativo na Equação 24), pode se ter uma ideia de quais interações de troca são predominantes nos materiais que apresentam magnetismo coletivo. Na Equação 24,  $z$  representa o número de coordenação (número de vizinhos mais próximos),  $J$  o momento angular total e  $C$  a constante de *Curie*.

$$\theta_{CW} = \lambda C = 2zJC \quad (24)$$

A *Lei de Curie - Weiss* define tanto materiais ferromagnéticos quanto aqueles antiferromagnéticos. A partir do valor de  $\theta_{CW}$  é possível determinar as interações de troca de acordo com a teoria do campo molecular, discutida nesta seção, para a qual três situações de  $\theta_{CW}$  são possíveis.

- $\theta_{CW} > 0$ : o comportamento é ferromagnético, com o valor da constante do campo molecular positivo na Equação 24, caracterizado por um deslocamento à direita da *Lei de Curie - Weiss* em um gráfico de  $\chi$  ou  $1/\chi$  versus T.
- $\theta_{CW} < 0$ : o comportamento é antiferromagnético, com o valor da constante do campo molecular negativo na Equação 24, caracterizado por um deslocamento à esquerda da *Lei de Curie - Weiss* em um gráfico de  $\chi$  ou  $1/\chi$  versus T.
- $\theta_{CW} = 0$ : o comportamento é paramagnético, caracterizado pela *Lei de Curie* em um gráfico de  $\chi$  ou  $1/\chi$  versus T que passa pela origem dos eixos cartesianos.

O valor de  $\theta_{CW}$  é obtido empiricamente a partir do gráfico  $1/\chi$  versus T. Nestes casos, a intersecção da reta (*fit linear*) com o eixo das abscissas não é na origem como se verifica nos casos de materiais paramagnéticos, mas sim no valor de  $\theta_{CW}$ . Este desvio de comportamento magnético nos casos de ferromagnetismo (FM) e de antiferromagnetismo (AFM) se deve às contribuições à magnetização devido às interações de troca entre íons magnéticos, que podem não só deslocar a curva  $1/\chi$  versus T como também mudar sua forma.

#### 3.4.1.1. Método de Hartree a partir do determinante de Slater

Tendo em conta o fato de que a Teoria do Campo Molecular, aplicada a um sistema multieletrônico, se baseia no método de *Hartree*, o qual introduz um campo autoconsistente para o cálculo aproximado de funções de ondas e de energia para átomos e íons, tratando os elétrons como funções de ondas independentes (GONÇALVES, 2009). Assim, apenas uma parte das correlações eletrônicas é considerada e o método de *Hartree* falha ao usar o Princípio da exclusão de *Pauli* na sua antiga formulação (a qual proíbe a presença de dois elétrons em um mesmo estado quântico) (GONÇALVES, 2009). Tomando como exemplo um caso mais simples, têm-se duas partículas, de coordenadas  $\chi_1$  e  $\chi_2$ , da partícula 1 e partícula 2, respectivamente. Para este sistema, a função de ondas coletivas é dada pela Equação 25, descrita abaixo.

$$\Psi(x_1, x_2) = \chi_1(x_1)\chi_2(x_2) \quad (25)$$



Esta relação é conhecida como produto de *Hartree*, porém, é não assimétrica e não leva em conta o Princípio da exclusão de *Pauli*. No sentido de resolver esta questão, o método de *Hartree* foi reformulado introduzindo um determinante de *Slater*, o qual satisfaz o princípio da exclusão de *Pauli* e constitui uma solução adequada para o caso de sistemas multieletrônicos. O emprego de um determinante de *Slater* permitiu considerar uma função de onda antissimétrica para descrição dos estados fundamentais de sistemas com vários elétrons.

O determinante de Slater constitui uma ferramenta matemática usada para gerar funções de ondas antissimétricas e que descrevem os estados coletivos de sistemas multieletrônicos (SLATER, 1931). Tomando como exemplo um caso mais simples da aplicação do determinante de Slater, têm-se duas partículas, de coordenadas  $x_1$  e  $x_2$ , da partícula 1 e partícula 2, respectivamente. Para este sistema, a função de ondas coletivas é dada pela Equação 26.

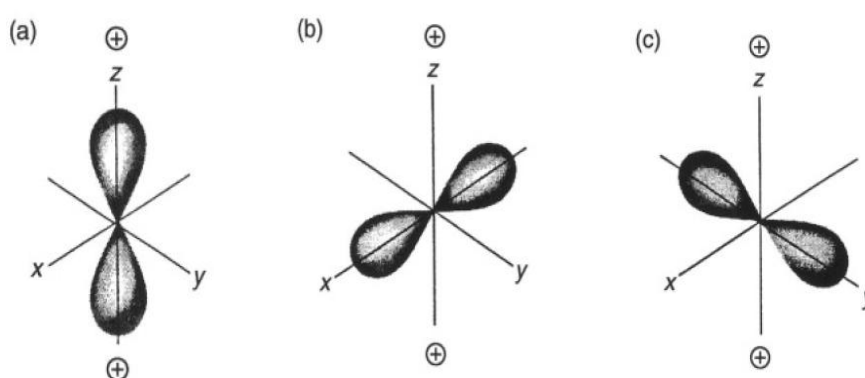
$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) \dots \chi_1(x_2) \\ \chi_2(x_1) \dots \chi_2(x_2) \end{vmatrix} \quad (26)$$

A Equação 26 constitui uma combinação linear dos produtos de *Hartree* e o determinante que se verifica é o determinante de *Slater* das funções  $\chi_1$  e  $\chi_2$ . A partir da Equação 26, verifica-se que as funções geradas a partir da solução podem se anular, caso duas destas funções sejam iguais. Este fato seria equivalente às duas partículas ocuparem o mesmo estado quântico e, neste caso, o Princípio da exclusão de *Pauli* estaria satisfeito.

### 3.4.2. Teoria do campo cristalino

Assim como campos magnéticos internos e externos podem modificar os estados energéticos dos momentos de um átomo, causando degenerescência dos seus estados fundamentais, campos eletrostáticos também o podem realizar conforme descreve a teoria do campo cristalino (TCC). Tomando como exemplo os metais de transição, a teoria do campo cristalino considera que a interação entre os ligantes e um íon magnético é de natureza eletrostática e que os níveis de energia dos orbitais d perdem a degenerescência devido ao efeito produzido pelo campo elétrico dos ligantes (GUIMARÃES e OLIVEIRA, 1998). Entende-se por ligantes os íons vizinhos envolvendo um átomo com elétrons

desemparelhados. De acordo com a TCC, em uma rede cristalina os átomos possuem uma mais baixa energia quando a nuvem eletrônica está próxima dos íons positivos. Os orbitais  $p_z$ ,  $p_x$  e  $p_y$ , mostrados na Figura 19 correspondem, respectivamente, a funções de ondas do tipo  $z\psi(\mathbf{r})$ ,  $x\psi(\mathbf{r})$  e  $y\psi(\mathbf{r})$ , as quais descrevem as densidades de cargas eletrônicas (BUSCHOW e BOER, 2003). De acordo com a Figura 19, o átomo possui a mais baixa energia na direção mais favorável de acordo com a TCC, quando a nuvem eletrônica está alinhada com o eixo z, portanto, mais próxima das cargas positivas.

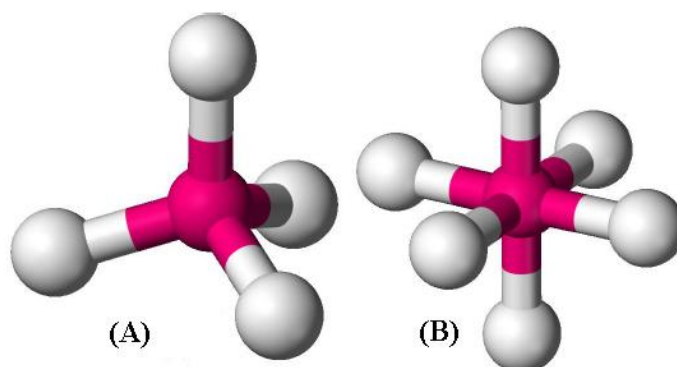


**Figura 19:** Três possíveis arranjos de nuvem eletrônica de um átomo com momento angular orbital  $L = 1$ , na presença de um campo eletrostático simétrico devido à presença de duas cargas positivas (BUSCHOW e BOER, 2003).

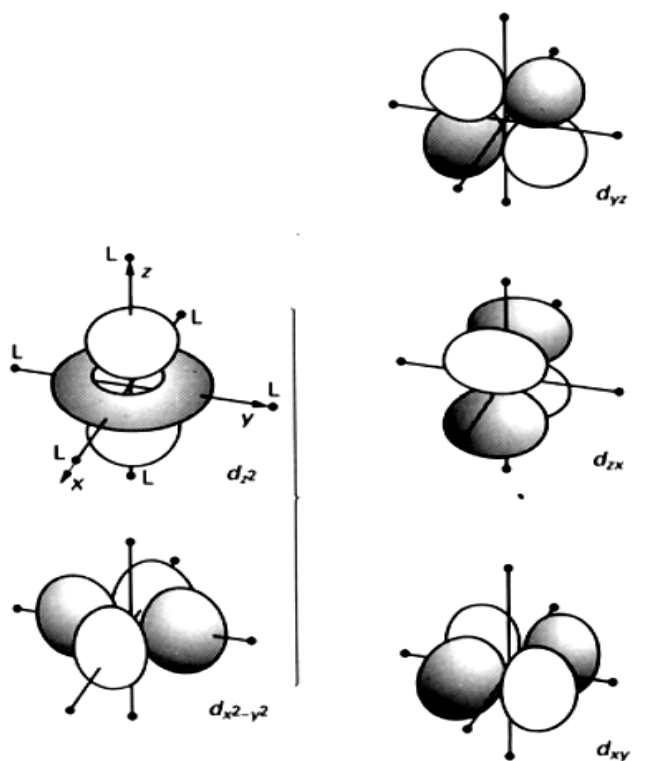
Nos casos de átomos/íons magnéticos pertencentes a uma rede cristalina e sendo envolvida por outros íons, tendo-os como vizinhos mais próximos, a presença de um campo magnético, assim como a presença de um campo cristalino resultará em mudanças das propriedades magnéticas do material (BUSCHOW e BOER, 2003).

O campo cristalino atuante no íon reflete a simetria de arranjo dos ligantes nas vizinhanças e é classificado de acordo com esta simetria. Os íons de metais de transição são mais afetados pelas distorções estáticas da rede cristalina e pelas vibrações da rede que os íons de terras-raras. Considerando uma estrutura de cela unitária com oito íons, denominados ligantes, além de um íon (um metal de transição) ocupando a posição no centro da cela cúbica, o campo cristalino criado por estes deverá possuir simetria cúbica central deverá ocupar um sítio cúbico. Nesta configuração, cada ligante da rede com carga  $-Ze$  contribui para a geração do campo cristalino. O campo cristalino pode adotar duas configurações: simetria tetraédrica ou simetria octaédrica, conforme descreve a Figura 20. No caso de simetria tetraédrica o campo cristalino é gerado por quatro cargas de magnitude  $-Ze$

localizados nos vértices de um tetraedro (Figura 20a), com o íon do metal de transição ocupando o centro do arranjo. No caso da simetria octaédrica, um arranjo de seis íons, mais o metal de transição no centro, dispostos conforme descreve a Figura 20b são responsáveis pelo campo cristalino presente. Assim, o íon localizado no centro ocupa um sítio de simetria octaédrica. Conforme descreve a literatura, os íons de metais de transição ocupam, preferencialmente, os sítios octaédricos e estes têm uma tendência a causar distorções na rede, no sentido de diminuir a simetria do campo cristalino.



**Figura 20:** Simetrias (A) tetraédricas e (B) octaédricas. (Disponível em: <http://en.wikipedia.org>).

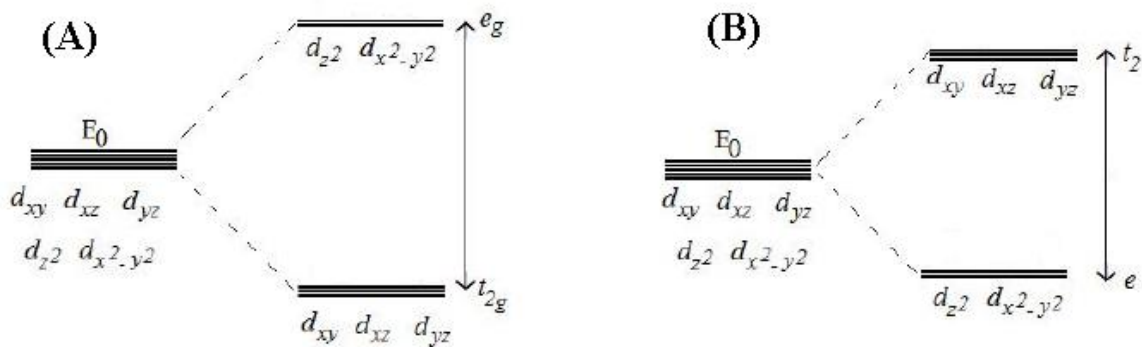


**Figura 21:** Distribuição dos orbitais d nas cinco possíveis degenerescências. Orbitais  $d_z^2$  e  $d_{x^2-y^2}$  agrupados no nível  $e_g$  e orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ , agrupados no nível de energia  $t_{2g}$ .

A partir do tipo de simetria do campo cristalino, os níveis de energia dos íons ocupando o centro do tetraedro, ou octaedro, podem ser calculados em termos dos parâmetros de campo cristalino.

A divisão do campo cristalino depende da simetria do próprio campo, do número de elétrons no orbital  $d$ , do estado de oxidação do metal, da natureza e disposição dos ligantes ao redor do íon metálico. A Figura 21 ilustra os orbitais  $d_z^2$  e  $d_{x^2-y^2}$  apresentando seus lóbulos sobre os eixos cartesianos e os orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ , apresentando seus lóbulos nos planos coordenados fora dos eixos cartesianos ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ). Os orbitais  $d_z^2$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  podem ser agrupados nos níveis de energia  $e_g$  e  $t_{2g}$ , porém, o desdobramento do campo cristalino, também chamado spin alto e spin baixo, poderá ocorrer de diferentes modos sobre a distribuição dos orbitais, uma vez que esta depende da simetria do material, tornando ora o nível  $e_g$  ora o nível  $t_{2g}$  o de maior energia devido sua maior interação com a rede.

Para a simetria octaédrica, os três primeiros orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  possuem seus lóbulos apontando para uma direção entre os íons negativamente carregados, e todos estes orbitais serão afetados da mesma forma pelo campo cristalino. Os demais orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_z^2$  possuem lóbulos apontando em direção aos íons negativamente carregados, resultando em uma maior energia para estes orbitais do que os três anteriormente citados.



**Figura 22:** Desdobramento dos níveis de energia do íon livre na presença do campo cristalino. (A) Simetria octaédrica e (B) simetria tetraédrica.

De acordo com a Figura 22a, que descreve o desdobramento dos níveis de energia do metal de transição em presença do campo cristalino, o nível inferior ao original é triplamente degenerado e o nível duplamente degenerado é superior ao original. O nível triplamente degenerado é conhecido como  $t_{2g}$  e o nível duplamente degenerado é o nível  $e_g$ .

No caso de um campo de simetria tetraédrica, no qual quatro ligantes ocupam as posições dos vértices de um tetraedro, os orbitais  $d$  se desdobram no mesmo conjunto que o

do campo octaédrico, porém há uma diferença em relação ao desdobramento dos níveis de energia do caso anterior. Os orbitais triplamente degenerados  $t_2$  encontram-se em uma posição energeticamente desfavorável, conforme se vê na Figura 22b, e os orbitais  $e$  encontram-se abaixo do nível original em uma posição considerada energeticamente estável.

### 3.4.3. Interação magnética dipolar

Diferentes tipos de interação podem ocorrer entre os momentos magnéticos de um material, sendo possíveis interações de curto ou longo alcance dependendo da maneira como os spins envolvidos se comportam nestes processos. A energia devido à interação dipolar magnética entre dois momentos magnéticos representados por  $\mu_1$  e  $\mu_2$  e que estão separados por uma distância  $r$  é dada pela Equação 25 (GETZLAFF, 2008).

Um valor estimado, a partir da Equação 27, da energia de interação entre dois momentos magnéticos dipolares quando  $\mu_1 \approx \mu_2 \approx 1\mu_B$  e  $r \approx 1 \text{ \AA}$  resulta em um valor de  $E \approx 0,1 \text{ meV}$ . No entanto, o cálculo da energia eletrostática é próximo de  $0,1 \text{ eV}$ , ou seja, três ordens maiores que a energia de interação magnética dipolar. Este resultado sugere que o campo magnético citado por *Weiss*, na teoria do campo molecular, é muito maior que o campo associado às interações magnéticas dipolares, sendo assim o fenômeno físico que explica a origem dos ordenamentos entre spins são as interações de troca (GETZLAFF, 2008).

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left( \mu_1 \cdot \mu_2 - \frac{3}{r^2} (\mu_1 \cdot \vec{r})(\mu_2 \cdot \vec{r}) \right) \quad (27)$$

### 3.4.4. Interação de troca direta

Diferente dos casos de materiais diamagnéticos e paramagnéticos, em que a resposta magnética pode ser entendida como uma resposta individual dos íons ou átomos, nos materiais apresentando magnetismo coletivo existe um ordenamento magnético espontâneo, o qual não depende diretamente de um campo externo aplicado, mas sim de um efeito coletivo entre os momentos. Este efeito coletivo é caracterizado por diferentes tipos de interações, da qual as interações de troca fazem parte (GUIMARÃES e OLIVEIRA, 1998) (BUCHOW e BOER, 2003).

Interações de troca direta (*Direct Exchange*) são descritas como interações entre spins localizados no mesmo íon ou entre momentos magnéticos de íons adjacentes. Estas interações são descritas pela Equação 28, um Hamiltoniano de *Heisenberg*, no qual a constante  $J_{ij}$  é a integral de troca,  $\mathbf{S}_i$  é o momento magnético do íon  $i$  e  $\mathbf{S}_j$  o momento magnético do íon  $j$  (BUCHOW e BOER, 2003). As interações de troca direta podem ser ferromagnéticas ou antiferromagnéticas.

$$H = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad (28)$$

As interações de troca podem ser entendidas como interações *coulombianas* entre os elétrons, além de levar em consideração o postulado de simetrização da função de onda total, o qual diz que a função de onda total para um sistema de elétrons deve ser anti-simétrica (princípio da exclusão de *Pauli*). A partir destas relações pode-se explicar quanticamente os alinhamentos paralelos dos spins que aparecem nos materiais com respostas ferromagnéticas, para o qual  $\mathbf{J} > 0$ , e alinhamentos antiparalelos dos spins que aparecem nos materiais com respostas antiferromagnéticas, para o qual  $\mathbf{J} < 0$  (GUIMARÃES e OLIVEIRA, 1998) (BUCHOW e BOER, 2001).

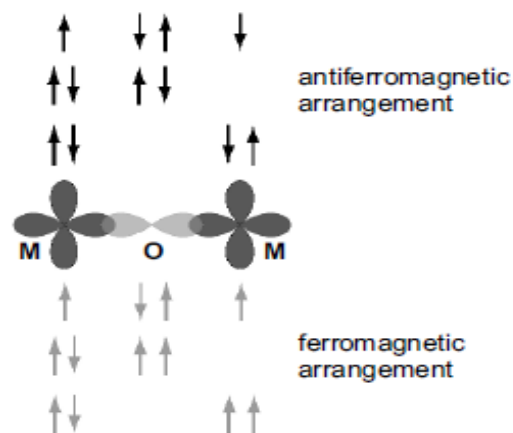
### 3.4.5. Interações de dupla troca

Interações de dupla troca (*Double Exchange*) são possíveis quando o íon magnético apresenta valências mistas, como é o caso de materiais contendo manganês, para o qual os estados de oxidação  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$  são possíveis. Para ocorrer interações de dupla troca é necessária a presença de um ânion de orbital  $p$ , como por exemplo, os ânions  $\text{O}^{2-}$  (SALAMON, 2001). Tomando como exemplo as interações de troca do tipo  $\text{Mn}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{4+}$ , com configurações eletrônicas  $\text{Mn}^{3+} (d^4 - t_{2g}^2 e_g^2)$  e  $\text{Mn}^{4+} (d^3 - t_{2g}^1 e_g^2)$ , a regra de *Hund* é satisfeita nos dois casos, com os elétrons ocupando os níveis  $t_{2g}$  e  $e_g$  na mesma configuração de spin (BUCHOW e BOER, 2003). O mecanismo de troca consiste na oscilação do elétron pertencente ao nível energético  $t_{2g}$  de  $\text{Mn}^{3+}$  para o mesmo nível energético de  $\text{Mn}^{4+}$ , passando antes pelo orbital  $p$  do ânion, que se encontra entre eles. A função do ânion é receber um elétron e doar um elétron, daí o nome dupla troca. Este tipo de

interação só ocorre quando os spins possuem configurações semelhantes, casos típicos de materiais ferromagnéticos, cujos spins estão acoplados paralelamente, uma vez que o elétron que deixou o nível  $t_{2g}$  de  $Mn^{3+}$  não muda sua configuração (SALAMON, 2001) (GUIMARÃES e OLIVEIRA, 1998).

### 3.4.6. Interações de super troca

Interações de super troca (*superexchange*) ocorrem indiretamente entre os momentos magnéticos de dois íons não adjacentes, a qual é mediada por um íon não magnético, posicionado entre aqueles não vizinhos. Tais interações dependem, geralmente, do grau de hibridização, da ocupação dos orbitais d dos metais de transição e do ângulo de ligação entre os orbitais semi-preenchidos e são estabelecidas pelas regras de *Goodenough – Kanamori – Anderson* (BUFAIÇAL, 2006). A Figura 23 ilustra dois íons magnéticos (metais M) representados pelos orbitais d intermediados por um íon não magnético representado pelo orbital p. De acordo com as regras de *Goodenough – Kanamori – Anderson*, as ligações entre os orbitais magnéticos semipreenchidos que formam ângulos de  $180^\circ$  com um íon não magnético, como mostrado na Figura 23, favorecem as interações antiferromagnéticas entre seus spins.



**Figura 23:** Esquema de interação de super troca entre os elétrons d intermediados pelo orbital p (GETZLAFF, 2008).





# CHAPITRE 4

---

## 4. OBJECTIFS

*Nos objectifs sont présentés au cours de ce chapitre suivant la séquence: les procédés de synthèse, suivis de la caractérisation structurale, morphologique et l'analyse chimique, pour finir avec la caractérisation magnétique des séries  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  et  $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$ .*

## 4. OBJECTIFS

Les objectifs définis pour ce travail sont les suivants :

### Synthèse:

- Obtention de manganites multiferroïques à structure spinelle, en étudiant les compositions  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) et  $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0.0, 0.5, 1.5, 1.7$ ), préparées par la Méthode des Précurseurs Polymériques Modifiés (MPPM) ;
- Elaborer le composé  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  ainsi que la série substituée  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ) par mécanoactivation et/ou mécanosynthèse (MS) et ainsi comparer les principales propriétés magnétiques des échantillons élaborés par les deux techniques.

### Caractérisation structurale:

- Caractérisation par diffraction des rayons-X (DRX) sur poudre, en utilisant des équipements spécifiques ( $\lambda_{\text{Cu}}$ ).

### Caractérisation morphologique et composition chimique:

- Analyser ces matériaux d'un point de vue microstructurale et morphologique par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et évaluer leur composition chimique par spectroscopie d'Energie Dispersive des Rayons-X (EDX);

### Caractérisation magnétique:

- Etudier les propriétés magnétiques en utilisant les différents équipements disponibles (*SQUID-Superconducting Quantum Interference Devices*, *MPMS-Magnetic Properties Measurement System* et *PPMS-Physical Properties Measurement System*), selon des protocoles bien établis : courbes  $M(T)$  par cycles ZFC/FC (*Zero-Field-Cooled/Field-Cooled*) sous champ magnétique faible, courbes de susceptibilité magnétique dans l'état paramagnétique  $1/\chi$ -vs-T, et courbes d'hystérèse magnétique  $M(H)$ -loops à des températures choisies.

# CAPÍTULO 4

---

## 4. OBJETIVOS

*Neste capítulo são descritos os objetivos pretendidos neste trabalho de doutoramento, os quais seguem a seguinte ordem: processos de sínteses, caracterização estrutural, caracterização morfológica e composicional e caracterização magnética dos sistemas  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  e  $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$ .*

## 4. OBJETIVOS

Os objetivos pretendidos neste trabalho compreendem:

### Sínteses:

- Obter as manganitas multiferróicas com estruturas espinélio, nas composições:  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0,0; 0,1; 0,2$  e  $0,3$ ) e  $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0,0; 0,5; 1,5$  e  $1,7$ ), sintetizadas via Método dos precursores poliméricos modificados (MPPM);

- Sintetizar o composto  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  e os compostos com substituição de Bi,  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0,1; 0,2$  e  $0,3$ ) via mecanossíntese (MS), para efeito de comparação das propriedades magnéticas das amostras sintetizadas por ambos os métodos;

### Caracterização estrutural:

- Caracterizar os materiais via difração de raios X (DRX), pelo método do pó, utilizando difratômetros de laboratório, com comprimento de onda na faixa de energia do cobre;

### Caracterização morfológica e composicional:

- Analisar morfológicamente e estequiometricamente as amostras via Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva por raios X (EDX);

### Caracterização magnética:

- Caracterizar os materiais utilizando os magnetômetros SQUID (*Superconducting Quantum Interference Devices*) e PPMS (*Physical Properties Measurement System*), obtendo curvas  $M \times T$ , nos modos ZFC (*Zero field-cooled*) e FC (*Field-cooled*) sob campo magnético aplicado, curvas de susceptibilidade magnética  $1/\chi \times T$ , no estado paramagnético, e curvas de histereses  $M \times H$ , sob temperatura pré-estabelecida.

# CHAPITRE 5

---

## 5. MATÉRIAUX ET METHODES

*Ce chapitre présente une description succincte des méthodes de synthèse (MPPM et MS) des composés  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  et  $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$ , ainsi que les techniques de caractérisation structurale (DRX), morphologiques (MEB-EDX) et magnétiques.*

# CAPÍTULO 5

---

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

*Este capítulo apresenta uma breve descrição dos métodos de sínteses (MPPM e MS) dos compostos  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  e  $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$  e das técnicas de caracterização estruturais (DRX), morfológicas (MEV-EDX) e magnéticas.*

## 5. MATERIAUX ET METHODES

Les deux **méthodes de synthèse** sont présentées sommairement, en énumérant les principaux avantages et inconvénients.

### 5.1. La Méthode des Précurseurs Polymériques Modifiés (MPPM)

La Méthode des Précurseurs Polymériques Modifiés (MPPM) utilisée dans le Groupe de Recherche des Matériaux Avancés (MAV, UNESP-Bauru, au Brésil), est une voie de chimie douce, alternative à la méthode de Pechini. Elle utilise des précurseurs à base de Bi, Co et Mn, et se fait en deux étapes : formation d'un quélate suivi d'une polyestérification par addition d'un polyalcool. Les poudres, mélangées d'abord dans de l'eau et/ou dans l'acide nitrique, sont mélangées avec de l'acide citrique; le mélange est maintenu à 70 °C sous agitation permanente. S'en suit une étape de complexation par ajout de l'éthylène glycol, en obtenant une résine polymérique qui sera traitée à 400 °C (4h) pour éliminer les composants organiques et une calcination à différentes températures, entre 600 et 1000 °C, pendant 24h.

### 5.1. La Méthode de Mécanoactivation

La Méthode de Mécanoactivation utilisée couramment à l'Institut des Sciences de Matériaux de Madrid (ICMM, Espagne), est d'une grande originalité puisqu'elle permet de palier à l'utilisation de hautes pressions et ainsi d'accéder à la formation de phases métastables ou à celles impossibles à obtenir par les méthodes classiques (état solide ou chimie douce). Des broyeurs automatiques de type « planétaire » sont utilisés suivant des séquences préétablies. La pression et les frottements dûs aux chocs constants et répétés transmettent au système une grande énergie, voire une augmentation de la température, permettant l'obtention de poudres très réactives. Dans ce travail, une masse totale de 10 grammes de poudre est broyée pour des temps allant de 2h à 48 heures, voire 60 heures, sous air. Les poudres amorphes obtenues sont analysées par diffraction des rayons-X à chaque étape du broyage.

Parmi les **techniques de caractérisation** les plus couramment utilisées dans ce travail nous pouvons signaler :

i) la **Diffraction des Rayons-X (DRX)**, à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226, en France (*Bruker D8 Discover*), et à l'UNESP de Araraquara, SP, au Brésil (*Rint Ultima Rigaku*). Les profils sont comparés aux bases de données ICDD,

ii) **l'affinement Rietveld**, en utilisant les programmes *GSAS* et *FullProf Suite*. Il nous a été possible de déterminer la taille des cristallites, l'effet des microcontraintes, l'analyse quantitative de phases, la structure cristalline ou l'orientation préférentielle des cristallites,

iii) la **Microscopie Electronique à Balayage (MEB)** et **analyse quantitative par EDX**, réalisées à l'Universidade Federal de São Carlos, Dept. d'Engenharia de Materiais (DeMA), au Brésil, et au Centre de Microscopie et Microanalyse, CMEBA, de l'Université de Rennes 1, en France. Ces études ont permis d'étudier la morphologie et la microstructure,

iv) les **mesures magnétiques**, à l'Universidade Federal de São Carlos, Dept. de Física, SP, Brésil, et à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226, en France, en utilisant les équipements : Quantum Design MPMS-XL5 SQUID et Quantum Design Model-6000 PPMS. Trois protocoles ont été suivis : mesures des cycles ZFC/FC, mesures de susceptibilité à l'état paramagnétique et mesures des cycles d'aimantation à basse température.

# CAPÍTULO 5

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1. Os métodos de sínteses

#### 5.1.1. Síntese via Método dos precursores poliméricos modificados – MPPM

O método dos precursores poliméricos modificado (MPPM), utilizado no Grupo de Pesquisas de Materiais Avançados (MAV), da UNESP de Bauru (LISBOA-FILHO et al., 2003) (SILVA, ANTONELLI e HERNANDES, 2006) (MOTTA, DEIMLING e SAEKI 2008), constitui uma rota de síntese química alternativa ao método Pechini (Apêndice C). O método MPPM se divide em duas etapas: a quelação, na qual ocorre a formação de quelatos como produto da reação dos cátions metálicos ( $M^+$ ) com um ácido policarboxílico (RCOOH), e a poliesterificação devido à adição de um poliálcool (R-OH) (CÂMARA et al., 2003). O resultado final deste processo é a formação de uma resina polimérica cujos cátions metálicos estão fracamente ligados à matriz orgânica.

No método MPPM, o percentual ácido cítrico/ etilenoglicol (AC/EG) é modificado, conforme estudo desenvolvido por Tai e Lessing (TAI e LESSING, 1992), o que segundo os autores confere uma melhor homogeneidade das amostras além de reduzir-se o tempo e a temperatura durante o processo de síntese. Além disso, o método MPPM se destaca dos demais pela facilidade na reprodução química das composições com estruturas estáveis e alta pureza.

##### 5.1.1.1. Processo de quelação

A partir da mistura dos óxidos metálicos, nitratos e/ou carbonatos têm-se a formação de um quelato entre os cátions metálicos e um ácido carboxílico, o que resulta na formação de um citrato metálico, como descreve a Figura 24. A Figura 25 exhibe a fórmula estrutural do ácido cítrico e do citrato metálico após a incorporação do íon metálico.



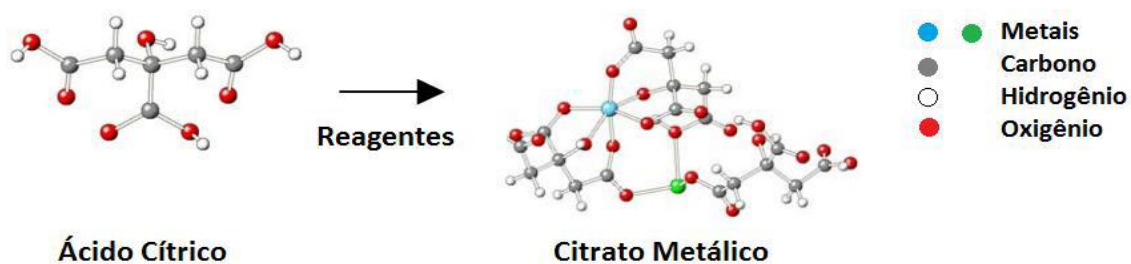


Figura 24: Fluxograma da reação de quelação (LOPES, 2004).

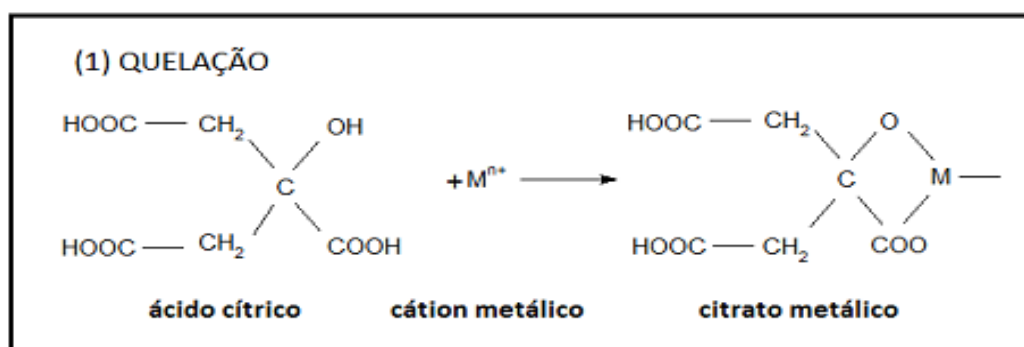


Figura 25: Fluxograma da reação de quelação a partir das fórmulas estruturais do ácido cítrico e do citrato metálico.

### 5.1.1.2. Processo de poliesterificação

A poliesterificação ocorre devido à adição de um poliálcool, conforme ilustram as Figura 26, que exhibe as cadeias orgânicas formadas neste processo, e a Figura 27, que mostra a fórmula estrutural do citrato metálico e do poliálcool, formando a resina polimérica.

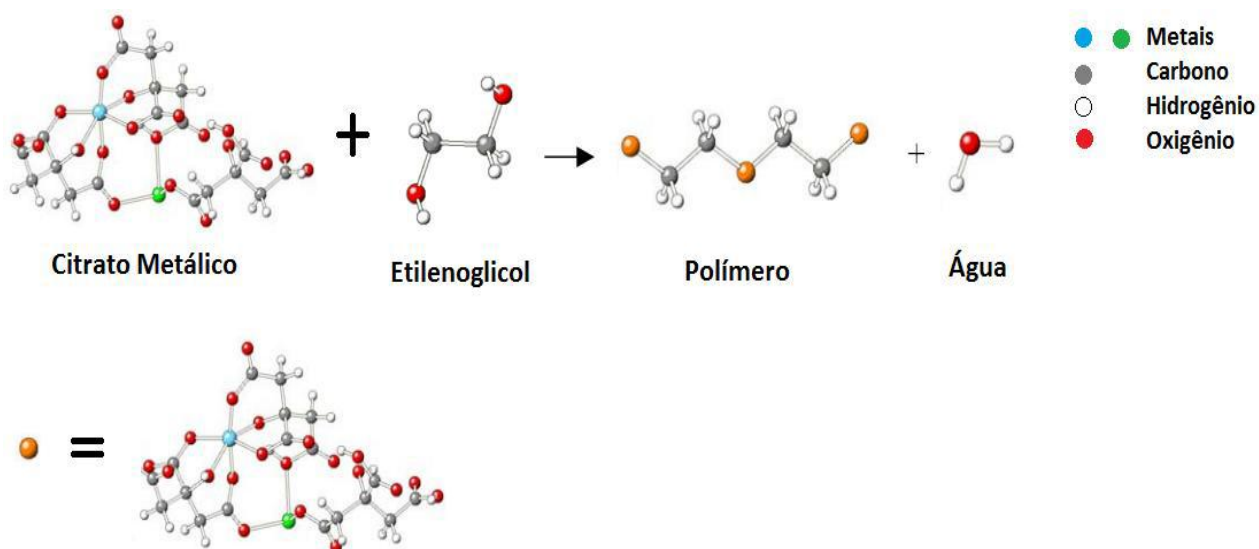
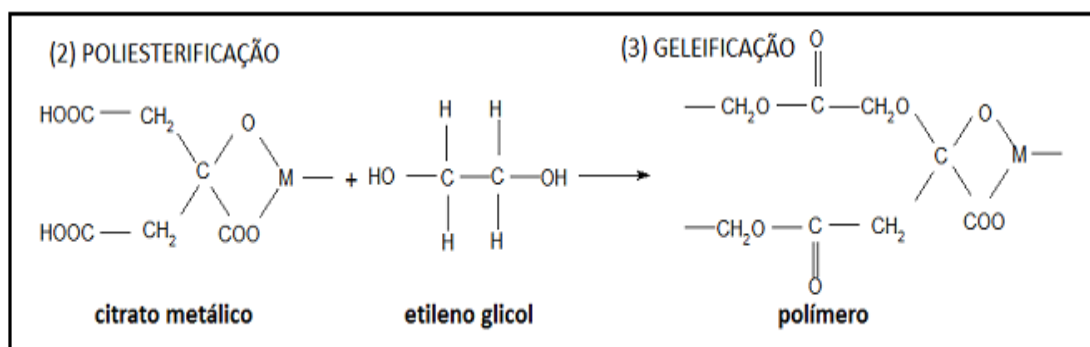


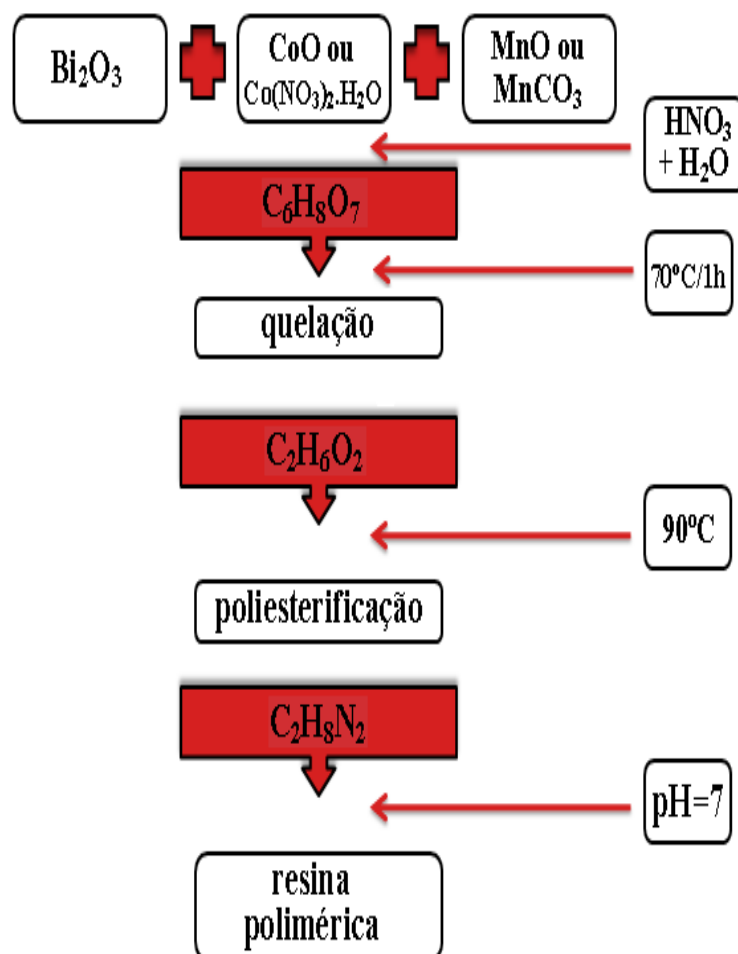
Figura 26: Fluxograma da reação de poliesterificação (LOPES, 2004).



**Figura 27:** Fluxograma da reação de poliesterificação a partir das fórmulas estruturais do citrato metálico, do poliálcool e do polímero.

### 5.1.1.3. Síntese via Método MPPM

Os compostos  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ ,  $\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_{1,8}\text{MnO}_4$ ,  $\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_{1,7}\text{MnO}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{Co}_{0,1}\text{Bi}_{1,9}\text{MnO}_4$ ,  $\text{Co}_{0,5}\text{Bi}_{1,5}\text{MnO}_4$ ,  $\text{Co}_{1,5}\text{Bi}_{0,5}\text{MnO}_4$  e  $\text{Co}_{1,7}\text{Bi}_{0,3}\text{MnO}_4$  foram sintetizados no *Laboratório de Materiais Avançados* (MAV), na Universidade Estadual Paulista – UNESP, Bauru – SP, Brasil e no *Institut des Sciences Chimiques*, na Université de Rennes 1, Rennes - França. Foram utilizados precursores óxidos, nitratos e carbonatos de alta pureza, pesados em proporções estequiométricas em balança (*Marte - AY 220*). Foram eles:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  - Aldrich (99,9%),  $\text{CoO}$  - Aldrich (99,9%),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - Aldrich (99,9%),  $\text{MnCO}_3$  - Aldrich (99,9%) e  $\text{MnO}$  - Aldrich (99,9%). Aos reagentes precursores foi misturada água destilada, em diferentes recipientes e nos casos de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$  e  $\text{MnO}$  foram adicionados 5 ml de ácido nítrico,  $\text{HNO}_3$  - (de concentração 15,2 mol/L, Aldrich, 99,9%), para a completa abertura destes. Ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  - Aldrich, 99,9%), estequiometricamente pesado, foi adicionado à solução, a qual foi submetida à temperatura de  $70^\circ\text{C}$ , em constante agitação, até a formação de um citrato metálico. Em seguida, um poliálcool, etilenoglicol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  - Aldrich, 99,9%), foi adicionado à solução e elevada a temperatura para  $90^\circ\text{C}$  para a polimerização da mesma, resultando na formação de uma resina polimérica (processo de poliesterificação) (Figura 28). Como etapa final, variou-se o *pH* da solução com a adição de etilenodiamina ( $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$  - Aldrich, 99,9%). A resina polimérica resultante deste processo foi pré-calcinada, em temperatura de  $400^\circ\text{C}$  (4h), para a completa expulsão de compostos orgânicos, resultando em um pó negro amorfo denominado *puff*.

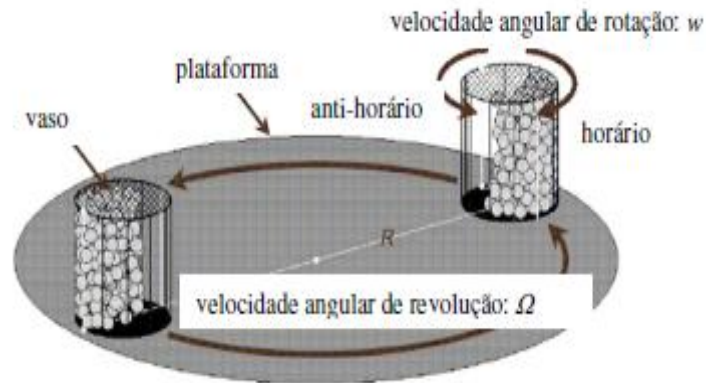


**Figura 28:** Sequência das etapas do processo de síntese via Método dos Precursores Poliméricos Modificados (MPPM).

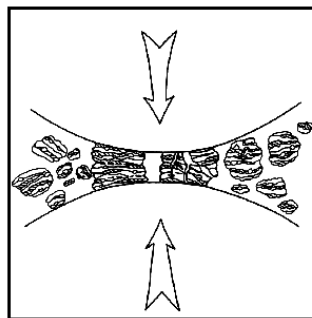
### 5.1.2. Síntese via Método mecanossíntese - MS

O método mecanossíntese (MS) constitui uma rota de processamento que permite a formação de materiais homogêneos a partir da mistura de óxidos precursores. Trata-se de uma técnica de moagem a altas energias, na qual os pós precursores são reunidos em um recipiente contendo esferas, ambos de alta dureza, cujo sistema é rotacionado ocorrendo o choque constante das esferas dentro do recipiente, conforme é ilustrado na Figura 29. Devido à colisão entre as esferas, as partículas do pó são constantemente pressionadas, fraturadas e laminadas, em um processo repetitivo. O processo de moagem propicia a aglomeração entre partículas favorecendo o aumento no seu tamanho, tornando-as mais rígidas conforme os

processos de fraturas e laminações vão ocorrendo (Figura 30), até que o tamanho de partícula alcance um valor limite.



**Figura 29:** Desenho esquemático de um moinho de bolas planetário (MURADÁS, 2007).



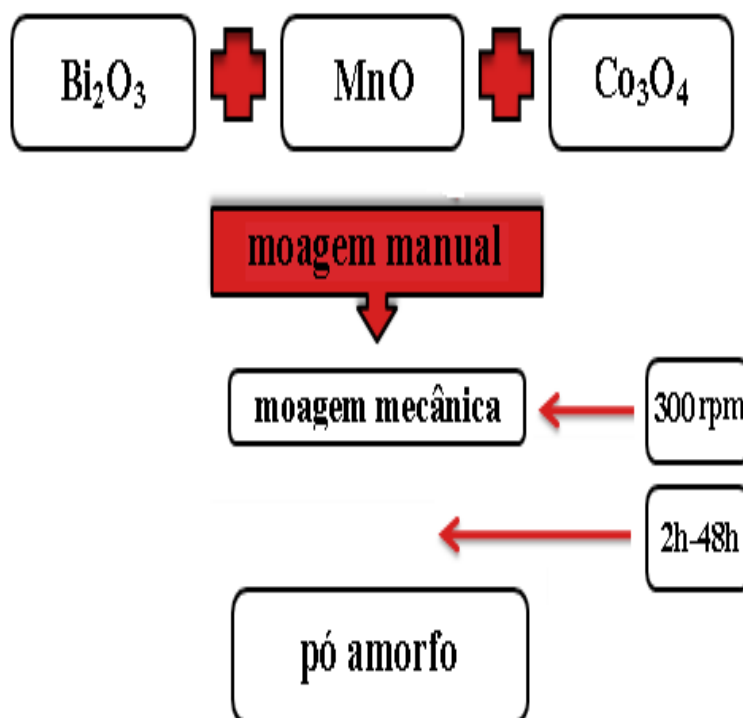
**Figura 30:** Colisão entre as esferas durante o processo de moagem via mecanossíntese de material na forma de pó (SANGUINO, 2010).

Dois fatores importantes a serem considerados na rota MS são a velocidade de moagem (frequência de rotação) e a temperatura, as quais são inter-relacionadas. O aumento da velocidade de rotação do sistema recipiente/esferas provoca um aumento de energia do sistema, que acarreta em um aumento da temperatura deste. Assim, a homogeneidade dos materiais está ligada à energia devido à sua rotação, porém, um aumento na magnitude da temperatura pode acelerar os processos de formação de fases resultando na presença de fases indesejadas.

O tempo necessário para a formação dos materiais pretendidos também constitui um ponto crítico na síntese de materiais via método MS, uma vez que a homogeneidade e formação das fases pretendidas para um material dependem dos processos de fraturas e laminações das partículas destes, sendo necessário um intervalo de tempo que respeite todas

as etapas do processo de moagem e isso também depende do material a ser sintetizado e da relação massa de material/massa das esferas.

Os compostos  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ ,  $\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_{1,8}\text{MnO}_4$  e  $\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_{1,7}\text{MnO}_4$  foram obtidos via método mecanossíntese no *Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid – ICMM*, Madri - Espanha, a fim de comparar as propriedades físicas destes compostos sintetizados pelos dois diferentes métodos (MS e MPPM). Os óxidos MnO – Aldrich (99,9%),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  - Aldrich (99,9%) e  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  – Aldrich (99,9%) foram pesados em proporções estequiométricas e misturados em cadinho de ágata, somando um total de 10 gramas da mistura, a qual foi misturada mecanicamente por moagem a altas energias com o uso de um moinho planetário de bolas (*Fritsch Pulverisette 6*). As moagens foram realizadas em atmosfera de ar e em recipiente de tungstênio, de volume  $250\text{ cm}^3$ , contendo sete bolas de tungstênio, com 2 cm de diâmetro e 63g de massa, cada uma. Todo o processo de moagem foi realizado com velocidade de rotação de 300 rpm, com intervalos de tempo variando de 2h até 48h. A Figura 31 ilustra todas as etapas do processo de síntese via MS. Os pós amorfos, resultantes de cada moagem, foram submetidos à DRX a fim de verificar a evolução do processo de moagem.



**Figura 31:** Sequência das etapas do processo de síntese via Método Mecanossíntese (MS).

## 5.2. Tratamentos térmicos e processo de sinterização

Partindo-se do princípio de que os materiais sintetizados por ambos os métodos aqui descritos resultam em materiais amorfos, tratamentos térmicos e etapas de sinterização destes materiais são necessários para concluir o processo de formação das fases cristalinas pretendidas. Nesta etapa, os processos termodinâmicos que ocorrem são dependentes da temperatura, bem como da estequiometria dos elementos presentes e do tempo (ASKELAND e PHULÉ, 2003). O diagrama de fases mostrado na Figura 32 contém a região cuja formação do composto  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  ocorre.

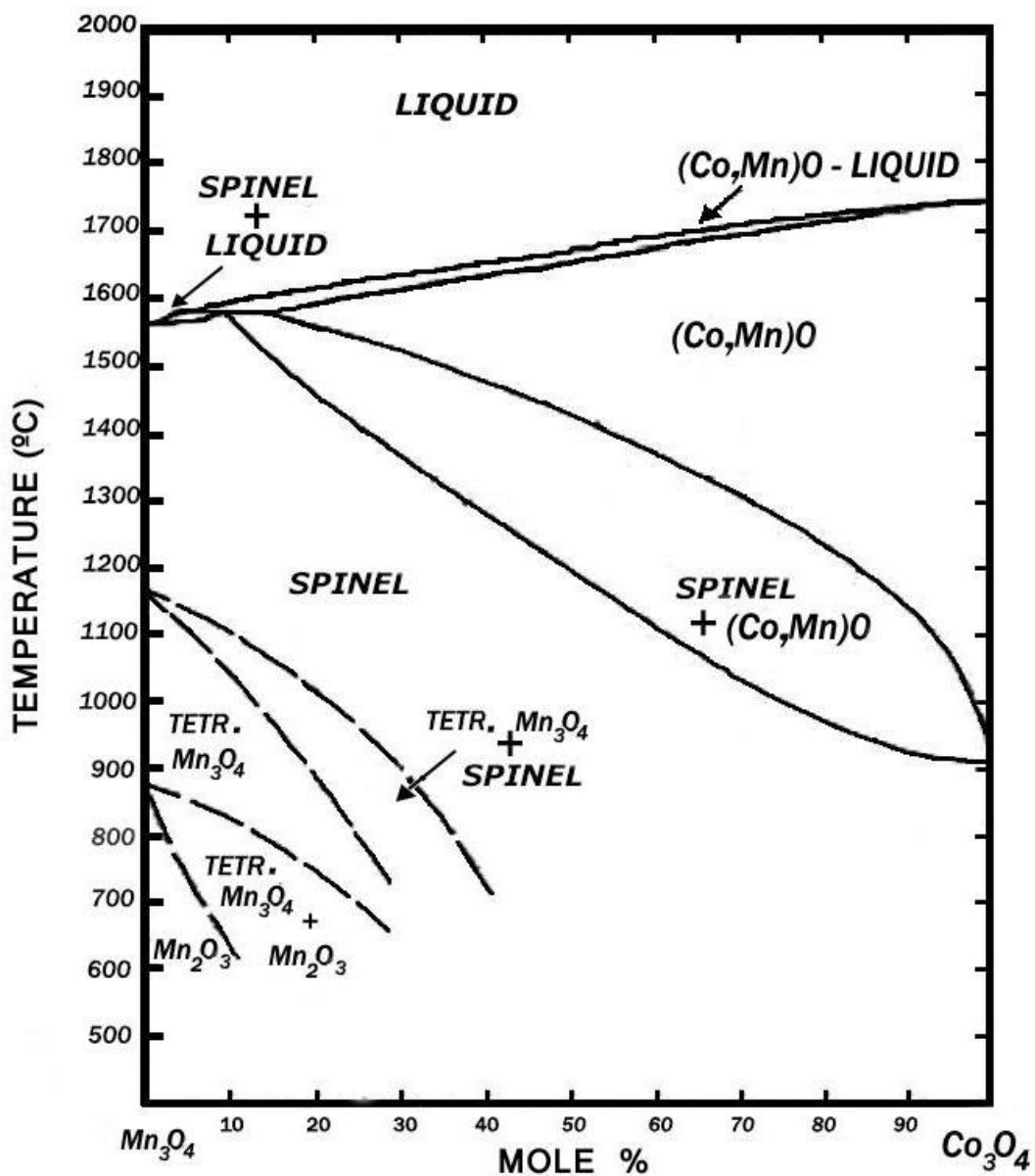
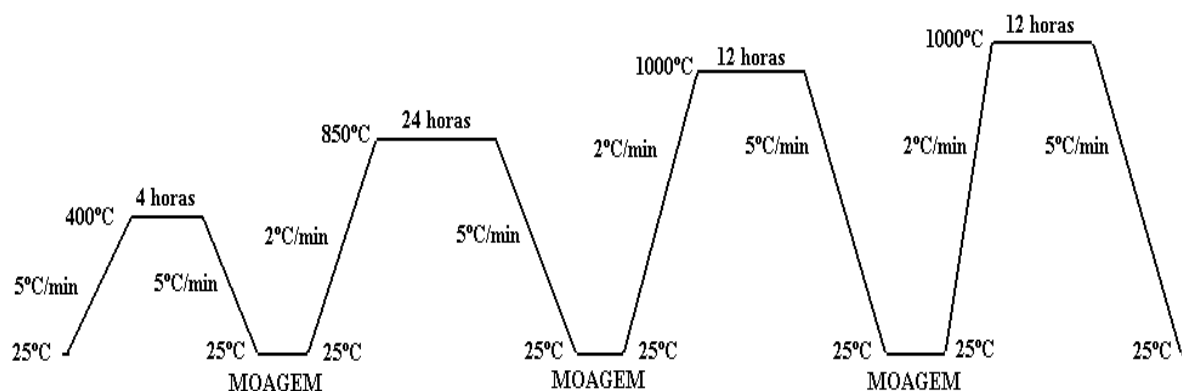


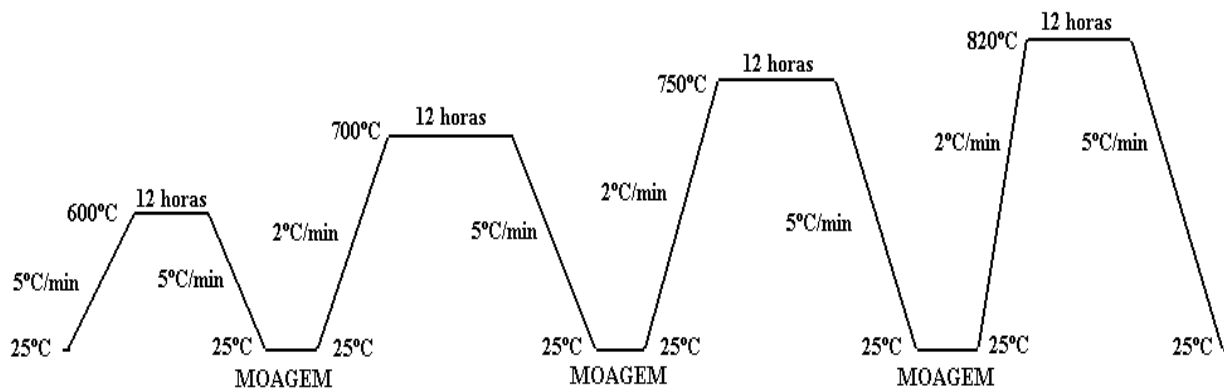
Figura 32: Diagrama de fases do sistema  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  -  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , sob pressão atmosférica (BORDENEUVE, 2009).

A partir da Figura 32 nota-se que a região de formação para o composto  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , o qual é oriundo do sistema  $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ , tendo como extremos do diagrama de fases os compostos  $\text{Mn}_3\text{O}_4 - \text{Co}_3\text{O}_4$  é razoavelmente grande e possui dependência na temperatura e no percentual molar dos óxidos precursores de manganês e cobalto.

Foram realizados tratamentos térmicos, em atmosfera de ar, nas temperaturas de  $850^\circ\text{C}$  (24h) e  $1000^\circ\text{C}$  (24h) para os compostos  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$ , na sequência descrita na Figura 33 e  $600^\circ(12\text{h})$ ,  $700^\circ(12\text{h})$ ,  $750^\circ(12\text{h})$  e  $820^\circ\text{C}$  (12h) para os compostos  $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$  na sequência descrita na Figura 34. Moagens intermediárias foram realizadas após cada etapa do tratamento térmico, utilizando um cadinho de *Ágata* para a obtenção de óxidos homogêneos e sem presença de fases espúrias. O mesmo procedimento de moagem foi utilizado no caso do sistema  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  sintetizado via MS, tendo sido este submetido às temperaturas de  $400^\circ\text{C}$  à  $1000^\circ\text{C}$ , entre 2h e 48h, e DRX após cada etapa para acompanhar a formação das fases pretendidas.



**Figura 33:** Desenho esquemático do tratamento térmico seguido na preparação das amostras  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$ , sintetizadas via MPPM.



**Figura 34:** Desenho esquemático do tratamento térmico seguido na preparação das amostras  $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$ , sintetizadas via MPPM.

### 5.3. Técnicas de caracterização

#### 5.3.1. Difração de raios X

Medidas de difração de raios X (DRX) (Apêndice D), pelo método do pó, foram realizadas para obtenção dos perfis cristalográficos de todos os materiais sintetizados. Para tal, foram utilizados os difratômetros *Rint Ultima Rigaku*, da UNESP de Araraquara – SP - Brasil, e *Bruker D8 Discover* da *Université de Rennes 1* – Rennes - França, com fontes de raios X ambas na configuração *Bragg - Brentano*, 40kV e 40 mA, utilizando radiação monocromática do cobre ( $\lambda_{ka} = 1,5406 \text{ \AA}$ ) (Apêndice D), em temperatura ambiente e em modo contínuo, com intervalos de  $2\theta$  variando de 0 até  $120^\circ$  e passo de varredura de  $0,02^\circ/\text{s}$  ( $2\theta$ ). Os perfis experimentais foram comparados com um perfil cristalográfico de  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  (ficha n.º. 84-0482) armazenado em banco de dados (*ICDD – International Center of Diffraction Data*).

#### 5.3.2. Refinamentos de Rietveld

Refinamentos estruturais dos perfis de DRX foram feitos utilizando o método de Rietveld (Apêndice G), com base no critério dos mínimos quadrados, usando os programas *GSAS* e *FULLPROF suite*. Todos os picos de Bragg presentes nos difratogramas foram ajustados usando a função de perfil de *Thomson – Cox – Hasting*, o perfil de cada pico foi ajustado usando uma função de *pseudo - Voigt*, considerando as formas de *Gauss* e *Lorentz* dos picos presentes nos perfis experimentais. Foram refinados os parâmetros de celas unitárias, determinação de tamanhos de cristalitos, efeitos de microdeformações, análises quantitativas de fases, determinação de estruturas cristalinas, determinação de orientações preferenciais, função zero do detector, fator de escala e linhas de bases, utilizando uma função polinomial de *Chebyshev*.

#### 5.3.3. Microscopia eletrônica de varredura

As medidas de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Energia dispersiva por raios X (EDX) (Apêndice H) foram realizadas na Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, Departamento de engenharia de materiais – DEMA, São Carlos – SP, Brasil, e na *Université de Rennes 1*, Institut des Sciences Chimiques, Centre de Microscopie électronique



à balayage et microanalyse - CMEBA, Rennes, França. Foram utilizados os equipamentos *OXFORD Philips FEG XL 30 e JSM 6301F – JEOL JSM 6400 – OXFORD* para o estudo da morfologia e microestrutura das amostras, bem como análises quantitativas dos elementos químicos presentes em cada material (Apêndice H).

#### 5.3.4. Medidas magnéticas

Medidas magnéticas das composições  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  e  $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$  foram realizadas na Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Departamento de Física, São Carlos – SP, Brasil e na *Université de Rennes 1, Institut des Sciences Chimiques*, Rennes, França. As medidas foram realizadas usando os magnetômetros *Quantum Design MPMS-XL5 SQUID (Superconducting Quantum Interference Device)* e *Quantum Design Model-6000 PPMS (Physical Properties Measurement System)*. Todas as amostras foram estudadas em condições idênticas. Medidas de magnetização como uma função da temperatura (MxT) foram obtidas nos modos *Zero Field-cooled (ZFC)* e *Field-cooled (FC)*, sob campo aplicado de 100 Oe. Inicialmente, os materiais foram resfriados até 2K, sem presença de campo magnético aplicado, em seguida, a resposta magnética dos materiais foi medida enquanto a temperatura era elevada de 2 K até 300 K / 400 K (modo *ZFC*), com um campo aplicado de 100 Oe. Por fim, as curvas MxT no modo *FC* foram medidas, também sob o mesmo campo magnético, enquanto a amostra era resfriada de 400 K / 300 K até 2 K. Medidas da susceptibilidade magnética  $\chi$ , no modo *DC*, foram realizadas no estado paramagnético acima da temperatura de transição magnética  $T_C$  dos materiais, sob campo aplicado de 10 kOe. Curvas de histereses MxH foram registradas para todos os materiais, em temperaturas de 10 K e com campo aplicado variando de -50 kOe até 50 kOe.



# CHAPITRE 6

---

## 6. RÉSULTATS ET DISCUSSION

*Ce chapitre présente une discussion détaillée des résultats obtenus sur  $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$  et  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$ , synthétisés par les méthodes MPPM et MS, et caractérisés par DRX et MEB-EDS. Les données magnétiques sont présentées dans ses différentes approches (cycles ZFC/FC, cycles d'aimantation  $M(H)$  et susceptibilité paramagnétique). Ce chapitre est divisé en 3 sections : d'abord le système  $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$  (substitution partielle du Bi par du Co), ensuite le système  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  (substitution partielle du Co par du Bi), puis l'étude de l'attaque chimique ("etching") du composé  $\text{Bi}_{0.1}\text{Co}_{1.9}\text{MnO}_4$ .*

# CAPÍTULO 6

---

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

*Este capítulo apresenta os resultados obtidos e as discussões para os sistemas  $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$  e  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$ , sintetizados via métodos MPPM e MS e caracterizados via DRX, MEV-EDX e dados de magnetismo (curvas  $M \times T$ , nos modos ZFC e FC, inverso da susceptibilidade versus  $T$  e curvas de histereses  $M \times H$ ). Este capítulo está dividido em três seções: o sistema  $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$ , o sistema  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  e o ataque químico do composto  $\text{Bi}_{0.1}\text{Co}_{1.9}\text{MnO}_4$ .*

## Chapitre 6. RÉSULTATS ET DISCUSSION

### 6.1. $\text{Bi}_2\text{MnO}_4$ et sa solution solide $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$

#### 6.1.1. Caractérisation structurale

Le matériau de formule nominale  $\text{Bi}_2\text{MnO}_4$  a été synthétisé par la technique MPPM (Annexe C) et calciné dans les mêmes conditions que la série  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  présentée à la section 6.2. Le composé  $\text{Bi}_2\text{MnO}_4$  ne possède pas de fiche ICDD répertoriée, sa seule référence étant celle de Hulliger (HULLIGER, 1976) qui le décrit comme une spinelle à structure cubique. Ce composé serait apte à recevoir l'ion  $\text{Co}^{3+}$ , d'un rayon ionique inférieur à celui de  $\text{Bi}^{3+}$  et donc, susceptible de former des composés purs au-delà de la limite de solubilité du Bi dans  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ . Lors de nos études, il nous a été difficile de déceler par DRX la phase recherchée parmi les phases possibles ( $\text{BiMn}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et  $\text{BiO}$ ). Nous avons néanmoins essayé de synthétiser une nouvelle série,  $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$ , avec  $x(\text{Co}) = 0.1, 0.5, 1.5$  et  $1.7$ , ce dernier étant de composition analogue ( $\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_{1.7}\text{MnO}_4$ ) à celui présenté ailleurs dans ce mémoire. Nous avons pu déceler une variation des paramètres de maille compatible avec la substitution du Bi par le Co et, compte tenu de ces résultats tout-à-fait reproductibles mais préliminaires, des efforts seront faits à l'avenir pour l'obtention de matériaux purs à partir de cette nouvelle spinelle peu connue.

#### 6.1.2. Analyse microscopique

La morphologie a été caractérisée par MEB. Les grains sont de taille et forme variées en fonction de la quantité de Co, avec une tendance à l'agglomération pour les teneurs élevées en Co. Il faut signaler que, même pour des compositions identiques dans les deux séries étudiées, la forme et la taille des grains dépendent de la matrice initiale, à savoir le  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  substitué par du Bi ou le  $\text{Bi}_2\text{MnO}_4$  substitué par du Co. L'analyse par EDX permet d'écarter la présence d'autres éléments dans ces matériaux mais ne permet pas d'éliminer l'éventuelle formation de phases secondaires associées aux éléments déjà présents (Bi, Co, Mn et O). Une estimation de la composition a été réalisée à partir des données EDX. Une différence de composition est attendue compte tenu de la volatilité du Co et du Bi et des difficultés d'insertion de ces éléments dans les structures initiales. Encore une fois, ces résultats sont encourageants pour donner une suite à la synthèse de cette nouvelle série.

### 6.1.3. Caractérisation magnétique

La caractérisation magnétique a été réalisée par cycles ZFC/FC,  $M(H)$  et susceptibilité magnétique à haute température. Le cycle ZFC/FC de  $\text{Bi}_2\text{MnO}_4$  ne met pas en évidence un comportement AFM et/ou FM avec, toutefois, un épaulement vers 50 K, pouvant être attribué aux phases parasites (Co-O, Mn-O). L'incorporation du Co dans la matrice  $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$  montre un comportement typique des systèmes ferrimagnétiques, avec transition AFM très accentuée ( $T_{\text{max}} \sim 156\text{-}175$  K) et transition FM à  $T_C \sim 161 - 181$  K, en augmentation avec le contenu en Co. Ces comportements sont similaires à ceux observés dans  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  dont il sera question plus tard, et qui seront interprétés comme la présence des interactions AFM  $\text{Co}^{2+}\text{-Co}^{2+}$  pour les ions situés en site tétraédrique et de double-échange ferromagnétique  $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$  pour les ions en site octaédrique. Cette coexistence AFM/FM est confirmée par les mesures de susceptibilité. Ainsi, une température de Curie-Weiss très élevée, pouvant atteindre plusieurs centaines de degrés ( $\Theta_{\text{CW}} = -373$  K pour  $x(\text{Co}) = 1.5$ ) indique des interactions AFM fortes dues aux couplages  $\text{Co}^{2+}\text{-Co}^{2+}$ , en augmentation avec la quantité de cobalt insérée. Le moment effectif augmente avec la concentration en cobalt due à l'apparition de fluctuations de valence du Mn et du renforcement des interactions Mn-Mn de double échange. La valeur de  $8,4 \mu_B$  est compatible avec les états d'oxydation du Co et Mn dans cette structure, comme il sera discuté en détail lors d'un prochain chapitre. Notons que des mesures réalisées sous 100 Oe en mode « sweep » (balayage continu en température) et sous 10 kOe en mode « stabilisation » et avec une plus grande précision dans le signal obtenu, donnent des résultats entièrement compatibles dans la région paramagnétique, comme le montrent les figures 40.a et 41.a, pour le composé  $\text{Bi}_2\text{MnO}_4$  non-substitué.

L'évolution de la composante ferromagnétique est nettement visible dans les cycles  $M(H)$  à  $T = 10$  K. Le matériau initial,  $\text{Bi}_2\text{MnO}_4$ , présente une linéarité parfaite de  $M$ -vs- $H$  laissant envisager un ordre AFM qui, cependant, n'est pas évident d'après les cycles ZFC/FC. L'insertion de faibles quantités de Co modifie ce comportement, et un cycle d'hystérèse, avec des champs coercitifs  $H_C$  de l'ordre de 3000 à 4000 Oe, se superpose à la variation linéaire de  $M$ -vs- $H$  à champs forts. Ce comportement évolue avec la quantité de Co, et atteint une allure qui sera retrouvée plus tard, lors de nos études de la série  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$ . L'allure finale, avec un cycle ferromagnétique régulier et une aimantation à champ forts rapprochant la saturation, est celle des composés ferrimagnétiques que nous décrirons plus tard. Quant aux valeurs « à saturation » (valeurs de  $M_{50\text{kOe}}$ ), celles-ci restent inférieures à  $0.5 \mu_B$  et suggèrent un mécanisme d'interaction AFM entre les deux sous-réseaux ferromagnétiques.

### 6.1.4 Conclusions et perspectives de l'étude de la série $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$

A partir de nos données DRX, nous pouvons affirmer que la méthode MPPM semble bien adaptée pour l'obtention d'un matériau du type  $\text{Bi}_2\text{MnO}_4$ . L'insertion du Co à la place du Bi a un effet positif, des points de vue de l'homogénéité de la phase et des propriétés physico-chimiques du système  $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$ . Les diffractogrammes RX montrent une évolution structurale vers des phases connues du type  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  et confirment l'insertion du Co à la place du Bi, tandis que la taille et la forme des grains évoluent vers des particules plus grosses et plus arrondies. Les propriétés magnétiques se trouvent confirmées puisque nous retrouvons le comportement ferrimagnétique (compétition entre les interactions AFM et FM) de ces oxydes. L'évolution de la température  $\Theta_{\text{CW}}$ , du champ coercitif  $H_C$ , de la valeur de l'aimantation à champs élevés, entre autres, vont toutes dans le sens d'une amélioration des interactions de double-échange  $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$  tandis que les interactions AFM propres au sous-réseau tétraédrique des ions  $\text{Co}^{2+}$  commencent à apparaître et se renforcent au fur et à mesure de l'augmentation de la quantité de cobalt. Ces résultats, préliminaires mais très encourageants, montrent une approche de synthèse méritant d'être poursuivie dans le but d'obtenir des matériaux multiferroïques d'une très grande performance.

## 6.2. $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ et sa solution solide $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$

### 6.2.1. Caractérisation structurale

#### 6.2.1.1. Le composé $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ .

Dans une première étape, le composé non-substitué a été étudié après calcination à différentes températures  $T_{\text{cal}}$  (600°C, 700°C, 800°C, 900°C et 1000°C, calcination de 12h) et comparé au matériau synthétisé par voie MPPM, calciné à 1000 °C pendant 24h. Tous les échantillons présentent le même arrangement structural, à savoir, une structure spinelle cubique, groupe spatial  $Fd3m$ , indexée parfaitement d'après la fiche n° 84-0482 de l'ICDD. Il en suit que les deux méthodes d'élaboration se sont montrées efficaces pour l'obtention du produit recherché. Cependant, une discussion fine des résultats montrerait que la technique de mécanoactivation est idéale pour l'obtention d'une phase pure à des températures de quelques centaines de degrés inférieures à celle nécessaire pour l'obtention d'un produit de même qualité élaboré par la technique MPPM. Le paramètre de maille augmente progressivement avec la température de calcination. Cette variation du paramètre de maille avec la température de calcination peut être associée à un réarrangement cationique du Co et du Mn dans les sites tétraédriques et octaédriques de la structure spinelle (DOS SANTOS et. al., 2013-b)

(BORDENEUVE et. al., 2009). La taille des cristallites varie linéairement avec la température de calcination pour atteindre la valeur de 104 nm à  $T_{\text{cal}}$  de 900 °C. D'une façon analogue à la précédente discussion, la taille de grains n'évolue plus pour des températures de calcination supérieures et nous pouvons donc conclure que la température de 900 °C semblerait la température idéale pour l'obtention d'une phase pure, tandis que la méthode MPPM nécessite une température de synthèse de 1000 °C, voire supérieure, pour atteindre les mêmes propriétés structurales.

#### 6.2.1.2. Le système $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$ synthétisé par MPPM.

L'étude de la substitution partielle du Co par du Bi a été également menée avec les deux méthodes de synthèse. Nous nous référons ici à la technique MPPM. Ici encore, tous les matériaux préparés ont été caractérisés par DRX, après frittage à 1100 °C pendant 24 heures. Tous les spectres DRX ont été indexés suivant la fiche n°. 84-0482 de la banque de données ICDD. Les composés avec  $x = 0.1$  et  $0.2$  ne montrent pas, dans la limite de détection des DRX, de phases secondaires. Ceci n'est pas le cas pour  $x = 0.3$ , pour lequel une faible quantité d'oxyde BiO semble être présente. Le paramètre de la maille cubique augmente progressivement avec  $x$ , à savoir de 8,2710 Å pour  $x = 0$  à 8,2942 Å pour  $x = 0.2$ . La valeur de  $a = 8,3010$  Å pour  $x = 0.3$ , quoique en augmentation par rapport aux autres composés, semble stagner et ne suit plus une évolution linéaire avec  $x$ . Ceci constitue un indice qu'un effet de saturation est atteint et que nous interprétons comme la limite de solubilité du Bi dans la structure, phénomène essentiellement dû à la grande différence de taille entre l'ion  $\text{Bi}^{3+}$  (1,17Å) et les ions  $\text{Co}^{3+}$  (0,65Å) et  $\text{Mn}^{3+}$  (0,78Å).

#### 6.2.1.3. Le système $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$ synthétisé par MS.

Cette série a été également synthétisée par voie MS, à l'Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid (ICMM), Espagne. Les résultats concernant les composés  $\text{Bi}_{0.1}\text{Co}_{1.9}\text{MnO}_4$ ,  $\text{Bi}_{0.2}\text{Co}_{1.8}\text{MnO}_4$  et  $\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_{1.7}\text{MnO}_4$ , ainsi que le composé pur  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , sont toujours en cours d'analyse et ne font pas partie de notre présentation dans ce manuscrit. Bien entendu, l'ensemble de cette recherche, en particulier la caractérisation structurale, la morphologie et les propriétés magnétiques seront bientôt soumises à publication. Nous noterons, toutefois, que cette série substituée sera analysée suivant la même méthodologie que le composé non substitué,  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  (voir §§.6.2.1.1 et 6.2.2.1). Les résultats obtenus jusqu'ici sont complètement concordants avec nos hypothèses initiales, à savoir, le maintien

de la structure cristallographique de départ, une légère modification de la taille et de la forme des grains et une amélioration substantielle des propriétés ferromagnétiques

## 6.2.2. Analyse microscopique

### 6.2.2.1. Composé $Co_2MnO_4$ synthétisé par MS.

Les observations par Microscopie MEB montrent une microstructure bien homogène, avec une taille de grains augmentant progressivement avec la température de calcination (de 600 à 1000 °C) du composé préparé par mécanoactivation, jusqu'à atteindre une taille d'environ 1,5  $\mu\text{m}$  (variation comprise entre 0,7 et 2,4  $\mu\text{m}$ ).

### 6.2.2.2. Le système $Bi_xCo_{2-x}MnO_4$ synthétisé par MPPM.

La morphologie des grains de la série  $Bi_xCo_{2-x}MnO_4$  varie qualitativement avec le contenu en Bi, et ces derniers évoluent d'une forme plutôt arrondie et de taille d'environ 1  $\mu\text{m}$  vers des formes polygonales et agglomérées se situant dans la gamme de 0,8 à 2,4  $\mu\text{m}$  pour  $x = 0.3$ . L'analyse de la composition chimique par EDX ne montre pas la présence d'autres éléments chimiques externes à ceux prévus par la synthèse. Cependant, une analyse quantitative de la composition chimique laisse entrevoir la difficulté du Bi à s'insérer d'une façon homogène dans la structure, avec une tendance à former des agglomérats d'oxyde BiO quand le contenu en Bi dépasse 20 %. Ainsi, l'analyse expérimentale pour les matériaux avec  $x = 0, 0.1$  et  $0.2$  donne les stœchiométries en cations métalliques suivantes  $Co_{1,97}Mn_{1,03}$ ,  $Bi_{0,07}Co_{1,82}$  et  $Bi_{0,17}Co_{1,73}$ , respectivement, tandis que pour  $x = 0.3$ , on trouve  $Bi_{0,09}Co_{1,58}$ . Ceci confirme notre hypothèse initiale d'un effet de saturation (ou limite de solubilité) du Bi dans cette structure spinelle.

## 6.2.3. Caractérisation magnétique: série $Bi_xCo_{2-x}MnO_4$ synthétisée par MPPM

D'une façon générale, nous pouvons avancer les résultats suivants : des interactions antiferromagnétiques et ferromagnétiques coexistent dans ces systèmes, situation souvent observée dans un matériau ferrimagnétique, avec des températures de Curie Weiss ( $\Theta_{cw}$ ) extrêmement élevées et négatives, de -630 K ( $x = 0$ ) à -540 K ( $x = 0.3$ ). La présence du Bi ne modifie pas la nature ferrimagnétique, même si la température de Curie ( $T_C$ ), l'aimantation à saturation ( $M_S$ ), le champ coercitif ( $H_C$ ) et la magnétisation  $M_{FC}$  lors du refroidissement sous champ, varient avec la concentration en bismuth. Ce comportement est interprété dans notre travail dans le cadre d'un modèle type AFM-FM avec « *spin-canting* », même si d'autres



auteurs signalent la possibilité d'une transition de type Hopkinson. Cette double interprétation est discutée et détaillée ci-dessous, au paragraphe 6.2.3.4.

#### 6.2.3.1. Cycles ZFC/FC.

Le comportement global est celui d'un matériau ferrimagnétique, avec une transition AFM bien marquée par un maximum de susceptibilité à  $T_{\max}$  (~170 K) lors du mode ZFC, une transition ferromagnétique à  $T_C$  (~180-185 K), un comportement paramagnétique à  $T > T_C$ , et une aimantation en mode FC qui augmente progressivement quand on diminue la température, pour atteindre une valeur limite  $M_{FC}$  à  $T \rightarrow 0$ . Ces valeurs restent relativement constantes en fonction de la teneur en Bi, sauf pour la valeur de l'aimantation  $M_{FC}$  qui augmente d'une façon régulière, de 21 (uem/mol) jusqu'à 37 (uem/mol) pour  $x_{(Bi)} = 0.3$ . A noter une modification « subtile » de la forme des pics des courbes AFM, asymétriques dans le composé non-substitué mais devenant symétriques lorsque le Bi se positionne en sites tétraédriques.

#### 6.2.3.2. Etat paramagnétique

La susceptibilité magnétique a été mesurée bien au dessus de  $T_C$  et analysée par une loi de Curie-Weiss dans la gamme [300-400K]. Les températures  $\Theta_{CW}$  sont extrêmement négatives (entre -630 K pour  $x = 0$  et - 540 K, pour  $x = 0.3$ ), traduisant un comportement ferrimagnétique. Le moment effectif reste constant (8.2  $\mu_B$  par formule unitaire).

#### 6.2.3.3. Cycles d'aimantation $M(H)$ -loops.

Ces mesures, faites à 10 K dans l'état ordonné, permettent d'évaluer le champ coercitif  $H_C$  du matériau, ainsi qu'une valeur de l'aimantation « à saturation » ( $M_{50kOe}$ , valeur sous notre champ maximum de 50 kOe). Une évolution régulière de ces deux valeurs avec  $x(Bi)$  est constatée, avec  $M_{50kOe}$  passant du simple au double (0.63 à 1.07  $\mu_B$  par formule unitaire) et  $H_C$  diminuant de moitié (3360 à 1440 Oe) quand  $x$  passe de 0 à 0.3. Cependant, un tassement de l'aimantation  $M_{50kOe}$  est observé entre  $x = 0.2$  et 0.3, lié probablement à la limite de solubilité du Bi dans la structure, comme mentionné auparavant.

#### 6.2.3.4. Interprétation des données magnétiques

La présence du Bi, en substitution de l'ion  $Co^{3+}$  en site octaédrique, provoque des modifications importantes des propriétés magnétiques de l'ensemble du système, en particulier dues aux perturbations du réseau cationique A et du réseau cationique B. Ainsi, les interactions AFM intrasite ( $J_{AA}$ )  $Co^{2+}$ - $Co^{2+}$  (sites tétraédriques) se voient défavorisées, comme le montre la diminution de la température de Curie-Weiss  $\Theta_{CW}$ . Egalement, l'allure des pics AFM (d'une forme asymétrique vers une forme symétrique) souffre une modification

d'origine structurale (contraintes et/ou variation des paramètres de maille) à l'origine d'une désorientation des spins antiparallèles  $\text{Co}^{2+}$ , donnant lieu à l'apparition et au renforcement de la composante ferromagnétique due à un effet de « canting » des moments (BUCHOW, BOER, 2003) (GUIMARÃES, OLIVEIRA, 1998) (DOS-SANTOS et al., 2013). En contrepartie, les interactions intrasite type  $J_{\text{BB}}$ , intersites  $J_{\text{AB}}$  et du double-échange  $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$  sont renforcées par la présence du Bi, comme le montre l'augmentation très importante de la valeur  $M_{\text{FC}}$  (valeur de l'aimantation en mode FC, extrapolée à  $T = 0$ ). Plus la quantité de Bi insérée dans les sites octaédriques est grande, plus la valeur  $M_{\text{FC}}$  est importante, ceci est dû aux fluctuations de valence de l'ion manganèse, favorisant ainsi les interactions  $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$ . Un deuxième facteur de type structural peut-être à l'origine d'une modification de la réponse magnétique. Ainsi, en plus de la différence de taille cationique entre le substituant (Bi, 1,17Å) et l'ion substitué (Co, 0,65Å), voire le Mn (0,78Å), un effet de type Jahn-Teller propre à la présence de l'ion  $\text{Mn}^{3+}$  (JAROSH, 1987) peut être observé. Toutes ces distorsions pourraient être à l'origine d'une modification des interactions dans les sous-réseaux A, B ou entre eux.

Même si le caractère ferrimagnétique de ces systèmes est incontestable, un phénomène de type frustration devrait être également évoqué. Ainsi, les valeurs extrêmement élevées du  $\Theta_{\text{CW}}$ , en même temps que les valeurs relativement fortes de la température critique  $T_{\text{C}}$ , laissent entrevoir un état frustré donné par la relation  $f = |\Theta_{\text{CW}}|/T_{\text{C}}$ ,  $f$  étant le paramètre de frustration. Cependant, un des critères pour définir un état frustré est la condition  $f > 10$  ; or ce paramètre est de l'ordre de 3 à 3.5 pour nos systèmes, ce qui nous amène à penser que cet effet serait de moindre importance.

Il peut paraître paradoxal d'observer que les moments magnétiques effectifs de la série  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  restent constants (8,2  $\mu_{\text{B}}$ ) avec la substitution cationique  $\text{Co} \leftrightarrow \text{Bi}$ . Cette valeur correspond, en effet, à l'ensemble des contributions magnétiques des cations impliqués ( $\mu_{\text{Co}^{2+}} = \mu_{\text{Mn}^{4+}} = 3,87\mu_{\text{B}}$ ,  $\mu_{\text{Co}^{3+}} = \mu_{\text{Mn}^{3+}} = 4,90\mu_{\text{B}}$ ,  $\mu_{\text{Bi}^{3+}} = 0,0$ ). Basée sur les considérations d'occupation des sites, plusieurs auteurs ont avancé l'idée que l'ion  $\text{Co}^{\text{III}}$ , en configuration bas-spin  $3d^6\text{-}t_{2g}^6$ , existe en position octaédrique suivant la représentation  $(\text{Co}^{2+})[\text{Co}^{2+}_x(\text{Bi}^{3+}, \text{Co}^{\text{III}})_{1-x}\text{Mn}^{3+}_{1-x}\text{Mn}^{4+}_x]\text{O}_4$  (BORDENEUVE et al., 2010) (DOS-SANTOS et al., 2013). Ainsi, l'ion non-magnétique  $\text{Co}^{\text{III}}$  serait remplacé par un autre ion non-magnétique ( $\text{Bi}^{3+}$ ), d'où le moment effectif global resté inchangé.

D'autres auteurs (GAJBHIYE, PRASAD e BALAJI, 1999) signalent la possibilité d'une transition de type Hopkinson (HOPKINSON, 1890) (CULLITY e GRAHAM, 2009), c'est-à-dire, un système pour lequel l'état fondamental ferromagnétique est gelé à  $T=0$  à cause d'un champ anisotrope plus grand que le champ appliqué. Au fur et à mesure du

réchauffement, l'anisotropie du système tend à diminuer et les moments magnétiques de particules s'orientent avec le champ et résulte en un maximum de susceptibilité près de la température de transition magnétique. Ce phénomène a été cité à plusieurs reprises dans des systèmes monodomaines, où la taille de particules s'approche de celles de systèmes superparamagnétiques nanocristallins. Ceci est également associé à la rotation des parois des domaines magnétiques, dont la mobilité augmente au cours du réchauffement et conduit à une augmentation de l'aimantation à l'approche de la transition, pour ensuite tendre vers zéro dans l'état paramagnétique  $T > T_C$ . Sans pouvoir écarter complètement cette hypothèse, nous maintiendrons notre interprétation d'un modèle AFM-FM avec « *spin-canting* », modèle qui a fait ses preuves dans de nombreuses publications parues dans la littérature (DOS SANTOS, et. al. 2013) (RAJEEVAN, et. al., 2009) (RAJEEVAN, et. al., 2009-b).

Les cycles de magnétisation en fonction du champ appliqué sont typiques d'un matériau ferromagnétique, avec une tendance à la saturation à champ fort et une hystérèse très marquée à champ faible. La diminution du champ coercitif avec l'augmentation de la quantité en Bi est probablement liée à l'augmentation de la taille de grains et sa réciproque, diminution des joints de grains, d'où une diminution des centres d'ancrage des domaines ferromagnétiques. Il faut également noter que les valeurs « à saturation » à champ élevé ( $M_{50kOe}$ ) restent en-dessous de ceux attendus pour des spins parallèles  $Co^{2+}$  ( $gS = 3\mu_B$ ) et/ou  $Mn^{3+}$  ( $gS = 4\mu_B$ ), ce qui suggère l'existence d'interactions AFM entre sous-réseaux. Ajoutons à cela que l'aimantation continue à augmenter, quoi que très légèrement, bien au delà de la fermeture du cycle ferromagnétique, argument supplémentaire de la coexistence des interactions AFM et FM dans ce matériau ferrimagnétique.

### 6.3. Attaque chimique de la phase $Bi_{0,1}Co_{1,9}MnO_4$

Ce chapitre est consacré aux effets d'une attaque chimique de la phase  $Bi_{0,1}Co_{1,9}MnO_4$  synthétisée par la technique MPPM. Au cours de la synthèse, il s'était avéré que le matériau contenait des quantités infimes d'une phase secondaire, identifiée comme BiO. Cet oxyde, peu visible sur le diffractogramme RX, apparaissait nettement sur les clichés MEB et sa présence perturbait la réponse magnétique. Nous avons alors mené une étude sur les effets d'une attaque chimique pour éliminer cette phase parasite et observer les modifications magnétiques de l'ensemble. Ces résultats ont fait l'objet d'un article au *J. Magnetism and Magnetic Materials*.

L'attaque chimique a été réalisée sur un échantillon en poudre, immergé dans une solution d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  (15,2 mol/L) et d'eau distillée, à raison de 1 à 10, pour des durées de 30 minutes, 5 heures et 15 heures. Les résultats les plus satisfaisants ont été obtenus pour des temps courts (30 minutes). Les diffractogrammes RX ont révélé, après un lavage chimique de 30 minutes, la disparition totale de la phase parasite tandis que des traitements plus longs (5 h et 15 h) détruisaient partiellement le composé et conduisaient à des poudres amorphes. La structure spinelle est conservée sans variation du paramètre de maille. Les observations MEB confirment la disparition de l'oxyde excédentaire (situé notamment à la surface des grains), la destruction des agglomérats et la dispersion des grains, qui deviennent plus petits et de formes plus arrondies. La composition chimique montre une légère diminution de la teneur en Bi (~ 6%) mais également du Co (~ 2%), d'où une légère modification des propriétés magnétiques. Les compositions avant et après une attaque de 30 minutes sont, respectivement,  $\text{Bi}_{0.0853}\text{Co}_{1.8508}\text{Mn}_{1.1339}\text{O}_4$  et  $\text{Bi}_{0.0802}\text{Co}_{1.8171}\text{Mn}_{1.1821}\text{O}_4$ .

Les propriétés magnétiques après l'attaque chimique sont maintenues. Néanmoins, une diminution du moment effectif (de  $8.2 \mu_B$  à  $7.4 \mu_B$  par unité de formule) et une augmentation de  $\Theta_{CW}$  (de -552 K à -465K) sont à attribuer au plus faible contenu en Co. La présence du BiO à la surface des grains a plusieurs conséquences sur les cycles d'aimantation  $M(T)$  et  $M(H)$ . La forme des courbes ZFC est modifiée avec la disparition de l'oxyde : les contraintes structurales disparaissent et diminuent l'effet « *canting* » des spins antiparallèles  $\text{Co}^{2+}$ , les pics AFM deviennent asymétriques et similaires à ceux observés dans le composé non-substitué  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ . Les cycles  $M(H)$ -loops avant l'attaque présentent une légère distorsion à faible champ, liée probablement à la présence de l'oxyde BiO. Cette déformation disparaît après lavage et l'aimantation à saturation diminue de ~20% ; cette diminution correspond à la déformation du cycle d'aimantation, d'où une corrélation étroite entre ces phénomènes et la présence de BiO. Le champ coercitif  $H_C$  augmente du simple au double (de 1850 Oe à 3730 Oe), conséquence de la dispersion des grains et de la diminution de leur taille : le nombre de centres d'ancrage (« pinning centers »), responsables de l'alignement des domaines magnétiques, augmente, d'où une augmentation de  $H_C$ .

Nous pouvons donc confirmer les effets bénéfiques de l'attaque chimique réalisée pour une courte durée et sous des conditions relativement douces (1:10 = acide:eau), les contributions liées à l'oxyde BiO sont alors éliminées. Le comportement intrinsèque de la phase  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  (ici,  $\text{Bi}_{0.08}\text{Co}_{1.82}\text{MnO}_4$  après lavage) est mis en relief sans pour autant subir une modification notable des températures  $T_C$  et  $T_{\max}$  par rapport à la phase de départ.

# CAPÍTULO 6

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

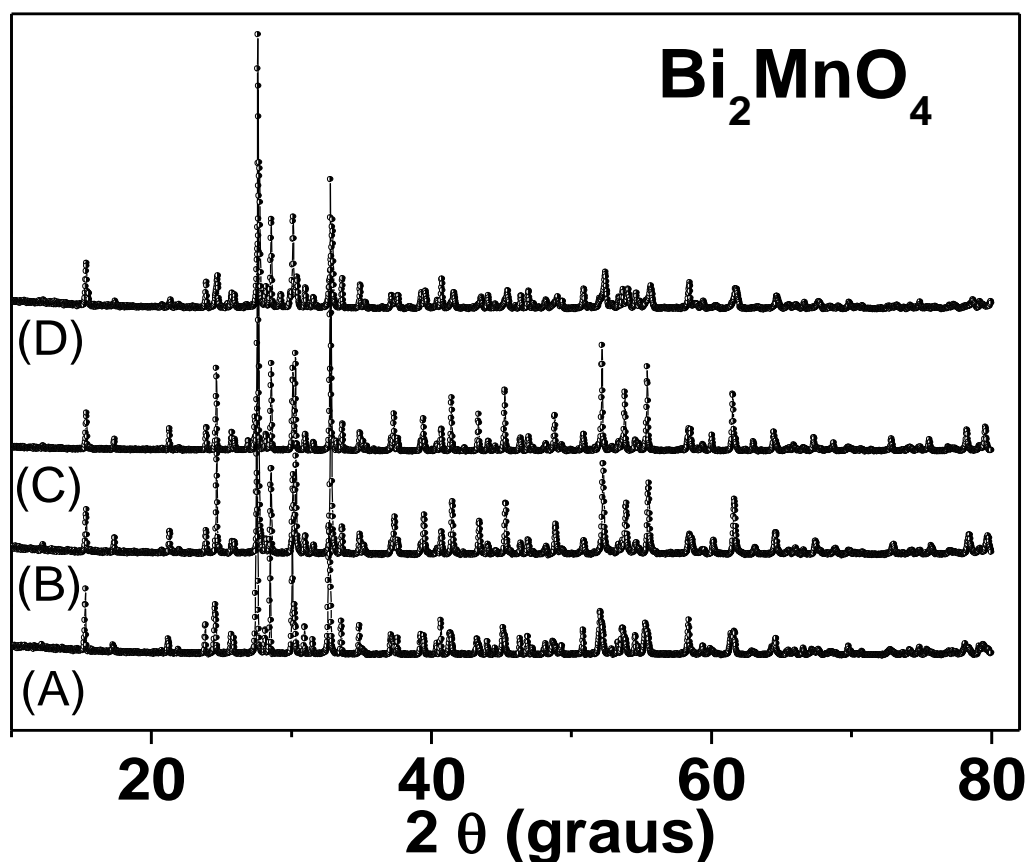
### 6.1. Composto $\text{Bi}_2\text{MnO}_4$

#### 6.1.1. Caracterização estrutural de $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$

A Figura 35 exibe quatro perfis de DRX do composto  $\text{Bi}_2\text{MnO}_4$ , no intervalo de  $10^\circ$  à  $80^\circ$ , todas sintetizadas pelo método MPPM (Apêndice C) e tratadas termicamente em condições experimentais idênticas, como já descrito no capítulo 05. De acordo com as informações obtidas via DRX, picos ocupando posições idênticas nos diferentes difratogramas podem ser visualizados em todos os perfis. No entanto, o composto  $\text{Bi}_2\text{MnO}_4$ , não possui ficha cristalográfica depositada em qualquer banco de dados, de modo que os picos referentes aos planos cristalográficos presentes em  $\text{Bi}_2\text{MnO}_4$  não puderam ser identificados. Ainda que sejam restritas as informações estruturais deste material, sua estrutura é descrita na literatura como um espinélio cúbico (HULLIGER, 1976), assim como o é  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ . A síntese de  $\text{Bi}_2\text{MnO}_4$  tornou-se parte deste trabalho devido à sua estrutura cristalina ser idêntica àquela de  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ . Outro fato que tornou a obtenção deste composto atraente foi que, caso seja possível a obtenção do composto puro (sem presença de fases espúrias), a substituição de Bi por Co, cujo raio iônico é menor, seria mais simples, de um ponto de vista termodinâmico, na síntese das composições pretendidas neste trabalho:  $\text{Co}_{1,9}\text{Bi}_{0,1}\text{MnO}_4$ ,  $\text{Co}_{1,8}\text{Bi}_{0,2}\text{MnO}_4$  e  $\text{Co}_{1,7}\text{Bi}_{0,3}\text{MnO}_4$ .

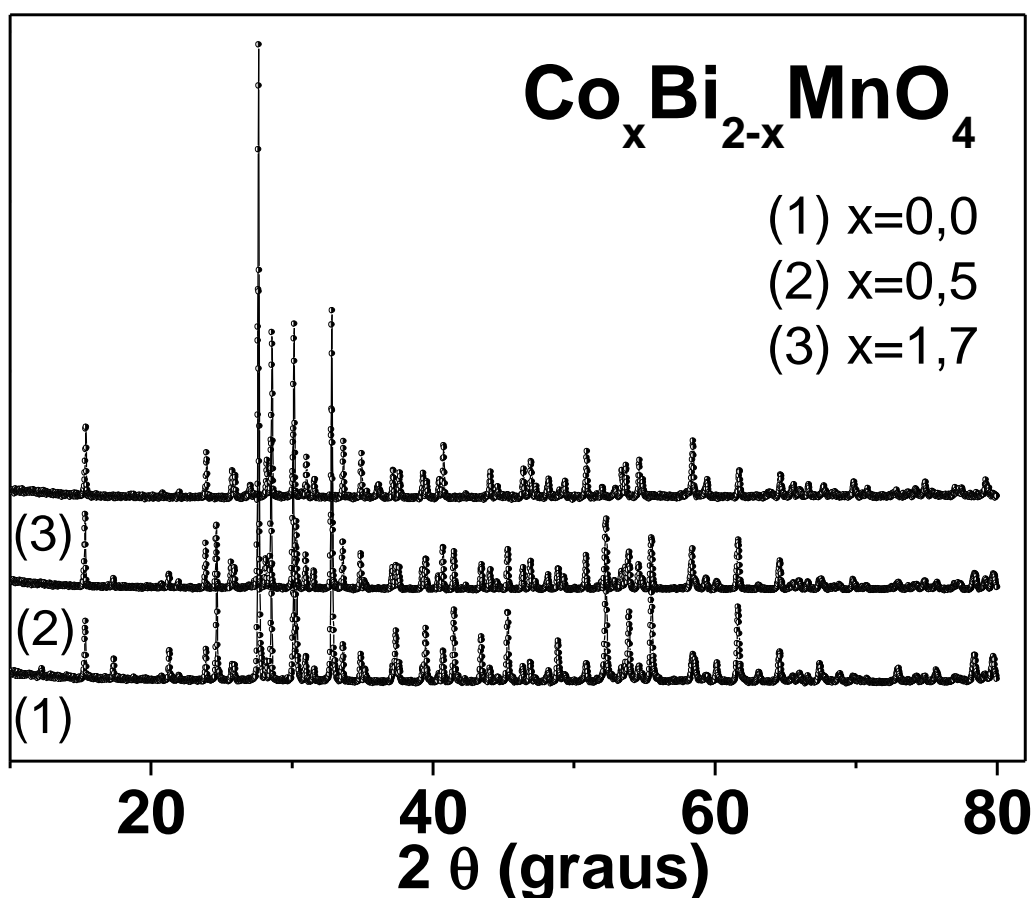
Com o uso do *software DIFFRAC.EVA*, instalado no equipamento de RX *Bruker D8 Discover* na *Université de Rennes 1*, Rennes - França, foi realizada uma busca pelas possíveis fases cristalográficas presentes nos compostos exibidos na Figura 35, com a estequiometria de  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ . Considerando ser desconhecida a posição dos picos presentes na fase requerida ( $\text{Bi}_2\text{MnO}_4$ ), foram encontrados picos em posições similares àqueles contidos nas fases  $\text{BiMn}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{BiO}$ . Uma vez que existe a dificuldade na formação dos compostos com estruturas perovskitas e/ou espinélios contendo bismuto na sua composição, devido ao seu raio iônico e às questões termodinâmicas, tais fases óxidas ricas em Bi são facilmente formadas ao invés dos cátions  $\text{Bi}^+$  ocuparem os sítios A e B nas estruturas  $\text{ABO}_3$  e/ou  $\text{AB}_2\text{O}_4$  (ASKELAND e PHULÉ, 2003). No entanto, não se pode afirmar que as fases encontradas a partir do programa *DIFFRAC.EVA* ( $\text{BiMn}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{BiO}$ ) realmente estejam presentes nas

amostras estudadas, pois é possível que a posição de alguns dos picos referentes aos planos cristalográficos de  $\text{Bi}_2\text{MnO}_4$  coincidam com aqueles dos compostos acima citados.



**Figura 35:** Perfis de difração de raios X de quatro amostras de composição (A), (B), (C) e (D) todas de composição  $\text{Bi}_2\text{MnO}_4$ , sintetizadas via método MPPM e tratadas na temperatura de  $750^\circ\text{C}$ , por 12h.

A Figura 36 exibe os perfis de DRX do composto  $\text{Bi}_2\text{MnO}_4$ , sem presença de Co e após a substituição de Bi por Co, resultando nos compostos  $\text{Co}_{0,5}\text{Bi}_{1,5}\text{MnO}_4$  e  $\text{Co}_{1,7}\text{Bi}_{0,3}\text{MnO}_4$ . Também foram sintetizados para este trabalho os compostos  $\text{Co}_{0,1}\text{Bi}_{1,9}\text{MnO}_4$  e  $\text{Co}_{1,5}\text{Bi}_{0,5}\text{MnO}_4$ , porém os perfis de DRX não foram exibidos, uma vez que o intervalo de ângulos de Bragg ( $10^\circ$  à  $60^\circ$ ) no qual estes foram obtidos difere daqueles exibidos na Figura 36, no entanto, todos os picos presentes dentro deste intervalo correspondem àqueles também exibidos pelos compostos  $\text{Co}_{0,5}\text{Bi}_{1,5}\text{MnO}_4$  e  $\text{Co}_{1,7}\text{Bi}_{0,3}\text{MnO}_4$ , respectivamente. A escolha das estequiometrias  $x = 0,1$ ;  $0,5$  e  $1,5$  se deu, no caso das duas primeiras cujas composições têm um baixo percentual do elemento Co, a fim de verificar a possibilidade de substituição parcial do elemento Bi por Co, considerando as questões termodinâmicas (Apêndice B). No caso de  $\text{Co}_{1,5}\text{Bi}_{0,5}\text{MnO}_4$ , a escolha se deu pelo fato desta possuir uma estequiometria intermediária entre aquelas de baixo percentual e aquelas requeridas para este trabalho ( $\text{Co}_{1,9}\text{Bi}_{0,1}\text{MnO}_4$ ,  $\text{Co}_{1,8}\text{Bi}_{0,2}\text{MnO}_4$  e  $\text{Co}_{1,7}\text{Bi}_{0,3}\text{MnO}_4$ ).



**Figura 36:** Perfis de difração de raios X para as amostras (1), (2) e (3)  $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0,0; 0,5$  e  $1,5$ ), respectivamente, sintetizadas via método MPPM e tratadas nas temperaturas de  $750^\circ\text{C}$  até  $820^\circ\text{C}$ , por 12h.

Comparando os perfis de DRX de  $\text{Bi}_2\text{MnO}_4$  com aqueles de  $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0,5$  e  $1,7$ ) verificou-se que os perfis das amostras contendo Co apresentaram mudanças nos perfis de DRX em relação à  $\text{Bi}_2\text{MnO}_4$ . A comparação dos perfis das amostras  $x = 0,0$  com aquelas de  $x = 0,5$  e  $1,7$  mostrou uma drástica redução na intensidade dos picos em torno dos valores de ângulos de Bragg ( $2\theta$ ) iguais a  $17^\circ$ ,  $21^\circ$ ,  $24^\circ$ ,  $37^\circ$ ,  $41^\circ$ ,  $43^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $55^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $63^\circ$  e  $78^\circ$ . Uma redução na intensidade do pico  $2\theta = 52^\circ$  e o aparecimento dos picos nas posições ( $2\theta$ ) iguais a  $27^\circ$  e  $36^\circ$  também ocorreram, tendo este último fato se mostrado apenas no difratograma de  $\text{Co}_{1,7}\text{Bi}_{0,3}\text{MnO}_4$ . Tais informações caracterizaram um rearranjo de cátions na estrutura de  $\text{Bi}_2\text{MnO}_4$  (sendo possíveis  $\text{Bi}^{3+}$  e  $\text{Co}^{2+} / \text{Co}^{3+} / \text{Co}^{4+}$ ) e provavelmente uma redução no tamanho da cela unitária devido à substituição de Bi com maior raio iônico por Co com menor raio iônico, assim como uma mudança nos estados de oxidação dos cátions presentes (Apêndice B).

A presença de apenas uma fase cristalina para as amostras  $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0,1 \leq x \leq 1,7$ ) pode ser confirmada a partir da comparação entre os perfis de DRX experimentais destas com aquele de  $\text{Bi}_2\text{MnO}_4$ , tendo sido este obtido a partir dos diferentes

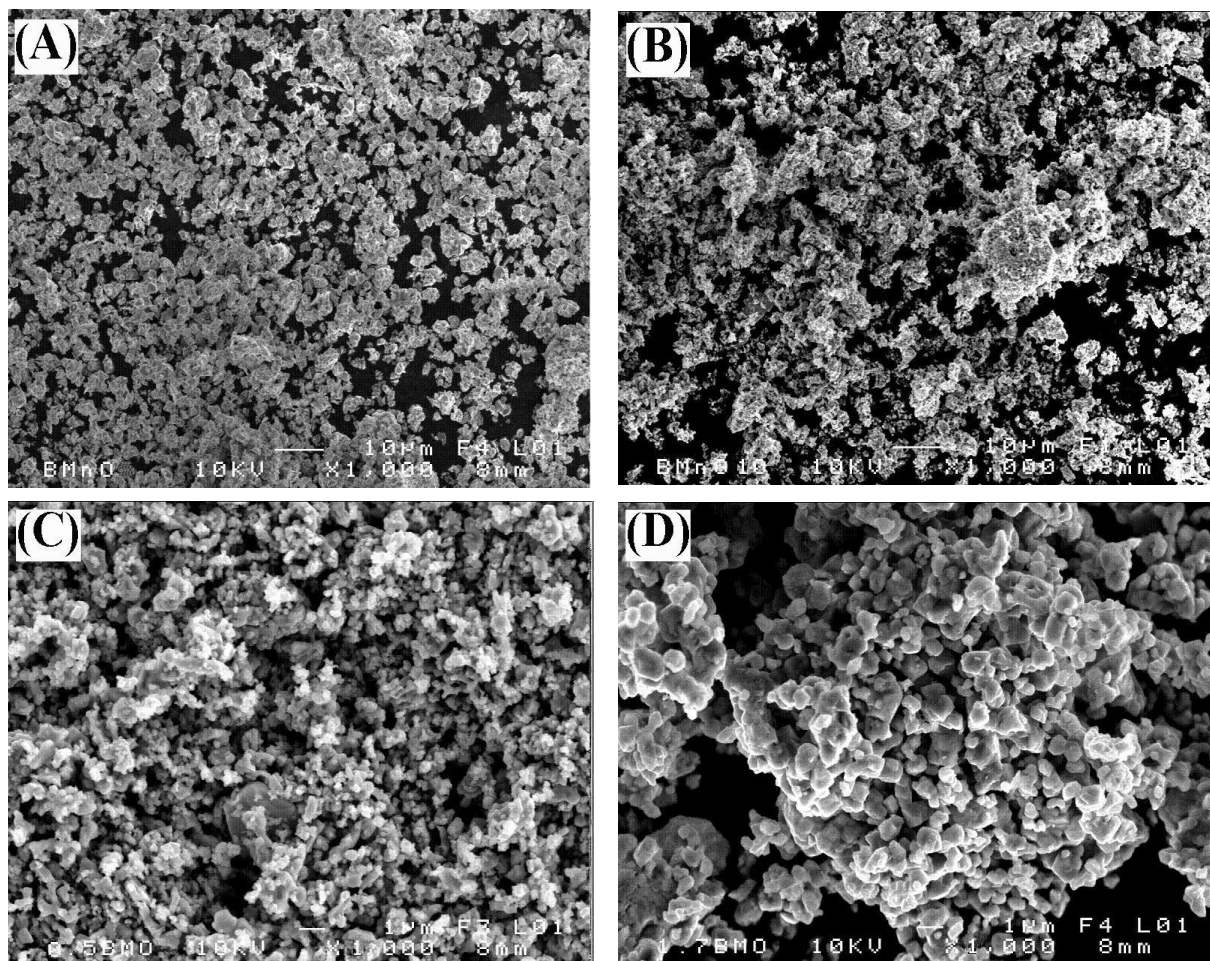
perfis de  $\text{Bi}_2\text{MnO}_4$  (Figura 35), cujo padrão de DRX foi reproduzido, uma vez que estas foram obtidas sob as mesmas condições (de síntese, temperaturas, pressão, atmosfera, etc.). Assim, a obtenção de  $\text{Bi}_2\text{MnO}_4$  se tornou parte dos objetivos pretendidos neste trabalho considerando a possibilidade de obter o composto puro, seja via método MPPM ou pelo método MS. A caracterização estrutural de  $\text{Bi}_2\text{MnO}_4$  encontra-se em andamento e não fará parte do escopo deste trabalho de tese.

### 6.1.2. Análise microscópica de $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$

A Figura 37 exhibe as micrografias dos compostos  $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0,0; 0,1; 0,5$  e  $1,7$ ). A partir da análise da Figura 37a de  $\text{Bi}_2\text{MnO}_4$ , verificou-se que esta exibiu grãos com morfologia variada, não mostrando as formas arredondadas característica do composto  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , como se verá na seção 6.2.4. Conforme os cátions cobalto substituíram os cátions bismuto, a morfologia das amostras  $\text{Co}_{0,1}\text{Bi}_{1,9}\text{MnO}_4$ ,  $\text{Co}_{0,5}\text{Bi}_{1,5}\text{MnO}_4$  e  $\text{Co}_{1,7}\text{Bi}_{0,3}\text{MnO}_4$  foi alterada e os grãos se tornaram mais agregados. A estimativa do tamanho médio de grão para estes compostos foi descartada devido ao fato da pureza destas fases não ter sido comprovada a partir da técnica de DRX.

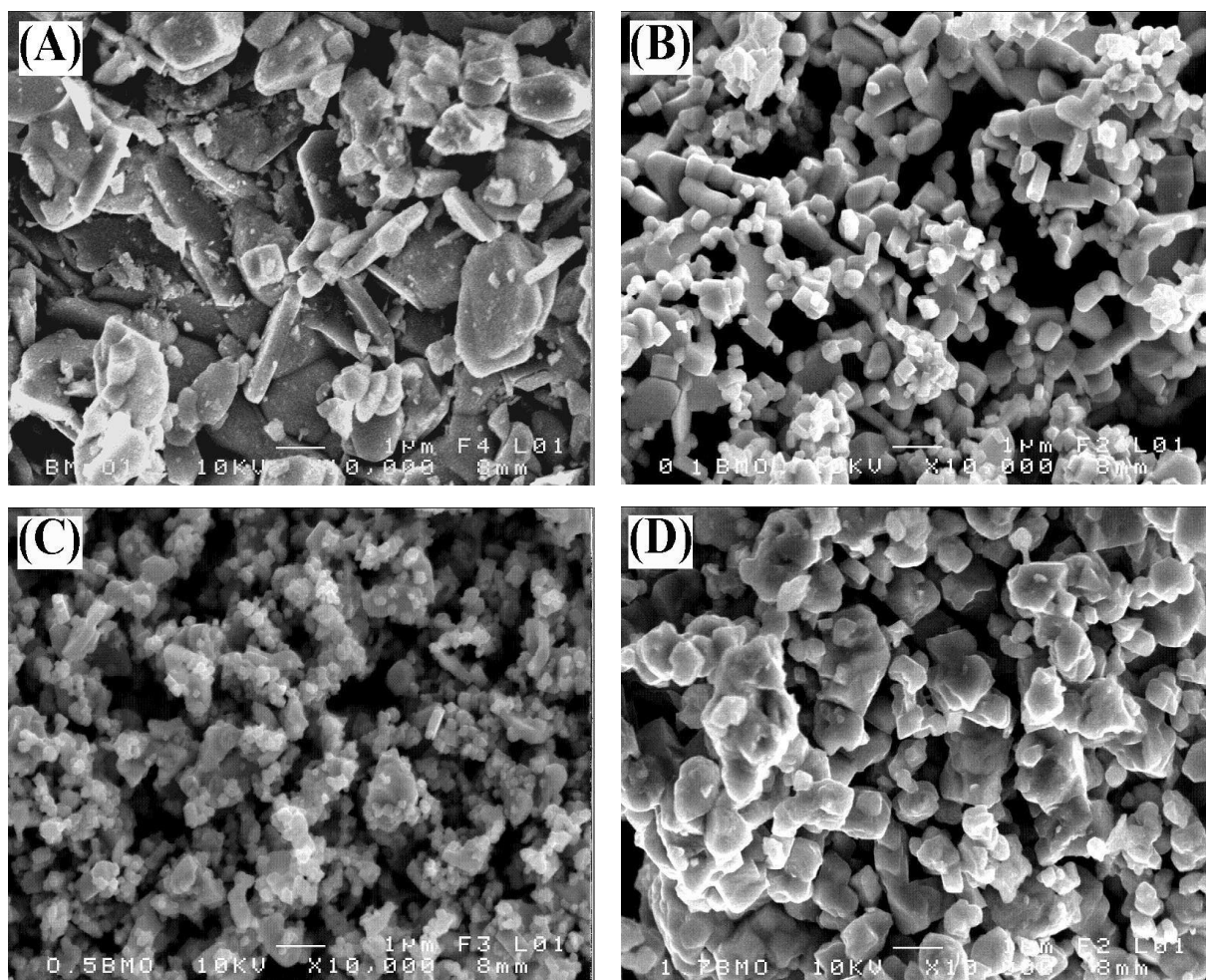
A Figura 38 também exhibe as imagens de  $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $x=0,0; 0,1; 0,5$  e  $1,7$ ). É notório que a redução no percentual dos cátions Bi e a presença de Co contribuíram para uma mudança na forma dos grãos de  $\text{Co}_{0,1}\text{Bi}_{1,9}\text{MnO}_4$ ,  $\text{Co}_{0,5}\text{Bi}_{1,5}\text{MnO}_4$  e  $\text{Co}_{1,7}\text{Bi}_{0,3}\text{MnO}_4$ , cujos aspectos morfológicos se assemelham aqueles dos compostos  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0,1 \leq x \leq 0,3$ ) (seção 6.2.4), ainda que o tamanho do grão se apresente menor quando da comparação entre as imagens de  $\text{Co}_{1,7}\text{Bi}_{0,3}\text{MnO}_4$  (Figura 38) e  $\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_{1,7}\text{MnO}_4$  (Figura 50). Este fato esclareceu que, embora as estequiometrias sejam iguais, a conformação dos grãos traz uma dependência na sua forma a qual está relacionada com o composto puro sem substituições, e como será discutido futuramente neste trabalho a morfologia de ambos os compostos  $\text{Bi}_2\text{MnO}_4$  e  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , ambos sem substituições, são muito diferentes.





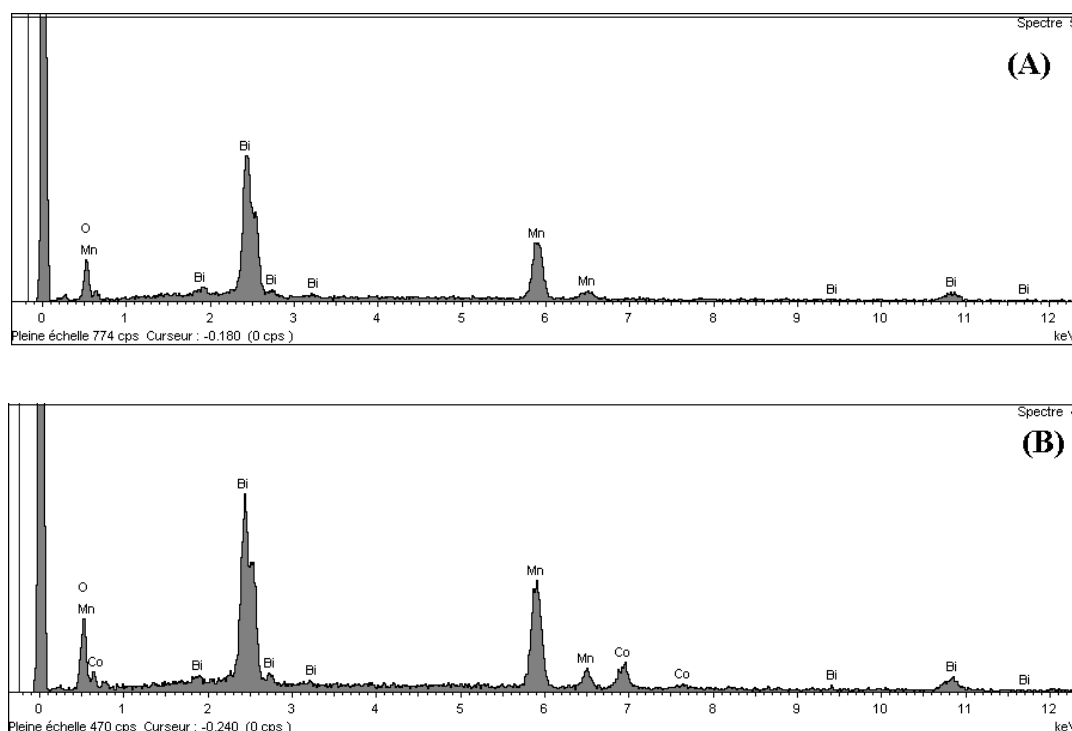
**Figura 37:** Imagens de MEV das amostras (A)  $\text{Bi}_2\text{MnO}_4$ , (B)  $\text{Co}_{0,1}\text{Bi}_{1,9}\text{MnO}_4$ , (C)  $\text{Co}_{0,5}\text{Bi}_{1,5}\text{MnO}_4$  e (D)  $\text{Co}_{1,7}\text{Bi}_{0,3}\text{MnO}_4$ , com resolução de aumento de 1000 vezes.

Os espectros obtidos a partir da técnica de Energia dispersiva de raios X (EDX) de  $\text{Bi}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{Co}_{0,1}\text{Bi}_{1,9}\text{MnO}_4$ ,  $\text{Co}_{0,5}\text{Bi}_{1,5}\text{MnO}_4$  e  $\text{Co}_{1,7}\text{Bi}_{0,3}\text{MnO}_4$  são ilustrados na Figura 39. A partir da análise de todos os espectros, verificou-se que apenas os elementos químicos Bi, Co, Mn e O estão presentes, o que exclui a possibilidade de variação na estequiometria dos compostos aqui pretendidos devido à presença de quaisquer outros elementos químicos que não aqueles necessários para a obtenção das amostras  $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0,0 \leq x \leq 1,7$ ). Porém, a presença de fases espúrias também pode estar associada aos elementos Bi, Co, Mn e O. Neste sentido, a técnica de EDX pode nos dar uma ideia da estequiometria dos compostos, levando-se em conta que a análise via EDX é pontual e não volumétrica. Para todas as amostras analisadas neste trabalho, na forma de pó, foram escolhidos cinco pontos aleatórios para o cálculo médio da estequiometria das amostras.



**Figura 38:** Imagens de MEV das amostras (A)  $\text{Bi}_2\text{MnO}_4$ , (B)  $\text{Co}_{0,1}\text{Bi}_{1,9}\text{MnO}_4$ , (C)  $\text{Co}_{0,5}\text{Bi}_{1,5}\text{MnO}_4$  e (D)  $\text{Co}_{1,7}\text{Bi}_{0,3}\text{MnO}_4$ , com resolução de aumento de 10000 vezes.

Os valores apresentados na Tabela IV mostraram as composições estequiométricas nas quais os valores encontrados para os elementos Bi, Co e Mn correspondem à média de cinco medidas tomadas em diferentes pontos de cada amostra. Comparando os valores estequiométricos experimentais com aqueles nominais (Tabela IV), verificou-se que aqueles diferiram ligeiramente dos valores inicialmente pretendidos. Neste ponto da discussão deve-se ressaltar que, conforme já é bem discutido na literatura, a volatilidade dos elementos Bi e Co podem provocar flutuações na estequiometria das amostras que os contém (DOS SANTOS et. al., 2013), fato que também deve ser considerado ao analisar as composições mostradas na Tabela IV.



**Figura 39:** Espectros obtidos por EDX para as amostras (A)  $\text{Bi}_2\text{MnO}_4$ , e (B)  $\text{Co}_{1,7}\text{Bi}_{0,3}\text{MnO}_4$ , sintetizadas via MPPM e tratadas a  $750^\circ\text{C}$  e  $820^\circ\text{C}$ , por 12h.

**Tabela IV:** Composições nominais e análise estequiométrica das amostras  $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0,0; 0,1; 0,5$  e  $1,7$ ) por EDX.

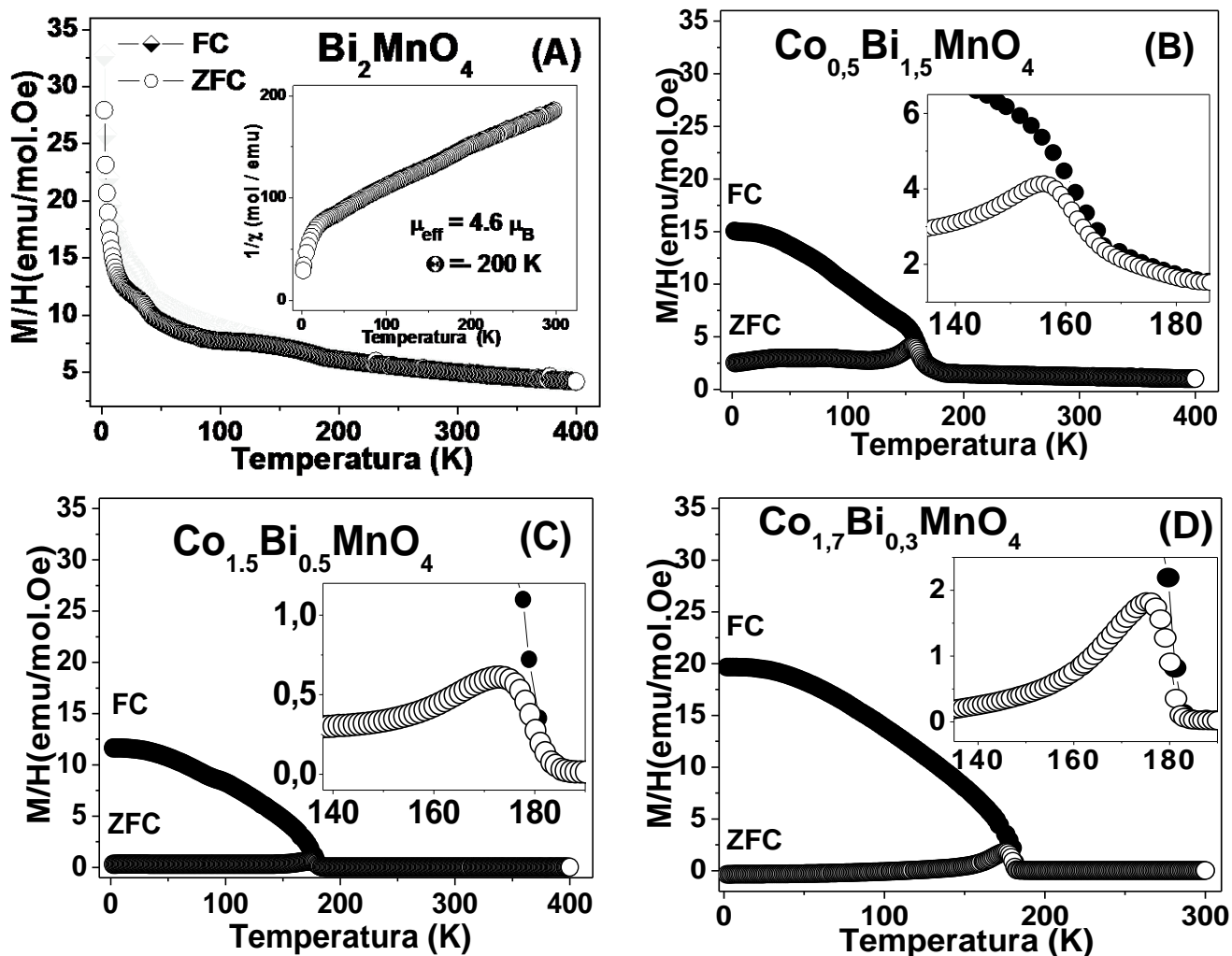
Composição nominal	Índice estequiométrico (% do elemento atômico)				Composição experimental
	Co	Bi	Mn	O	
$\text{Bi}_2\text{MnO}_4$	-	13,68	15,42	70,90	$\text{Bi}_{1,41}\text{Mn}_{1,59}\text{O}_{4\pm\gamma}$
$\text{Co}_{0,1}\text{Bi}_{1,9}\text{MnO}_4$	0,95	16,23	15,37	67,45	$\text{Co}_{0,09}\text{Bi}_{1,50}\text{Mn}_{1,42}\text{O}_{4\pm\gamma}$
$\text{Co}_{0,5}\text{Bi}_{1,5}\text{MnO}_4$	5,85	9,84	20,22	64,09	$\text{Co}_{0,44}\text{Bi}_{0,82}\text{Mn}_{1,69}\text{O}_{4\pm\gamma}$
$\text{Co}_{1,7}\text{Bi}_{0,3}\text{MnO}_4$	35,19	1,38	24,62	38,81	$\text{Co}_{1,65}\text{Bi}_{0,06}\text{Mn}_{1,29}\text{O}_{4\pm\gamma}$

### 6.1.3. Caracterização magnética do sistema $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$

A Figura 40 exibe as curvas  $M \times T$ , nos modos *ZFC* e *FC* e sob campo magnético aplicado de 100 Oe, para os compostos  $\text{Bi}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{Co}_{0,5}\text{Bi}_{1,5}\text{MnO}_4$ ,  $\text{Co}_{1,5}\text{Bi}_{0,5}\text{MnO}_4$  e  $\text{Co}_{1,7}\text{Bi}_{0,3}\text{MnO}_4$ , obtidas no intervalo de 2 K a 400 K. Considerando a estequiometria de  $\text{Bi}_2\text{MnO}_4$ , o qual possui uma relação 2:1 entre os cátions Bi e Mn, é de se esperar que as interações magnéticas, as quais se devem somente à presença dos cátions Mn, sendo possíveis

os estados de oxidação  $Mn^{2+} / Mn^{3+} / Mn^{4+}$ , se apresentem mais suaves, sem exibir transições bem marcadas, como se verá nos compostos em que o elemento Co também é presente. A Figura 40a exibe as curvas nos modos *ZFC* e *FC* de  $Bi_2MnO_4$  a partir das quais se comprovou um estado predominantemente paramagnético para este composto, uma vez que não foram evidenciadas regiões de transições magnéticas. No entanto, na região de  $\sim 50$  K notou-se um pequeno “*ombro*”, o qual em princípio, não deveria estar presente. De acordo com a literatura, esta região caracteriza transições referentes à presença de óxidos ricos em Mn, como  $Mn_2O_3$  ou  $Mn_3O_4$  (JENSEN e NIELSEN, 1974) (BORDENEUVE, 2010). Embora não tenha sido evidenciado a partir da caracterização estrutural via DRX, é possível que existam fases referentes a tais óxidos, em quantidades ínfimas, considerando que a técnica de DRX possui sensibilidade para identificar fases em quantidades maiores que 5%, ao passo que a caracterização magnética pode evidenciar a presença de quaisquer óxidos magnéticos mesmo em quantidades mínimas. O *insert* da Figura 40a exibe a curva  $1/\chi$  versus temperatura para o composto  $Bi_2MnO_4$ , sob campo aplicado de 100 Oe. Os valores do momento efetivo e da temperatura de Curie-Weiss foram calculados (no intervalo de 100 à 300 K) para este composto apresentaram os seguintes valores:  $\mu_{ef} = 4,6 \mu_B$  e  $\Theta_{CW} = -220$  K.

As Figuras 40b, 40c e 40d exibiram as curvas  $MxT$ , nos modos *ZFC* e *FC* dos compostos  $Co_xBi_{2-x}MnO_4$  ( $0,5 \leq x \leq 1,7$ ). Comparando tais curvas com aquela de  $Bi_2MnO_4$ , notou-se uma mudança no comportamento magnético destas, uma vez que transições AFM e FM estão presentes. Em análise geral, o comportamento de todas as amostras  $Co_xBi_{2-x}MnO_4$ , cujo Co é presente, exibiram um caráter ferrimagnético apresentando irreversibilidade entre as curvas *ZFC* e *FC* a partir da região de transição. Os *inserts* das Figuras 40b, 40c e 40d exibem as regiões nas quais a transição AFM ocorreu, evidenciando que a forma da curva onde se passou a transição não exibiu simetria na distribuição dos pontos pertencentes ao gráfico. De acordo com o que se conhece a respeito do comportamento magnético do composto  $Co_2MnO_4$  e tendo em conta que os materiais de composição  $Co_xBi_{2-x}MnO_4$  são esperados para ter comportamento semelhante, espera-se que os cátions  $Co^{2+}$  ocupem as posições tetraedrais da estrutura espinélio. Sendo o bismuto um elemento não-magnético, ainda que este possa alterar as interações magnéticas presentes nestes compostos, são as interações  $Co^{2+} - Co^{2+}$  as responsáveis diretas pelo caráter antiferromagnético dos compostos  $Co_{0,5}Bi_{1,5}MnO_4$ ,  $Co_{1,5}Bi_{0,5}MnO_4$  e  $Co_{1,7}Bi_{0,3}MnO_4$ . Tais conclusões serão verificadas mais adiante, após a discussão dos resultados obtidos a partir das curvas do inverso da susceptibilidade magnética ( $1/\chi$ ) versus temperatura, das quais se obtém os valores de temperaturas ( $\Theta_{CW}$ ).



**Figura 40:** Curvas ZFC (Zero Field Cooled) e FC (Field Cooled) exibindo magnetização dependente da temperatura, sob campo magnético aplicado de 100 Oe, para as amostras (A)  $\text{Bi}_2\text{MnO}_4$ , tratada a  $750^\circ\text{C}$ , na qual o *insert* exibe a curva  $(1/\chi)$  versus temperatura, com os valores de  $\mu_{\text{eff}}$  e  $\Theta_{\text{CW}}$  e (B)  $\text{Co}_{0,5}\text{Bi}_{1,5}\text{MnO}_4$ , (C)  $\text{Co}_{1,5}\text{Bi}_{0,5}\text{MnO}_4$  e (D)  $\text{Co}_{1,7}\text{Bi}_{0,3}\text{MnO}_4$ , tratadas a  $820^\circ\text{C}$  por 12h, na qual os *inserts* exibem a transição AFM de cada material.

Analisando as curvas *FC* dos compostos acima citados contendo Co, verificou-se as transições FM características do composto  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  na região de  $\sim 180 \text{ K}$ . Devido à forma bem marcada da transição FM nas curvas *FC*, as variações entre os valores de  $T_C$  calculados a partir da extrapolação da curva *FC* sobre o eixo das abscissas do gráfico  $M \times T$  e a partir da relação  $dM/dT$  exibiram diferenças não significativas. Os valores mostrados aqui são aqueles calculados a partir da extrapolação da curva *FC*. De acordo com os valores de temperaturas de Curie ( $T_C$ ) obtidos, os quais são apresentados na Tabela V, notou-se que estes aumentaram em dependência ao conteúdo de Co, sendo o valor de  $T_C$  de  $\text{Co}_{1,7}\text{Bi}_{0,3}\text{MnO}_4$  próximo daquele de  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ . Conforme é bem descrito na literatura e também será discutido mais adiante para o sistema  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  (seção 6.2.5.1), o caráter FM do composto  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  é devido às interações de troca entre os cátions  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$ , cujo alinhamento dos spins resulta em

forte ordenamento ferromagnético, em presença de campo aplicado (DOS SANTOS et al., 2013) (RAJEEVAN et al., 2009).

Embora fosse o esperado, o aumento na magnitude de  $M_{FC}$  (valores para a extrapolação da curva  $FC$  para  $T=0$ ) não se mostrou dependente do conteúdo de Co, conforme se pode comprovar a partir dos valores descritos na Tabela V. Tal fato pode estar associado a variações na estequiometria dos compostos, que alterou a quantidade dos elementos químicos presentes em cada amostra.

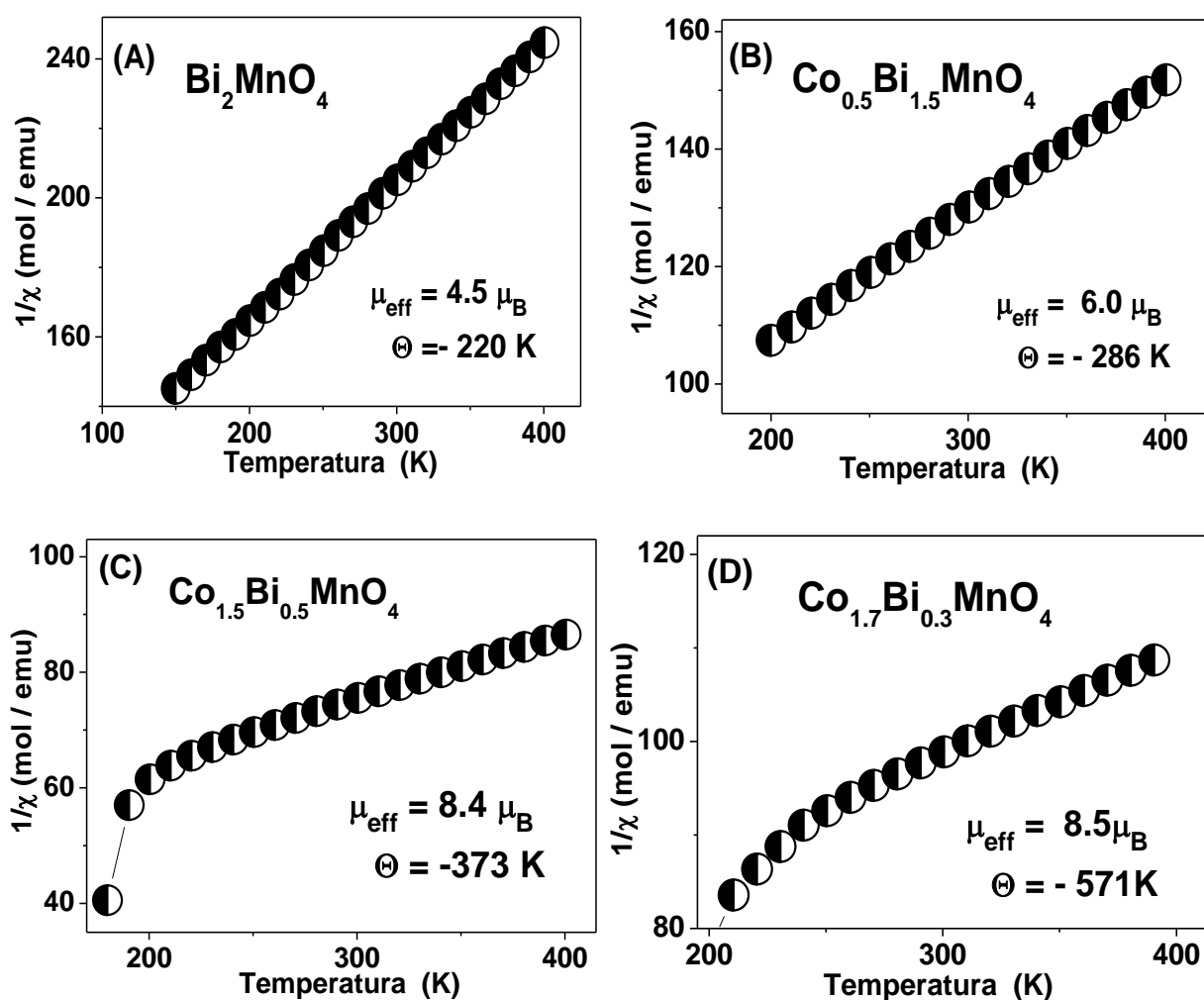
**Tabela V:** Parâmetros magnéticos para  $Co_xBi_{2-x}MnO_4$  ( $x=0,0; 0,5; 1,5$  e  $1,7$ ),  $T_C$ : temperatura de Curie,  $T_{m\acute{a}x}$ : valor máximo de temperatura da curva  $ZFC$ ,  $\Theta_{CW}$ : temperatura de Curie - Weiss,  $\mu_{ef}$ : momento efetivo,  $H_C$ : valores de campo coercivo,  $M_{FC}$ : valores para a extrapolação da curva  $FC$  para  $T=0$ ,  $M_{50kOe}$ : valores da magnetização de saturação para  $H = 50$  kOe.

$Co_xBi_{2-x}MnO_4$	$T_C$ (K)	$T_{m\acute{a}x}$ (K)	$\Theta_{CW}$ (K)	$\mu_{ef}$ ( $\mu_B$ )	$H_C$ (Oe)	$M_{FC}(T=0)$ (emu/mol)	$M_{50kOe}$ ( $\mu_B$ )
0,0	--	--	-220	4,5	--	--	--
0,5	161	156	-286	6,0	3717	15,0	0,20
1,5	174	173	-373	8,4	--	11,6	--
1,7	181	175	-571	8,5	4783	19,7	0,44

Conforme ilustra a Figura 41, gráficos de susceptibilidade magnética ( $1/\chi$ ) versus temperatura foram obtidos sob campo magnético aplicado de 10 kOe. Em se tratando do composto  $Bi_2MnO_4$ , que exibiu um caráter predominantemente paramagnético a partir das curvas  $M \times T$ , os valores de  $\mu_{ef}$  e  $\Theta_{CW}$  foram calculados via duas curvas diferentes de  $1/\chi$  versus  $T$ , sendo uma mostrada no *insert* da Figura 40a e a outra exibida na Figura 41a. No caso da primeira, foi aplicado um campo de 100 Oe e na segunda o campo aplicado foi de 10 KOe, a fim de se obter uma maior estabilidade e precisão na aquisição das medidas. Quando da comparação dos resultados ( $\mu_{ef} = 4,6$  e  $4,5 \mu_B$ ;  $\Theta_{CW} = -200$  e  $-220$  K, respectivamente), verificou-se que a variação não foi significativa.

Para os compostos contendo cobalto ( $Co_xBi_{x-2}MnO_4$ ), estes exibiram um caráter AFM, uma vez que os valores de  $\Theta_{CW}$  se mostraram negativos, aumentando conforme o teor de Co aumentou, o que se deveu às interações  $Co^{2+} - Co^{2+}$  que se apresentaram em maior número conforme o Co substituiu o Bi nas posições tetraédricas da estrutura espinélio. A forma do gráfico  $1/\chi \times T$  de  $Co_{1,7}Bi_{0,3}MnO_4$  exibiu uma contribuição FM, que também se comprovou com o aumento do valor de momento efetivo ( $\mu_{ef}$ ) para este material, a ser discutido futuramente.

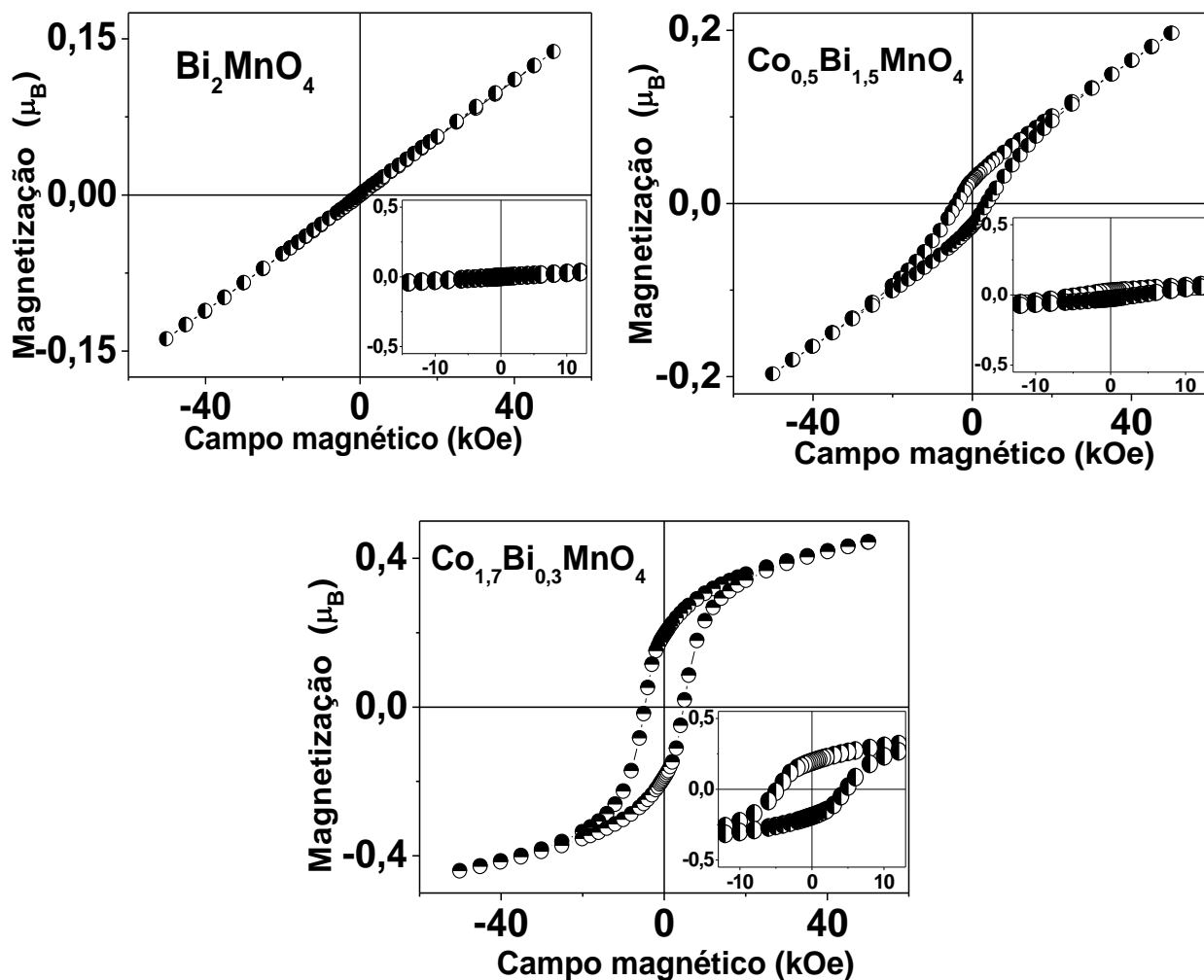
Com a substituição de Bi por Co, os cátions Co são esperados para ocupar os sítios tetraédricos e também os octaédricos, promovendo então, uma flutuação nos estados de oxidação dos cátions Mn reforçando as interações de troca entre  $Mn^{3+}$ - $Mn^{4+}$ , as quais são responsáveis pelo caráter ferromagnético dos compostos. De acordo com os valores mostrados na Tabela V, o  $\mu_{\text{ef}}$  total de  $Co_{1,7}Bi_{0,3}MnO_4$  foi de  $8,5 \mu_B$ , comprovando que tanto  $Mn^{3+}$  quanto  $Mn^{4+}$  estão presentes na composição citada acima.



**Figura 41:** Curvas de susceptibilidade magnética ( $1/\chi$ ) versus temperatura para as amostras  $Co_xBi_{2-x}MnO_4$  ( $x = 0,0; 0,5; 1,5$  e  $1,7$ ), sob campo magnético aplicado de 10 kOe.

As curvas de histereses  $M \times H$ , obtidas em  $T = 10 \text{ K}$  e sob campo magnético variando entre  $-50 \text{ kOe}$  até  $+50 \text{ kOe}$ , são mostradas na Figura 42. Analisando a parte positiva da curva de  $Bi_2MnO_4$  verificou-se existe uma contribuição AFM, uma vez que o gráfico é linear e a magnetização de saturação não foi alcançada para este composto. No entanto, nenhuma contribuição ferromagnética foi verificada, o que implica dizer que os cátions Mn presentes

em  $\text{Bi}_2\text{MnO}_4$  foram responsáveis apenas pelo caráter AFM observado. No caso dos compostos  $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0,5 \leq x \leq 1,7$ ) a forma das curvas  $M \times H$  passou a exibir uma contribuição FM, porém, interações antiferromagnéticas também foram evidenciadas. Conforme o teor de Co foi elevado, notou-se que a área da curva de histerese aumentou, o que implica dizer que as interações FM se tornaram mais fortes, o que concorda com os valores de  $\mu_{\text{ef}}$  que se elevaram com o aumento do conteúdo de Co.



**Figura 42:** Ciclos de histerese magnética ( $M \times H$ ), sob temperatura constante  $T = 10 \text{ K}$ , para o sistema  $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0,0; 0,5 \text{ e } 1,7$ ). Os *inserts* exibem um aumento da parte irreversível dos ciclos de histerese de cada material.

Os valores de magnetização a altos campos ( $M_{50\text{kOe}}$ ) também exibiram uma dependência com o teor de Co presentes nas amostras, porém, tais valores se apresentaram inferiores a  $0,5 \mu_B$ . Conforme já foi discutido, as interações do tipo  $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$  cujos cátions ocupam os sítios octaédrais, são responsáveis pelo caráter FM das amostras, já as interações do tipo  $\text{Co}^{2+} - \text{Co}^{2+}$ , cujos cátions ocupam os sítios tetraédrais, são responsáveis pelo caráter AFM. Considerando os baixos valores de  $M_{50\text{kOe}}$  e tendo como base resultados discutidos na



literatura, tais fatores apontaram para a existência de interações AFM entre duas sub-redes FM destes compostos, as quais podem ser associadas aos baixos valores de  $M_{50kOe}$  (DOS SANTOS et al., 2013-b).

A partir dos resultados aqui discutidos verificou-se que o método de síntese (MPPM) utilizado foi eficiente na reprodutibilidade das amostras aqui estudadas, uma vez que os perfis de DRX apresentaram picos de *Bragg* nas mesmas posições dos difratogramas, correspondentes aos planos cristalográficos destes materiais. No caso da síntese via método MS, este não se configurou um meio eficiente de obtenção destes compostos, pois foi evidenciado um alto percentual de fases espúrias ricas em Bi (maiores que 10%). Para as amostras contendo Co, os resultados de DRX mostraram que o Co substituiu os cátions Bi na estrutura espinélio, pois os perfis de DRX destes materiais exibiram mudanças em relação ao composto  $\text{Bi}_2\text{MnO}_4$ . Associado à caracterização estrutural, os resultados de EDX mostraram que a estequiometria das amostras sofreu alguma flutuação em relação às composições nominais, devido a alguns fatores tais como o raio iônico do Bi ser significativamente diferente daqueles de Co e Mn, a volatilidade dos elementos Bi e Co, bem como alterações na estequiometria devido às variações na estequiometria do oxigênio. Embora haja deficiência na estequiometria, os resultados de MEV mostraram que a substituição parcial de Bi por Co alterou a forma e o tamanho dos grãos, tendo uma dependência com o conteúdo do elemento Co, uma vez que os grãos adquiriram formas mais arredondadas.

As propriedades magnéticas dos compostos  $\text{Bi}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{Co}_{0,5}\text{Bi}_{1,5}\text{MnO}_4$ ,  $\text{Co}_{1,5}\text{Bi}_{0,5}\text{MnO}_4$  e  $\text{Co}_{1,7}\text{Bi}_{0,3}\text{MnO}_4$  foram estudadas a partir das curvas  $M \times T$ ,  $1/\chi \times T$  e  $M \times H$ . Exceto para o composto  $\text{Bi}_2\text{MnO}_4$ , todos os outros contendo Co exibiram um caráter ferrimagnético, com as transições AFM e FM bem marcadas. Antiferromagnetismo nestes materiais foi comprovado a partir das curvas  $M \times T$ , cujas transições AFM foram verificadas, mas também a partir do cálculo das temperaturas de *Curie-Weiss* que se apresentaram negativas e dependentes do conteúdo de Co. O caráter AFM também foi evidenciado nas curvas de histereses, uma vez que a magnetização de saturação não foi alcançada, mesmo a altos campos (+50 kOe). De acordo com os resultados magnéticos obtidos e tendo como base o composto  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , as respostas AFM foram associadas, em princípio, às interações entre os cátions Mn em  $\text{Bi}_2\text{MnO}_4$ . No caso de  $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0,5 \leq x \leq 1,7$ ), o comportamento magnético se assemelhou aquele de  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , cujo rearranjo dos cátions se deu com os  $\text{Co}^{2+}$  ocupando os sítios tetraédricos e sendo responsáveis pelas interações AFM e os cátions  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$  ocupando os sítios octaédricos, cujo ferromagnetismo foi devido às interações de troca entre estes. Embora a caracterização estrutural não tenha confirmado a pureza dos compostos

devido à inexistência de um padrão de DRX conhecido para o composto  $\text{Bi}_2\text{MnO}_4$ , as respostas magnéticas se mostraram bastantes sensíveis às possíveis impurezas de óxidos magnéticos.

Assim, o estudo das propriedades e interpretação dos resultados das composições  $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0,0 \leq x \leq 1,7$ ) não está completamente finalizado, necessitando comprovar a pureza destes materiais, sem presença de quaisquer fases espúrias, seja de ordem magnética ou não, uma vez que a presença destas altera a estequiometria dos materiais e, por conseguinte, suas propriedades magnéticas.

Considerando as amostras sintetizadas neste trabalho, ainda que não seja possível relacionar os resultados magnéticos com a distribuição dos cátions Bi, Co e Mn presentes nos compostos  $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0,5 \leq x \leq 1,7$ ), os resultados aqui apresentados sugerem que a síntese destes compostos se mostrou um meio alternativo de obter os compostos  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0,1 \leq x \leq 0,3$ ). A caracterização estrutural destes materiais poderia, associada à caracterização magnética, dar-nos importantes esclarecimentos a respeito deste sistema e resolver a questão do limite de solubilidade de Bi, uma vez que o bismuto já faz parte da estrutura dos compostos.

## 6.2. Composto $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ e sistema $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$

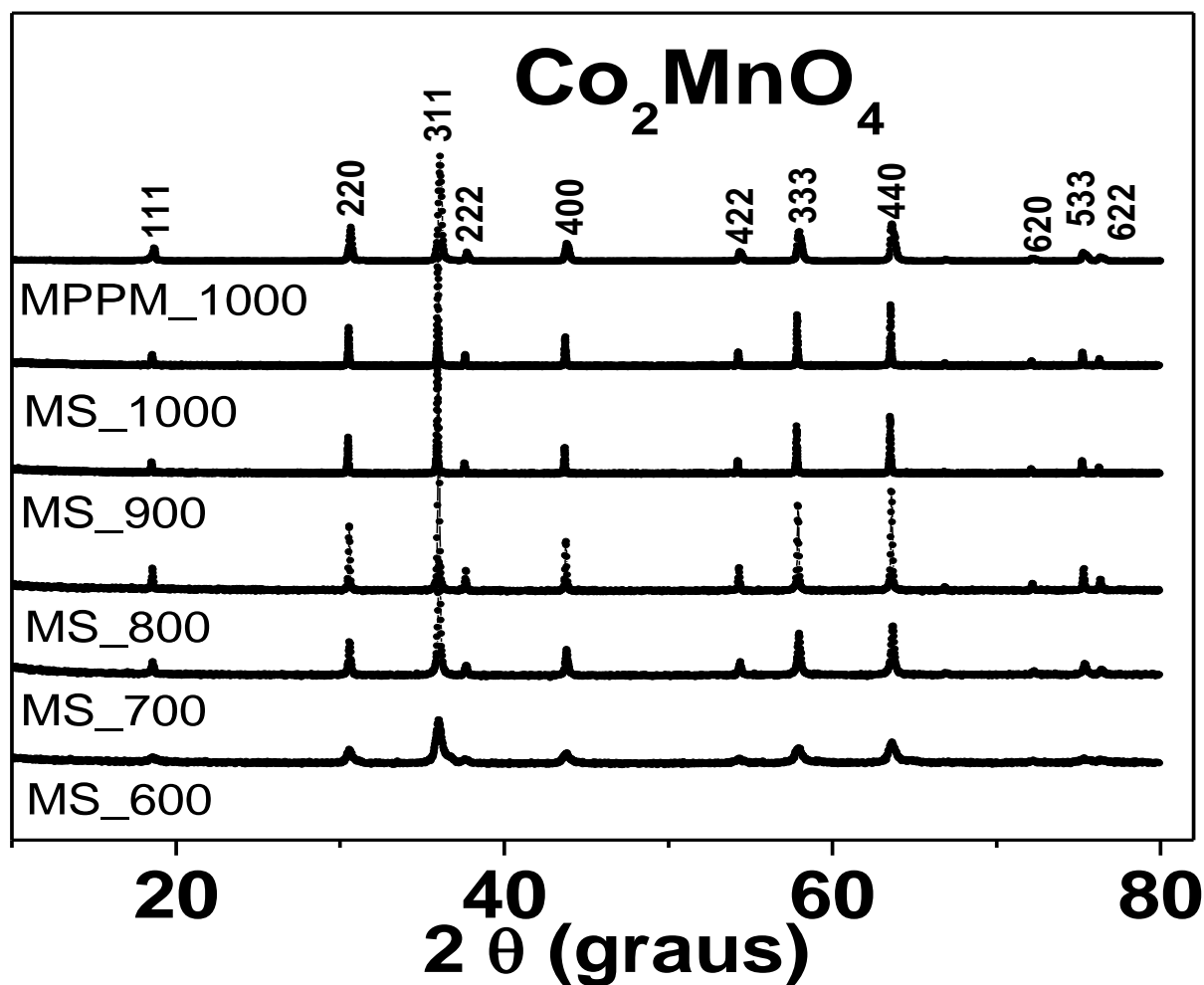
### 6.2.1. Caracterização estrutural do composto $\text{Co}_2\text{MnO}_4$

O composto  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  foi sintetizado via dois métodos, MPPM e MS, e tratado termicamente nas temperaturas de  $1000^\circ\text{C}$  (MPPM\_1000) e  $600^\circ\text{C}$  (MS\_600),  $700^\circ\text{C}$  (MS\_700),  $800^\circ\text{C}$  (MS\_800),  $900^\circ\text{C}$  (MS\_900) e  $1000^\circ\text{C}$  (MS\_1000), respectivamente. Todos os perfis referentes a estas amostras são mostrados na Figura 43. Tais perfis foram comparados com um padrão de DRX do  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , de ficha cristalográfica n.º. 84-0482, armazenado no banco de dados *ICDD (International Center of Diffraction Data)*. Deste modo, todos os picos presentes nos difratogramas experimentais foram indexados com os planos cristalográficos correspondentes. São eles: (111), (220), (311), (222), (400), (422), (333), (440), (620), (533), (622).

Em uma análise geral verificou-se que todos os picos presentes nos difratogramas também estavam contidos no perfil de DRX de  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , o que confirmou a obtenção dos materiais pretendidos, sem presença de fases espúrias. No caso do composto MS\_600, para o qual a temperatura de  $600^\circ\text{C}$  é inferior àquela necessária à formação da fase  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  (DOS

SANTOS et al., 2013-c), a intensidade dos picos presentes se mostrou reduzida em relação aos outros compostos, o que é um indício de presença de material amorfo. Em outras palavras, o composto  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  não se encontra ainda completamente formado.

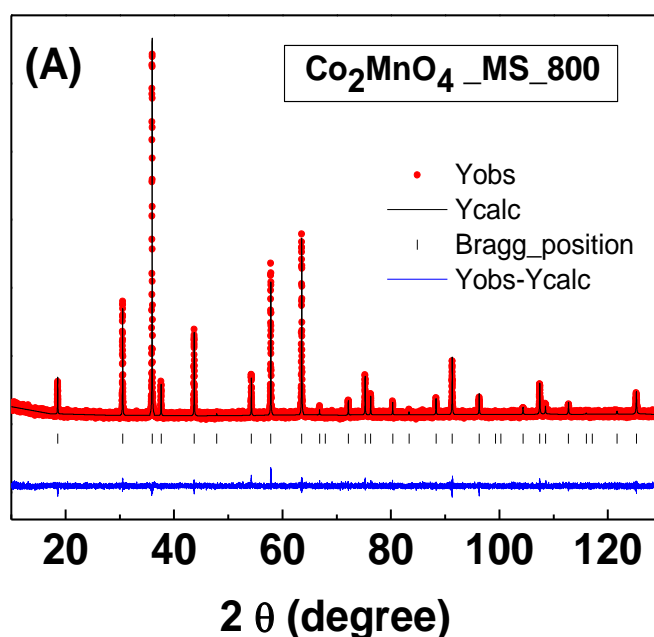
Analisando a evolução de  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  em função da temperatura para as amostras obtidas via método MS, notou-se que os diferentes tratamentos térmicos não promoveram variações na estrutura cristalina deste composto, uma vez que a comparação entre os padrões de DRX das amostras experimentais com aquela depositada em banco de dados permitiu caracterizar todos os materiais aqui estudados como estruturas tipo espinélio de simetria cúbica e grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ . O estudo da influência da temperatura e métodos de obtenção sobre a formação de  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  foi de fundamental importância no sentido de caracterizar as propriedades magnéticas deste material, como será mostrado na seção 6.2.5.



**Figura 43:** Perfis de difração de raios X para  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  indexados com o grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  (227), sintetizados via método MS e tratados nas temperaturas de 600°C, 700°C, 800°C, 900° e 1000°C, por 12h e comparados com uma amostra sintetizada via MPPM tratada a 1000°C, por 24h.

A partir das Figuras 44 e 45 podem-se visualizar os perfis de DRX das amostras MS\_800 e MS\_1000, os quais foram refinados utilizando o Método de Rietveld (MR). Para tal, foi utilizado o programa *Fullprof Suite* com o qual foi possível caracterizar todos os materiais aqui estudados (embora os padrões refinados de MS\_600, MS\_700, MS\_900 e MPPM\_1000 não sejam mostrados aqui), realizando simultaneamente e com precisão confiável refinamento de cela unitária, da estrutura cristalina, análise de microestrutura, análise quantitativa de fases, determinação de orientação preferencial, etc. (Apêndice G). A partir dos refinamentos realizados ambos os métodos de síntese foram confirmados como sendo eficientes na obtenção do composto  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , pois não foram identificadas fases espúrias, resultando em uma porcentagem mássica da fase  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  de 100%, como se pode verificar na Tabela VII. Nenhuma diferença significativa foi encontrada quando da comparação entre os perfis refinados de MS\_800 e MS\_1000.

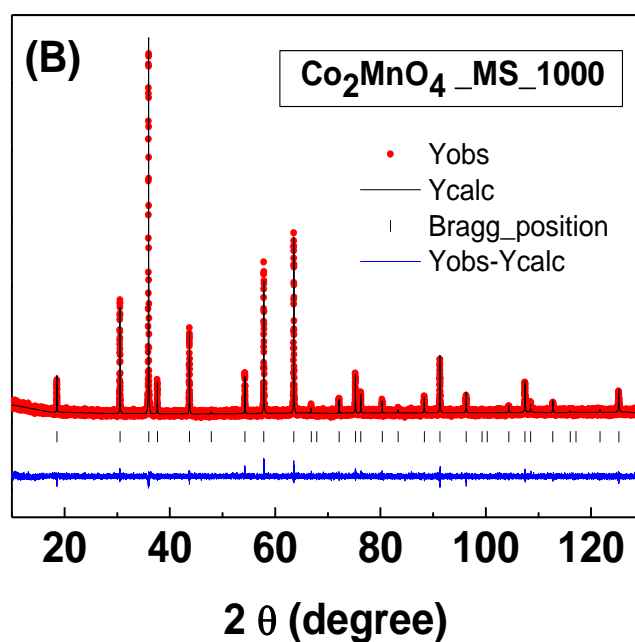
A Tabela VI mostra os resultados dos refinamentos dos compostos MS\_700, MS\_800, MS\_900, MS\_1000 e MPPM\_1000, assim como os valores dos parâmetros de rede e os volumes de cela unitária. No que diz respeito à amostra MS\_600, o refinamento não foi possível devido à baixa intensidade dos picos presentes no difratograma. Todavia, uma estimativa do valor de parâmetro de rede foi possível a partir do programa *FULPROF Suite* e tal valor é mostrado na Tabela VI.



**Figura 44:** Refinamento de Rietveld realizado usando o programa Fullprof Suite para o composto  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , sintetizado via rota MS e tratado na temperatura de  $800^\circ\text{C}$ .

**Tabela VI:** Informações obtidas a partir do refinamento das amostras  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , sintetizadas via MS e tratadas termicamente em diferentes temperaturas.

$\text{Co}_2\text{MnO}_4$	$R_{\text{wp}}$	$R_{\text{exp}}$	$R_{\text{Bragg}}$	$\chi^2$	$a(\text{\AA}) (\pm 0.001)$	$V(\text{\AA}^3) (\pm 0.001)$	Tamanho de cristalito ( $\text{\AA}$ ) ( $\pm 0.1$ )
MS_600	--	--	--	--	8,253	562,190	1,9
MS_700	11,30	6,90	9,88	1,63	8,259	563,339	4,6
MS_800	12,29	10,97	11,40	1,12	8,268	565,203	7,6
MS_900	14,20	10,52	10,65	1,35	8,280	567,664	10,4
MS-1000	13,33	11,20	10,37	1,19	8,317	575,306	10,4
MPPM_1000	14,13	10,24	11,06	1,38	8,274	566,430	3,63



**Figura 45:** Refinamento Rietveld realizado usando o programa Fullprof Suite para o composto  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , sintetizado via rota MS e tratado na temperatura de  $1000^\circ\text{C}$ .

De acordo com os valores exibidos na Tabela VI, os índices de refinamento que são: o fator ponderado ( $R_{\text{wp}}$ ), o fator esperado ( $R_{\text{exp}}$ ), o fator de Bragg ( $R_{\text{Bragg}}$ ) e o valor denominado “goodness” do refinamento ( $\chi^2$ ), todos se encontraram em boa concordância, um indício de que o modelo matemático construído a partir do perfil experimental convergiu para um valor satisfatório, principalmente devido aos baixos valores de  $\chi^2$ .

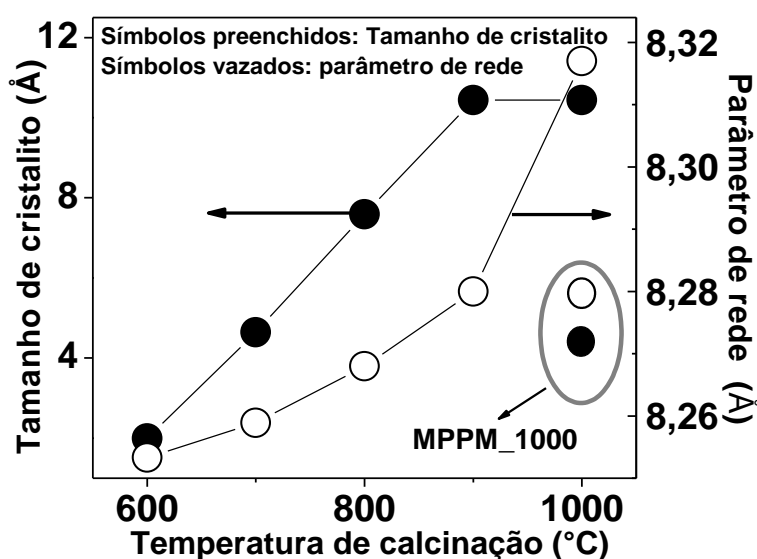
Na Tabela VIII estão contidas as informações estruturais do composto MS\_1000 obtidas a partir do refinamento. Estas informações também foram obtidas para todas as outras

amostras e resultaram nos mesmos valores, uma vez que estes se tratavam das posições atômicas referentes à estrutura espinélio de simetria cúbica.

**Tabela VII:** Informações estruturais do composto  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  obtidas a partir do refinamento por Método de Rietveld e sintetizada via MS e tratada a  $1000^\circ\text{C}$ .

Composto $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ : simetria cúbica de grupo espacial $Fd3m$			
Porcentagem mássica (%)			100
Átomo	X	y	z
$\text{Co}_1$	0,125	0,125	0,125
$\text{Co}_2$	0,500	0,500	0,500
Mn	0,500	0,500	0,500
O	0,25896	0,25896	0,25896

Considerando o efeito térmico devido às diferentes temperaturas de tratamento, as quais os materiais aqui estudados foram submetidos, o estudo da variação nos valores dos parâmetros de rede (“a”) dependentes da temperatura constituiu um meio de comparar a eficiência de ambos os métodos de sínteses utilizadas para a obtenção de  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ . A Tabela VI mostra os valores de “a” de todos os compostos a partir dos quais se verificou um aumento gradativo destes em dependência da temperatura. Associado a este fato, houve o aumento do volume da cela unitária, cujos valores também foram mostrados na Tabela VI e podem ser comparados na Figura 46. Considerando tal aumento gradativo, este pode ser associado ao arranjo catiônico de Co e Mn nos sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura espinélio (DOS SANTOS et. al., 2013-b) (BORDENEUVE et. al., 2009).



**Figura 46:** Tamanho de cristalito calculado a partir do pico de Bragg correspondente ao plano 311 e parâmetros de rede dos compostos MS\_600, MS\_700, MS\_800, MS\_900 e MS\_1000 em função da temperatura. Área circulada: parâmetros correspondentes ao composto MPPM\_1000.

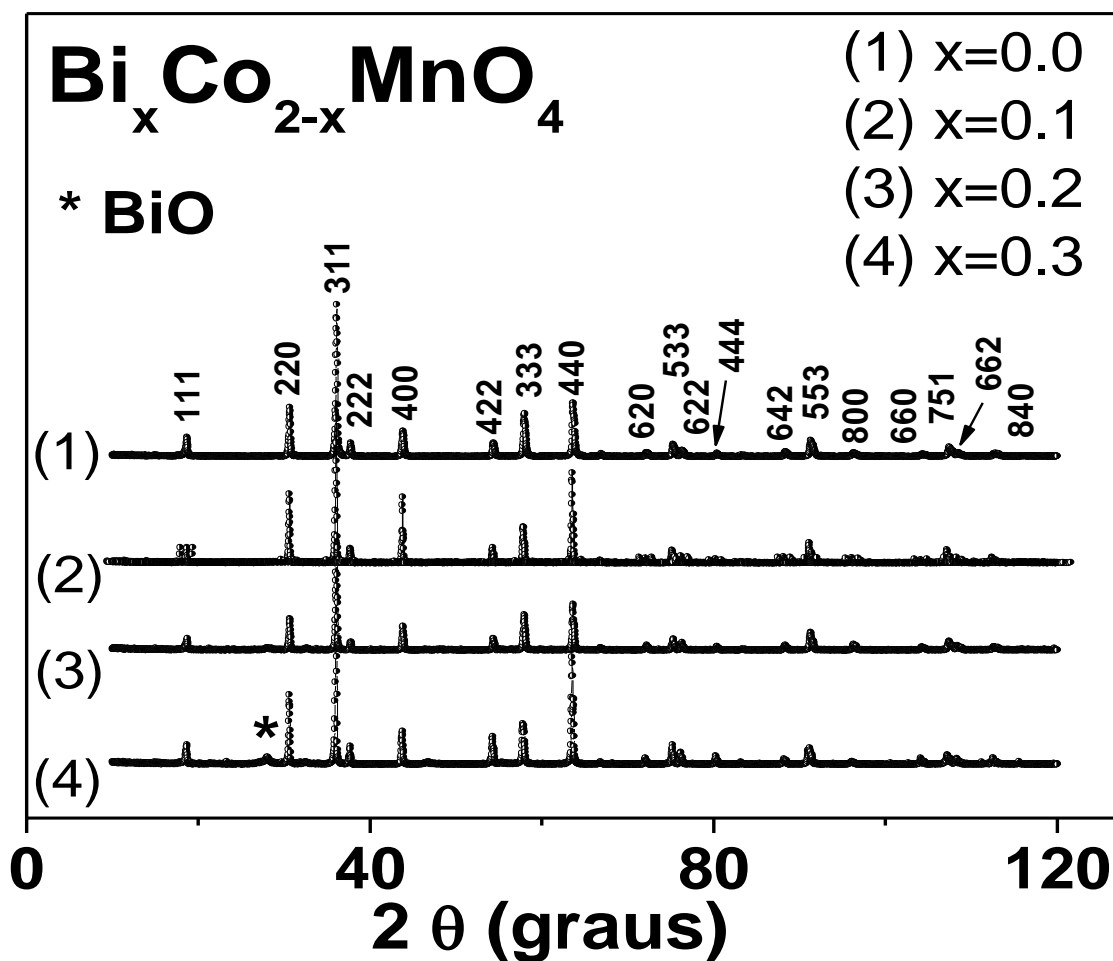
Ainda no sentido de quantificar as variações estruturais promovidas devido à variação na temperatura de tratamento térmico, o cálculo do tamanho de cristalito foi estimado a partir da equação de *Scherrer* (Equação 39, Apêndice F). Para o cálculo foi utilizada a largura à meia altura do pico mais intenso de cada perfil correspondente ao plano cristalográfico (311) e tais valores estão descritos na Tabela VI. No que diz respeito aos materiais sintetizados via MS, notou-se um aumento do tamanho de cristalito conforme a temperatura foi elevada de 600°C até 1000°. Este fato está associado ao aumento da energia térmica devido à variação da temperatura, a qual contribuiu no aumento do volume dos cristais constituintes de  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ . A partir de  $T = 900^\circ\text{C}$  verificou-se que o fator temperatura não mais influenciou no tamanho de cristalito, pois, de acordo com os valores descritos na Tabela VI, este manteve o valor de 10,4 Å tanto para MS\_900 quanto para MS\_1000.

Por outro lado, quando da comparação entre os tamanhos de cristalito das amostras MS\_1000 e MPPM\_1000, cujos métodos de síntese diferem, sendo MS uma rota mecânica envolvendo altas energias e MPPM uma rota química a baixas temperaturas, os valores calculados são muito diferentes: 10,4 Å para MS\_1000 e 3,6 Å para MPPM\_1000. Evidentemente que estes resultados são devidos aos processos de síntese empregados, considerando que a técnica MS envolveu um processo repetitivo de pressionamento, fraturação, quebra e laminação dos materiais precursores, aglomerando as partículas e favorecendo seu aumento de tamanho. Enquanto que a técnica MPPM resultou em uma resina polimérica contendo os cátions metálicos os quais estão homogeneamente dispersos no gel resultante. Ainda que o valor da temperatura empregada no tratamento térmico das amostras obtidas, seja via MS ou MPPM, seja elevado (1000°C), o tamanho de cristalito terá a influência do processo de mecanoativação no caso MS e da dispersão das partículas na resina polimérica no MPPM.

### **6.2.2. Caracterização estrutural dos compostos $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$ ( $0,1 \leq x \leq 0,3$ ) sintetizados via MPPM**

Os compostos  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ ,  $\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_{1,8}\text{MnO}_4$ ,  $\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_{1,7}\text{MnO}_4$  foram obtidos via método MPPM e foram caracterizados por DRX. A Figura 47 ilustra os difratogramas destes materiais, no intervalo de ângulos de *Bragg* ( $2\theta$ ) variando de 0 à 120 graus. Os perfis experimentais foram comparados com o padrão de DRX de  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , já citado na seção

6.2.1, de ficha cristalográfica n°. 84-0482 armazenada no banco de dados *ICDD* (*International Center of Diffraction Data*). Todos os picos presentes nos difratogramas de  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0,1 \leq x \leq 0,3$ ) foram indexados com os planos cristalográficos correspondentes. São eles: (111), (220), (311), (222), (400), (422), (333), (440), (620), (533), (622), (444), (642), (553), (800), (660), (751), (662) e (840).



**Figura 47:** Perfis de difração de raios X para as amostras  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0,0; 0,1; 0,2$  e  $0,3$ ) termicamente tratadas à  $1100^\circ\text{C}$ , por 12h, indexadas com o grupo espacial  $Fd3m$  (227).

As amostras exibiram estrutura espinélio de simetria cúbica e grupo espacial  $Fd3m$  e excelente cristalinidade, com picos bem definidos, sendo o pico correspondente ao plano (311) o mais intenso, condizente com o padrão de DRX de  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ . No que diz respeito aos compostos  $x = 0,1$  e  $0,2$ , nenhum pico referente a fases espúrias foi encontrado, porém, no caso de  $x = 0,3$  verificou-se um pico na posição  $2\theta = 27,96^\circ$ , correspondente à uma fase óxida rica em bismuto,  $\text{BiO}$  (n°. 30361 - *ICSD*) de simetria hexagonal e grupo espacial  $R3m$ .



A partir dos padrões de DRX experimentais foram realizados os refinamentos de Rietveld utilizando o programa *Fullprof Suite* e os resultados dos refinamentos são mostrados na Tabela VIII. De acordo com estes valores, os índices de refinamento que são  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$ ,  $R_{Bragg}$  e  $\chi^2$  encontram-se em boa concordância, provando que o modelo estrutural construído a partir do perfil experimental convergiu para um valor satisfatório, com baixos valores de  $\chi^2$ .

**Tabela VIII:** Informações obtidas a partir do refinamento das amostras  $Bi_xCo_{2-x}MnO_4$  ( $0,0 \leq x \leq 0,3$ ), sintetizada via MPPM e tratadas a 1000°C.

$Bi_xCo_{2-x}MnO_4$	$R_{wp}$	$R_{exp}$	$R_{Bragg}$	$\chi^2$	$a(\text{Å})$ ( $\pm 0,001$ )	$V(\text{Å}^3)$ ( $\pm 0,001$ )	Tamanho de cristalito ( $\text{Å})(\pm 0,1)$
x = 0,0	16,99	11,21	9,91	1,52	8,271	565,815	3,6
x = 0,1	11,30	6,90	9,88	2,69	8,283	568,301	4,0
x = 0,2	12,20	11,00	10,12	1,24	8,294	570,589	4,4
x = 0,3	19,07	11,35	11,23	1,68	8,301	571,994	4,5

As posições atômicas para os compostos  $Bi_xCo_{2-x}MnO_4$  ( $0,1 \leq x \leq 0,3$ ) corresponderam às mesmas encontradas para  $Co_2MnO_4$  e são mostradas na Tabela IX, uma vez que tais posições referem-se à estrutura cristalina, neste caso, espinélio cúbica. Para os compostos  $Bi_{0,1}Co_{1,9}MnO_4$  e  $Bi_{0,2}Co_{1,8}MnO_4$ , cujas fases espúrias não foram evidenciadas a partir da caracterização por DRX, a porcentagem mássica encontrada correspondeu ao valor de 100%. Porém o composto  $Bi_{0,3}Co_{1,7}MnO_4$ , cujo DRX evidenciou a presença da fase BiO, a porcentagem mássica total (100%) correspondeu à soma das porcentagens mássicas mostradas na Tabela IX.

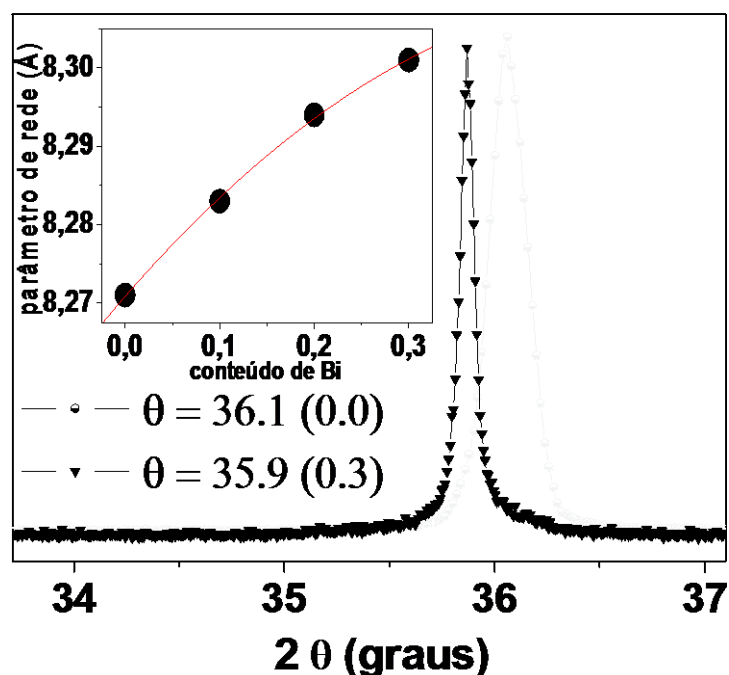
**Tabela IX:** Informações estruturais dos compostos  $Bi_xCo_{2-x}MnO_4$  ( $0,1 \leq x \leq 0,3$ ) obtidas a partir do refinamento por Método de Rietveld, sintetizadas via MPPM e tratadas a 1000°C.

Composto $Co_2MnO_4$ : ( $Fd3m$ )		Composto BiO: ( $R3m$ )	
Porcentagem mássica (%)	93 ( $Co_2MnO_4$ )*	7 (BiO)*	
Átomo	X	y	z
Co <sub>1</sub>	0,125	0,125	0,125
Co <sub>2</sub>	0,500	0,500	0,500
Mn	0,500	0,500	0,500
O	0,25896	0,25896	0,25896

\*Porcentagem mássica de  $Bi_{0,3}Co_{1,7}MnO_4$ .

Ainda que a caracterização por DRX associada ao refinamento de Rietveld tenha mostrado que a inserção do Bi nas posições do Co não alterou a estrutura cristalina dos materiais, as quais se mantiveram cúbicas com simetria  $Fd3m$ , os valores de parâmetros de rede (Tabela VIII) mostraram que a substituição dos elementos foi efetiva, uma vez que os valores de “a” aumentaram em dependência ao conteúdo de Bi. Tais resultados estão em pleno acordo com o fato de que os raios iônicos de Bi e Co são significativamente diferentes, sendo  $\text{Bi}^{3+}(1,17\text{\AA})$ ,  $\text{Co}^{3+}(0,65\text{\AA})$ , o que também causou um aumento no volume da cela unitária (Tabela VIII). A Figura 48, que exibe ambos os picos correspondentes ao plano cristalográfico (311) de  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  e  $\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_{1,7}\text{MnO}_4$ , mostrou claramente um deslocamento dos picos para valores menores de ângulos de *Bragg* ( $2\theta$ ), conforme aumentou o conteúdo de Bi. O *insert* da Figura 48 exibe a relação entre o valor de “a” e o conteúdo de Bi, a partir do qual se verificou que o aumento do parâmetro de rede não seguiu uma linearidade. Um fato importante a ser destacado é que, uma vez que o aumento de “a” está vinculado à substituição de Bi, com raio iônico bastante diferente, nas posições do Co e tendo em conta que o percentual de Co substituído é linear (0,1; 0,2 e 0,3), o esperado seria que o aumento nos valores de “a” também se apresentasse linear. Tal constatação, associada àquela obtida a partir da caracterização por DRX, a qual evidenciou a presença de uma fase rica em Bi, atestaram para o fato de que o percentual de Bi em  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  não correspondeu ao percentual nominal pretendido  $\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_{1,7}\text{MnO}_4$ . Conforme já foi discutido na literatura, existe um limite de solubilidade do Bi dentro da estrutura espinélio, acima do qual não mais ocorrerá a substituição dos cátions (RAJEEVAN et al, 2009). Este fato será mais bem discutido a partir dos resultados de MEV-EDX, na seção 6.2.4.

O tamanho de cristalito foi calculado a partir da equação de *Scherrer* (Equação 39 - Apêndice F) para os compostos aqui estudados e os valores são exibidos na Tabela VIII. Considerando que todas as amostras  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0,1 \leq x \leq 0,3$ ) foram sintetizadas e termicamente tratadas nas mesmas condições (1000°C, 24h), o aumento no tamanho de cristalito que se verificou para estes materiais deveu-se à presença dos cátions  $\text{Bi}^{3+}$  que substituíram os  $\text{Co}^{3+}$ . Comparando as informações a respeito do tamanho de cristalito de  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  (Tabela VI) com aqueles de  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0,1 \leq x \leq 0,3$ ) (Tabela VIII), tem-se que este aumento está relacionado a diferentes fatores, sendo o primeiro relacionado com a variação da temperatura de tratamento térmico, enquanto que o segundo é devido à substituição do bismuto nas posições do cobalto.



**Figura 48:** Perfil de DRX para  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  e  $\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_{1,7}\text{MnO}_4$  exibindo o deslocamento do pico referente ao plano (311) para valores menores de  $2\theta$ . O *insert* mostra a variação do parâmetro de rede de  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0,0$ ;  $0,1$ ;  $0,2$  e  $0,3$ ) em função do conteúdo de bismuto.

### 6.2.3. Caracterização estrutural dos compostos $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$ ( $0,1 \leq x \leq 0,3$ ) sintetizados via método MS

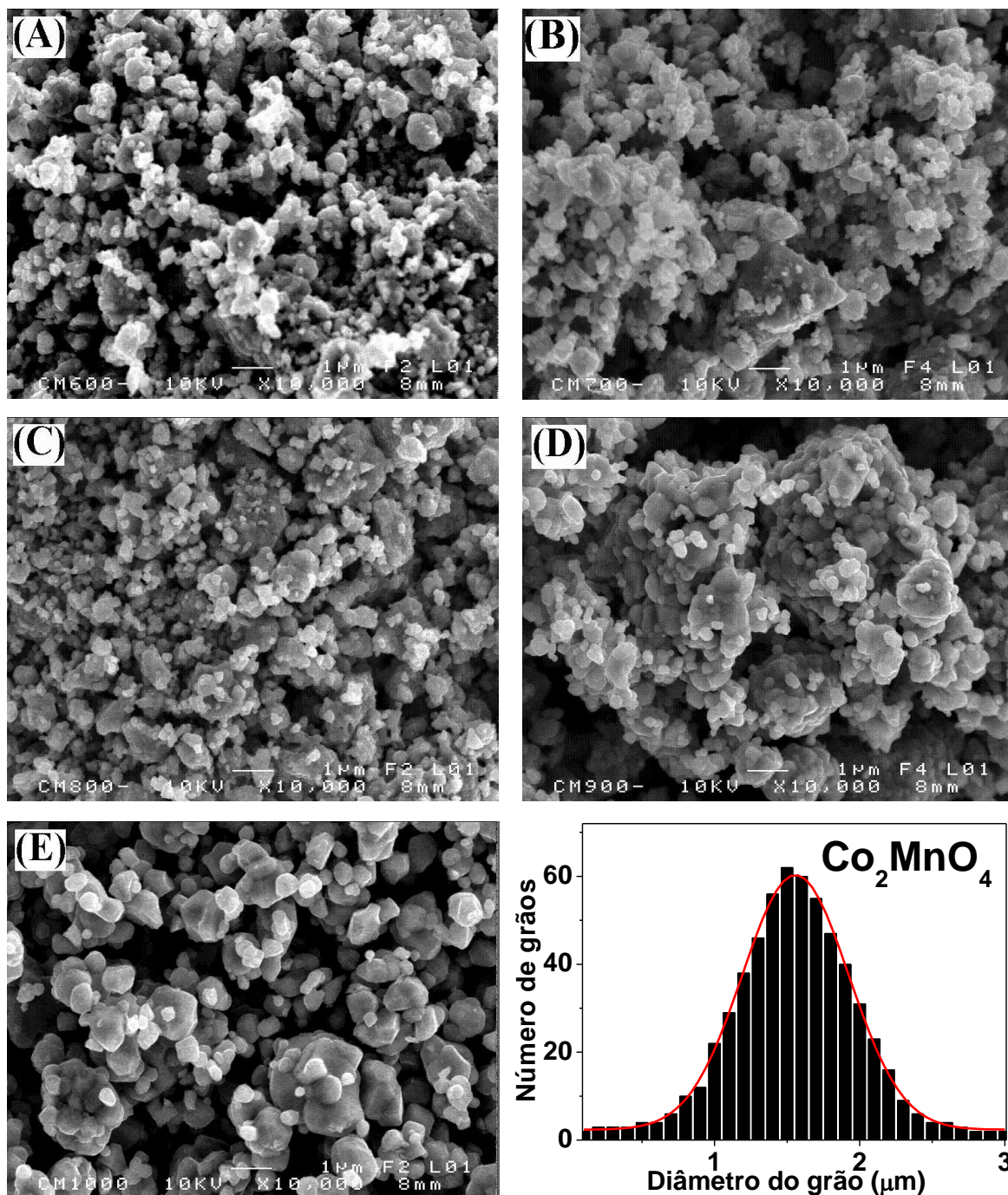
Os compostos  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ ,  $\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_{1,8}\text{MnO}_4$  e  $\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_{1,7}\text{MnO}_4$  foram recentemente obtidos via método mecanossíntese no *Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid - ICMM*, Madri - Espanha. Sendo assim, a caracterizações estrutural das amostras via DRX, bem como o estudo da morfologia e composição e o estudo das propriedades magnéticas destes materiais ainda encontram-se em andamento e não farão parte do escopo deste trabalho. Toda a caracterização estrutural, morfológica e magnética destas amostras estarão contidas em um artigo científico, o qual já se encontra em fase de redação.

Nota-se no entanto, que estes compostos com substituição de Co por Bi serão analisados usando a mesma metodologia que o composto  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , já estudado neste trabalho. Os resultados obtidos até agora são totalmente consistentes com os objetivos pretendidos inicialmente, ou seja, os materiais mantiveram sua estrutura cristalográfica na forma espinélio cúbica, com ligeira modificação do tamanho e forma dos grãos e uma melhora substancial das propriedades ferrimagnéticas.

## 6.2.4. Análise microscópica

### 6.2.4.1. Composto $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ sintetizado via MS

A Figura 49 exibe as micrografias obtidas por MEV para os compostos  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  sintetizados via método MS e termicamente tratados em 600°C, 700°C, 800°C, 900°C e 1000°C (12h).

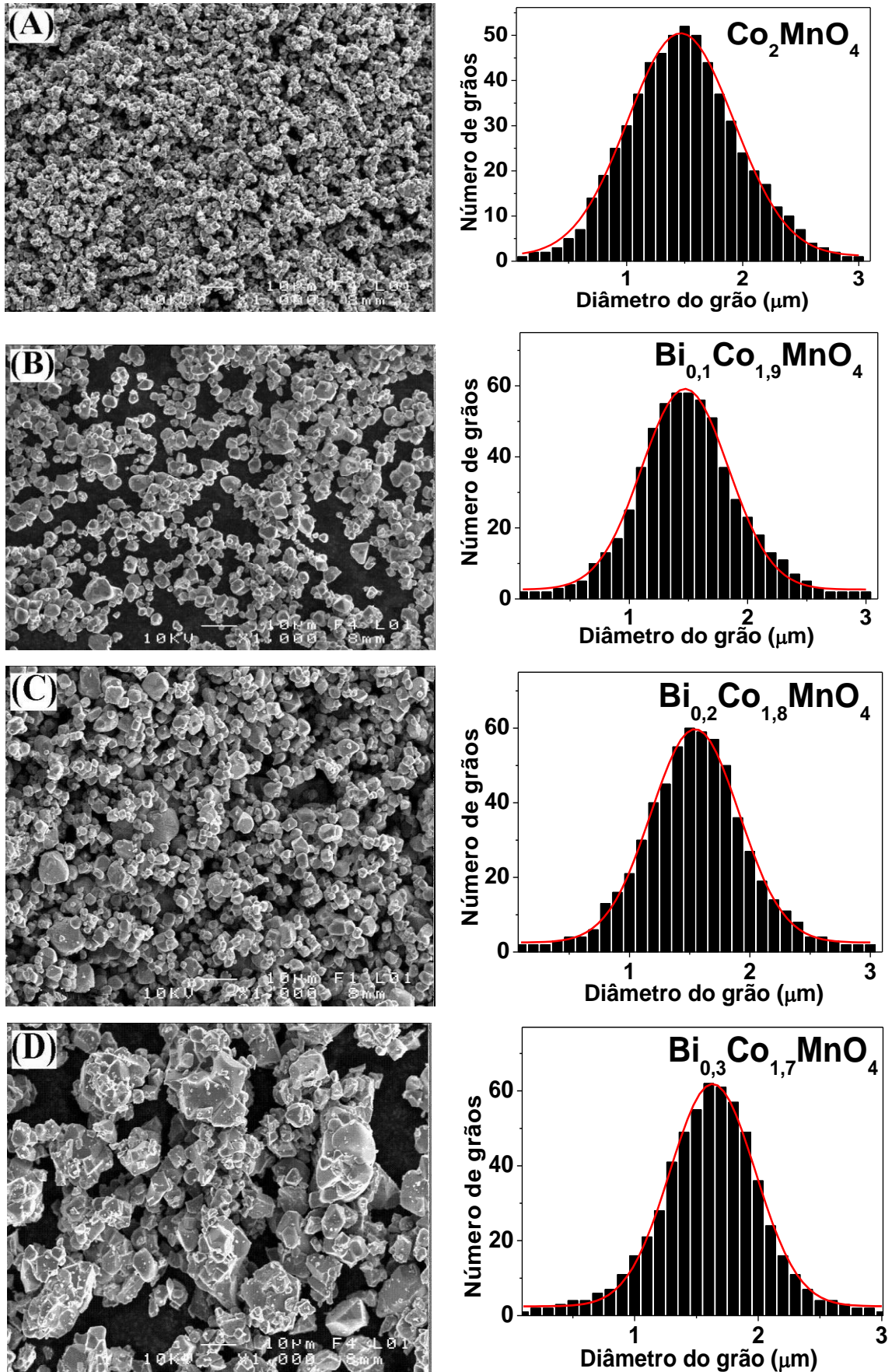


**Figura 49:** Imagens de MEV das amostras  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  sintetizadas vis método MS, com resolução de aumento de 1000 vezes e tratadas nas temperaturas (A) 600°C, (B) 700°C, (C) 800°C, (D) 900°C e (E) 1000°C. (F) exibe o histograma com o tamanho médio de grão estimado para a amostra MS\_1000.

Uma evolução gradativa da morfologia e do tamanho do grão ocorreu em função da temperatura. O tamanho médio de grão para o composto MS\_1000 foi estimado a partir dos valores exibidos no histograma apresentado na Figura 49f. De acordo com os resultados do histograma, cuja distribuição do número de grãos em função do diâmetro destes correspondeu a uma função do tipo *Gaussiana*, o tamanho médio de grão encontrado para o composto  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , sintetizado via método MS e termicamente tratado a  $1000^\circ\text{C}$ , foi em torno de  $\sim 0,7 - 2,4 \mu\text{m}$ , com a maioria dos grãos apresentando tamanho de  $1,5 \mu\text{m}$ . Estes resultados evidenciaram que o método de síntese empregado é parte fundamental no estudo das propriedades destes materiais, sejam estruturais ou físicas, sobretudo se estes materiais exibirem propriedades magnéticas, como é o caso de  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ .

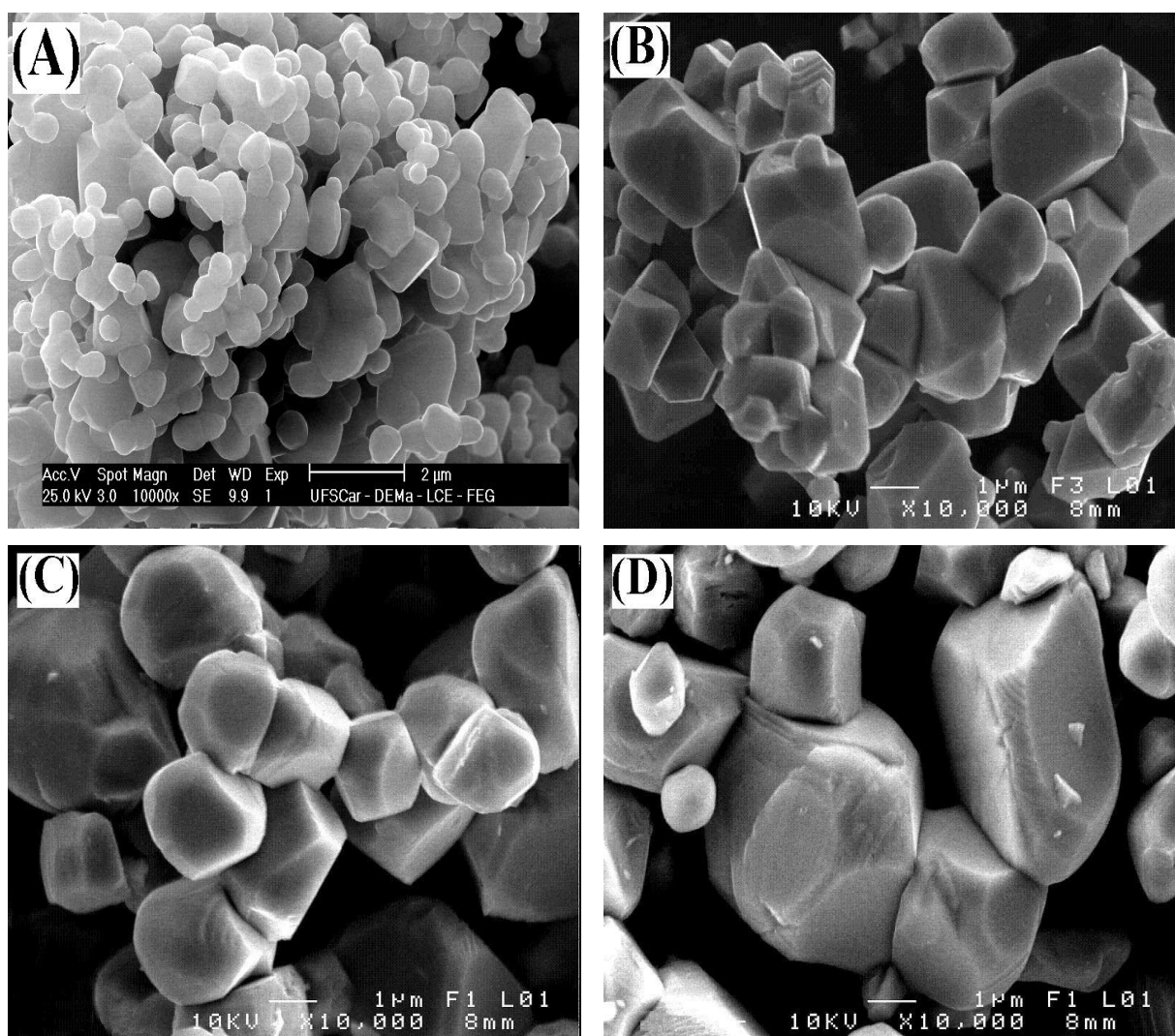
#### 6.2.4.2. Compostos $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$ ( $0,0 \leq x \leq 0,3$ ) sintetizados via MPPM

A morfologia dos compostos  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  foi estudada a partir das imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), com resolução de aumento de 1000 vezes (Figura 50) e 10000 vezes (Figura 51). Com base nas micrografias, verificou-se que o tamanho de grão aumentou, porém neste caso, tal aumento não foi relacionado com o efeito térmico, como se verificou no caso das amostras sintetizadas via MS (seção 6.2.4.1.), mas sim à presença do elemento bismuto que substituiu os cátions cobaltos nas concentrações  $x = 0,1$ ;  $0,2$  e  $0,3$ . De acordo com a Figura 50, a mudança na forma e aumento no tamanho de grão é dependente do conteúdo de Bi, exibindo formas poligonais e tornando-se mais aglomerados à medida que o percentual de Bi aumentou. Uma estimativa do tamanho médio de grão foi realizada para cada amostra e os valores da distribuição do número de grãos em função do diâmetro destes (função do tipo *Gaussiana*) são apresentados nos histogramas da Figura 50. A partir destes resultados comprovou-se que a maioria dos grãos atingiram diâmetros em torno de  $\sim 0,5 - 2,5 \mu\text{m}$  para  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , embora grande parte apresentou  $1,5 \mu\text{m}$  de diâmetro,  $\sim 0,6 - 2,4 \mu\text{m}$  para  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ , com grande parte dos grãos em torno de  $1,4$  e  $1,5 \mu\text{m}$ , entre  $\sim 0,7$  e  $2,4 \mu\text{m}$  para  $\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_{1,8}\text{MnO}_4$ , com grande parte dos grãos em torno de  $1,5 \mu\text{m}$ , e entre  $\sim 0,8$  e  $2,4 \mu\text{m}$  para  $\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_{1,7}\text{MnO}_4$ , embora grande parte apresentou  $1,6 \mu\text{m}$  de diâmetro. Foi possível observar que a distribuição no crescimento dos grãos se deu de forma diferente para cada amostra, tendo sido  $\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_{1,8}\text{MnO}_4$  o composto cuja função *Gaussiana* apresentou a



**Figura 50:** Imagens de MEV das amostras  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ ,  $\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_{1,8}\text{MnO}_4$  e  $\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_{1,7}\text{MnO}_4$ , com resolução de aumento de 1000 vezes. Os *inserts* exibem os histogramas com o tamanho médio de grão estimado.

melhor distribuição. No caso de  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , estes apresentaram uma distribuição mais homogênea nos tamanhos de grãos, enquanto que os compostos  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0,1 \leq x \leq 0,3$ ) se mostraram mais aglomerados. A Figura 51 permitiu um estudo mais detalhado da forma do grão. No caso de  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , verificaram-se formas mais arredondadas e uma distribuição mais homogênea dos grãos. À medida que o Bi substituiu os cátions Co, os grãos apresentaram formas poligonais facetadas, devido ao fato destes estarem mais aglomerados, como se verificou nas imagens de  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ ,  $\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_{1,8}\text{MnO}_4$  e  $\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_{1,7}\text{MnO}_4$ .

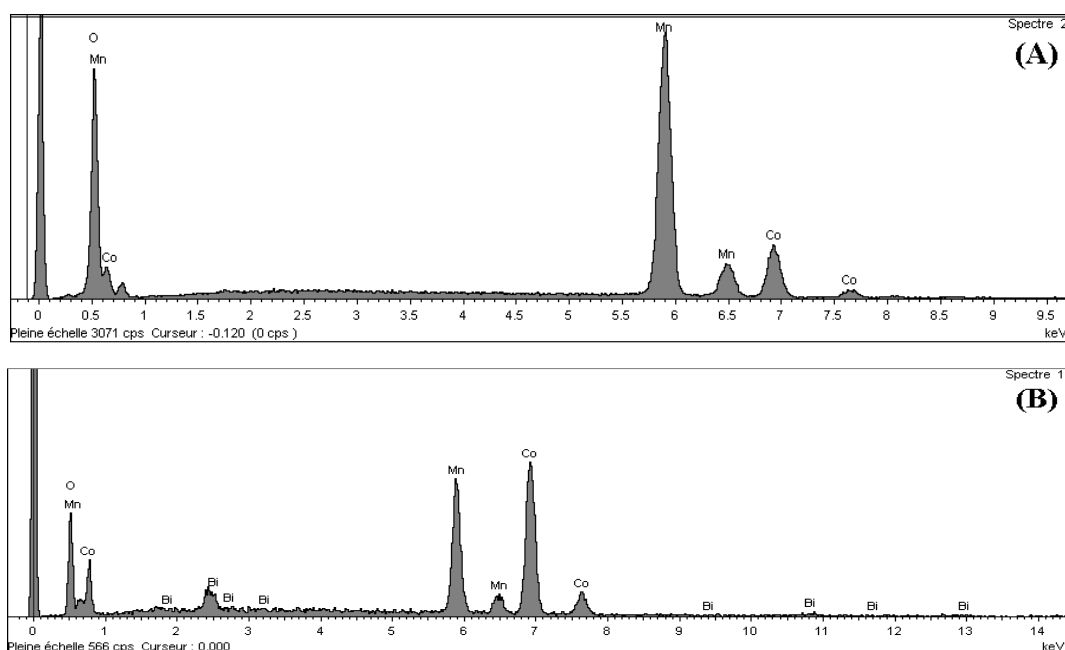


**Figura 51:** Imagens de MEV das amostras (A)  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , (B)  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ , (C)  $\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_{1,8}\text{MnO}_4$  e (D)  $\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_{1,7}\text{MnO}_4$ , com resolução de aumento de 10000 vezes.

Considerando as questões envolvidas na obtenção de materiais cujo elemento Bi e Co são presentes: diferentes raios iônicos e volatilidade destes elementos, a obtenção dos

espectros de EDX foi realizada no sentido de confirmar a presença dos elementos constituintes de cada composição, além de comprovar a inexistência de impurezas.

A Figura 52 exibe os espectros obtidos por EDX para  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  e  $\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_{1,7}\text{MnO}_4$ , os quais possuem picos correspondentes aos elementos químicos presentes em cada amostra. Embora não tenham sido mostrados os espectros de EDX de  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$  e  $\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_{1,8}\text{MnO}_4$  estes se mostraram idênticos àquele de  $\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_{1,7}\text{MnO}_4$ , sem presença de quaisquer outros elementos que não Bi, Co, Mn e O. Conforme mostrado na Tabela X, as composições estequiométricas cujos valores encontrados para os elementos Bi, Co e Mn correspondem à média de cinco medidas tomadas em diferentes pontos de cada amostra. No caso do oxigênio, que possui um sinal muito fraco em análises de EDX, este foi calculado a partir da subtração da estequiometria dos demais elementos. A partir destes resultados notou-se que as composições obtidas experimentalmente exibiram uma diferença significativa em relação aos valores nominais, exceto no caso de  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  cuja relação Co/Mn é muito próximo de 2. No caso das composições  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0,1 \leq x \leq 0,3$ ), a relação (Co+Bi)/Mn exibiu valores abaixo de 2, para todas as amostras. Este resultado já era esperado, pois Co e Bi são elementos extremamente voláteis, fato que se somou à questão do limite de solubilidade do Bi em substituição aos Co, principalmente devido à grande diferença de raios iônicos. Assim, ambos contribuíram ativamente na perda da estequiometria, favorecendo a formação de fases espúrias como ocorreu no caso de  $\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_{1,7}\text{MnO}_4$ .



**Figura 52:** Espectros obtidos por EDX para as amostras (A)  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , e (B)  $\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_{1,7}\text{MnO}_4$ , sintetizadas via MPPM e tratadas a  $1000^\circ\text{C}$ , por 12h.



**Tabela X:** Composições nominais e análise estequiométrica das amostras  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0,0; 0,1; 0,2$  e  $0,3$ ) por EDX.

Composição nominal	Índice estequiométrico (% do elemento atômico)				Composição experimental
	Bi	Co	Mn	O	
$\text{Co}_2\text{MnO}_4$	-	34,03	17,72	48,25	$\text{Co}_{1,97}\text{Mn}_{1,03}\text{O}_{4\pm\gamma}$
$\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$	1,03	21,98	16,97	60,02	$\text{Bi}_{0,07}\text{Co}_{1,82}\text{Mn}_{1,20}\text{O}_{4\pm\gamma}$
$\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_{1,8}\text{MnO}_4$	2,62	28,46	19,99	48,93	$\text{Bi}_{0,17}\text{Co}_{1,73}\text{Mn}_{1,27}\text{O}_{4\pm\gamma}$
$\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_{1,7}\text{MnO}_4$	4,08	35,31	30,81	29,80	$\text{Bi}_{0,09}\text{Co}_{1,58}\text{Mn}_{1,22}\text{O}_{4\pm\gamma}$

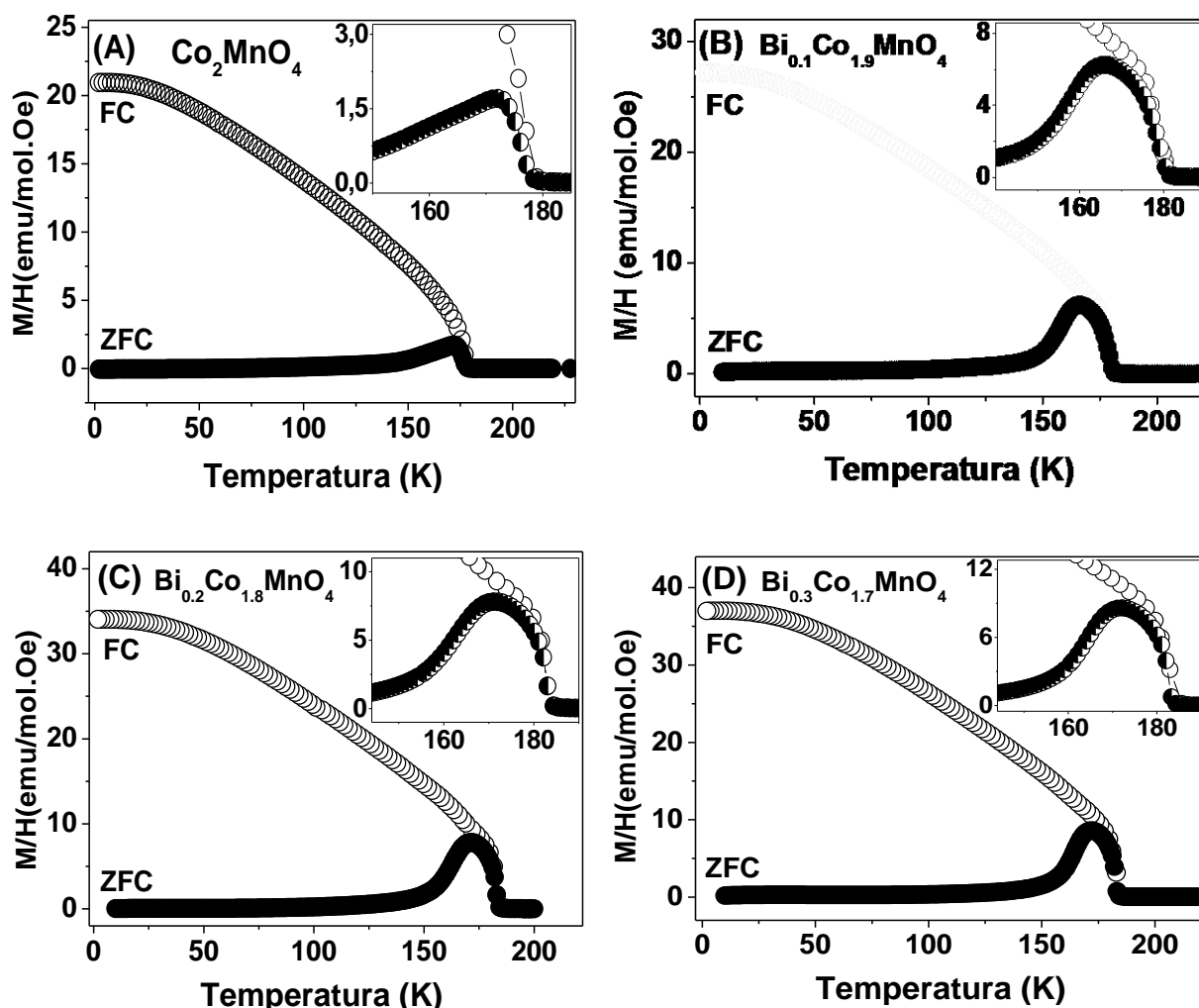
## 6.2.5. Caracterização das propriedades magnéticas

Curvas de magnetização em função da temperatura  $M_xT$ , nos modos *ZFC* (*Zero-Field Cooled*) e *FC* (*Field Cooled*), sob campo magnético externo aplicado e curvas de histereses  $M_xH$  em temperaturas pré-estabelecidas, sob campo magnético aplicado variando de -50 kOe até +50 kOe foram obtidas para os compostos  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0,0 \leq x \leq 0,3$ ) no sentido de estudar as propriedades magnéticas destes materiais, puros e com substituição parcial de Bi.

### 6.2.5.1. Propriedades magnéticas dos compostos $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$ ( $0,0 \leq x \leq 0,3$ )

A Figura 53 exibe as curvas de magnetização *versus* temperatura, nos modos *ZFC* e *FC* e sob campo magnético aplicado de 100 Oe, das amostras  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ ,  $\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_{1,8}\text{MnO}_4$  e  $\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_{1,7}\text{MnO}_4$ . Para a obtenção das curvas  $M_xT$  no modo *ZFC*, as amostras foram resfriadas de 300 K até 2 K, em seguida foi aplicado o campo com variação da temperatura no intervalo de 2 K a 230 K. Na sequência, os materiais foram resfriados de 230 K até 2 K, modo *FC*, sob campo magnético de 100 Oe. Todos os compostos exibiram um comportamento ferrimagnético com irreversibilidade das curvas *ZFC* e *FC* e paramagnetismo acima de  $T_C$ . Tal comportamento é característico de  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  e pode-se verificar que a presença do Bi não alterou, em princípio, o tipo de ordenamento magnético apresentado por este composto. Nos *inserts* da Figura 53 são exibidas as curvas *ZFC* onde se verificou uma transição antiferromagnética bem acentuada. Porém, uma distribuição assimétrica dos pontos pertencentes ao pico para  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  foi verificada quando da comparação com aqueles nos quais o Bi é presente. Todos os compostos contendo Bi exibiram simetria na distribuição dos pontos na região da transição e apresentaram valores de máximo entre 166 K e 172 K, como se pode confirmar a partir dos valores exibidos na Tabela XI. A literatura retrata a distribuição

dos cátions Co e Mn ocupando as posições tetraédricas e octaédricas da estrutura espinélio cúbica para  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  (BORDENEUVE, 2009) (RÍOS et al., 2010), em que os estados de valência de Co e Mn podem variar em dependência a diversos fatores, sendo um deles a substituição parcial seja do Co ou Mn. O caráter AFM dos materiais estudados aqui está associado à presença dos cátions  $\text{Co}^{2+}$  ocupando as posições tetraedrais de  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , cujas interações são descritas como de intersítios ( $J_{AA}$ ) do tipo  $\text{Co}^{2+} - \text{Co}^{2+}$  e com os momentos magnéticos dos  $\text{Co}^{2+}$  se alinhando antiparalelamente. Tal comportamento é verificado para todos os compostos  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0,0 \leq x \leq 0,3$ ), porém a magnitude deste efeito é alterada em dependência ao conteúdo de Bi, como será discutido mais tarde.

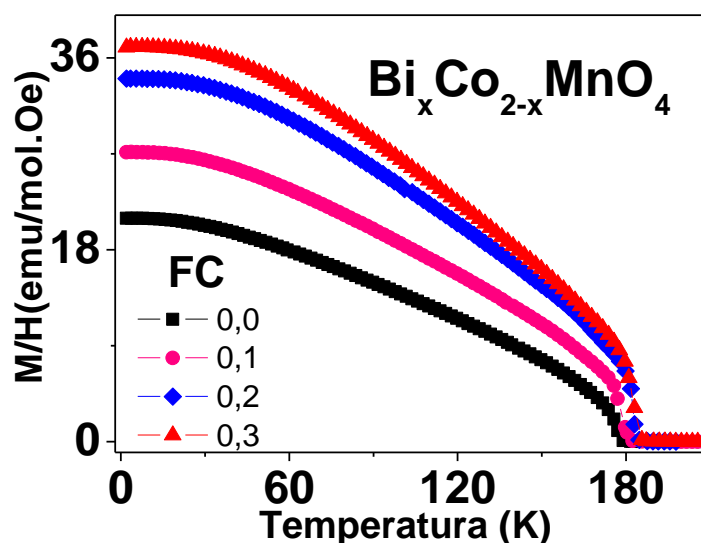


**Figura 53:** Curvas ZFC (*Zero Field Cooled*) e FC (*Field Cooled*) exibindo magnetização dependente da temperatura, sob campo magnético aplicado de 100 Oe, para as amostras  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ ,  $\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_{1,8}\text{MnO}_4$  e  $\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_{1,7}\text{MnO}_4$ , sintetizadas via MPPM, sob  $1100^\circ\text{C}$  por 24h. Os *inserts* exibem a transição AFM de cada material.

Ainda analisando os gráficos da Figura 53, um estudo do comportamento FM destes materiais pode ser realizado a partir das curvas *FC*. Uma transição do estado paramagnético para o estado ordenado FM permitiu obter a temperatura de Curie ( $T_C$ ) para todos os compostos, as quais variaram de 180 K para  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , até 185 K (maior valor encontrado para  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0,1 \leq x \leq 0,3$ )). Estes valores podem ser visualizados na Tabela XI. Devido à forma bem marcada da transição FM nas curvas *FC*, as variações entre os valores de  $T_C$  calculados a partir da extrapolação da curva *FC* sobre o eixo das abscissas do gráfico  $M \times T$  e a partir da relação  $dM/dT$  exibiram diferenças não significativas. Os valores exibidos na Tabela XI são aqueles calculados a partir da extrapolação da curva *FC*.

Analisando somente as curvas *FC* dos gráficos  $M \times T$  na Figura 54, é visível a influência do Bi sobre os valores de magnetização  $M_{FC}$  (valores para a extrapolação da curva *FC* para  $T = 0$ ), que aumentaram em dependência ao conteúdo de Bi presente, como se confirmou a partir dos valores exibidos na Tabela XI. Porém, de acordo com o gráfico da Figura 54, este aumento não seguiu uma relação linear conforme o percentual de Bi variou de  $x = 0,0$  até  $0,3$ , o que se vê claramente entre as curvas *FC* de  $x = 0,2$  e  $0,3$ . As interações FM nestes compostos são devidas às interações entre os cátions Mn, cujos  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  são possíveis. Conforme retrata a literatura, o ferromagnetismo exibido por  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  tem suas origens nas interações de troca  $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$ , com estes cátions ocupando as posições octaédricas da estrutura espinélio (DOS SANTOS, et al., 2013) (DOS SANTOS, et al., 2013-b). Conforme o Co foi substituído pelo Bi (sendo o Bi um elemento não-magnético), uma flutuação nos estados de oxidação dos cátions Co e Mn ocorreu e promoveu uma redistribuição destes nos sítios tetraédricos e octaédricos, modificando as interações  $\text{Co}^{2+} - \text{Co}^{2+}$  e também aquelas  $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$ . Considerando o aumento nos valores  $M_{FC}$ , conclui-se que o número de cátions com estado de oxidação  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$  aumentou devido à presença do Bi, o que explica o aumento na magnitude de  $M_{FC}$ .

A susceptibilidade magnética ( $\chi_{dc}$ ) dos materiais foi estudada no estado paramagnético, no intervalo de 200 K a 400 K e sob campo magnético aplicado de 10 k Oe. A Figura 55 ilustra os gráficos do inverso da susceptibilidade como uma função da temperatura ( $1/\chi \times T$ ). Todos os gráficos seguiram a Lei de *Curie-Weiss* obedecendo à Equação 19 (§.3.3.4.) e apresentando linearidade no intervalo de 300 K a 400 K. A forma do gráfico  $1/\chi \times T$  é coerente com a discussão realizada a partir das curvas  $M \times T$ , pois é possível identificar ambas as contribuições AFM e FM, característica do composto  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ .



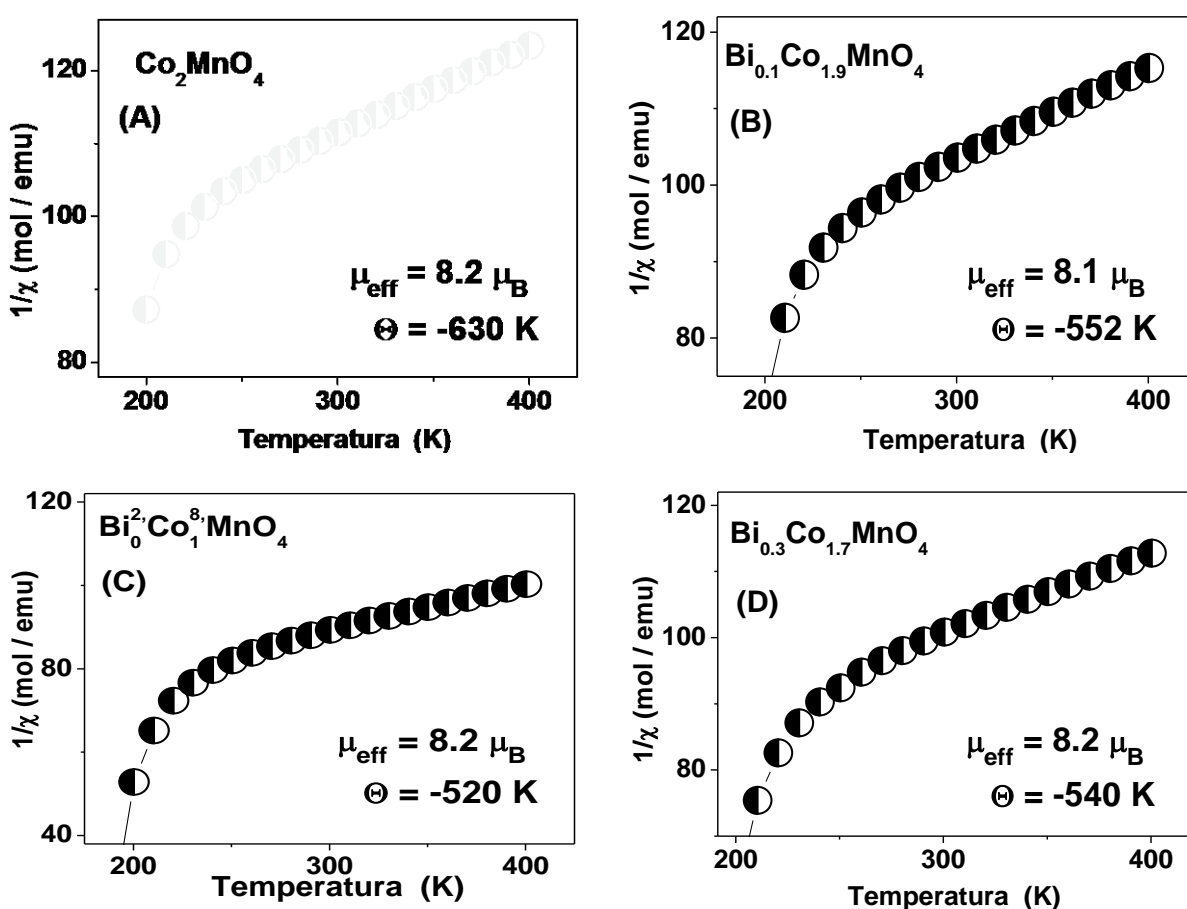
**Figura 54:** Magnetização *versus* temperatura ( $M \times H$ ), sob campo magnético aplicado de 100 Oe, para as amostras  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0,0; 0,1; 0,2$  e  $0,3$ ).

As temperaturas de *Curie-Weiss* ( $\Theta_{CW}$ ) foram obtidas via extrapolação da curva da região de alta temperatura (300 K – 400 K) e se mostraram extremamente negativas, - 630 K para  $x = 0,0$  e  $\sim (- 520; -550$  K) para as amostras  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0,1 \leq x \leq 0,3$ ). Estes valores confirmaram o caráter AFM dos materiais, porém, a presença de Bi alterou as interações  $\text{Co}^{2+} - \text{Co}^{2+}$ , responsáveis pelo antiferromagnetismo de  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0,1 \leq x \leq 0,3$ ). No caso de  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , tais interações se mostraram mais fortes (com um valor mais alto de  $\Theta_{CW}$ ), já no caso das amostras contendo Bi estas foram enfraquecidas, como se confirmou a partir dos valores de  $\Theta_{CW}$  exibidos na Tabela XI. Com a substituição do Bi, um rearranjo dos cátions ocorreu em ambos os sítios (tetraédricos e octaédricos) enfraquecendo as interações  $\text{Co}^{2+} - \text{Co}^{2+}$  e fortalecendo as interações  $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$ .

Outros autores (GAJBHIYE, PRASAD e BALAJI, 1999) reportam a possibilidade de uma transição do tipo Hopkinson (HOPKINSON, 1890) (CULLITY e GRAHAM, 2009), ou seja, um sistema cujo estado fundamental é congelado para  $T = 0$  devido a um campo anisotrópico maior que o campo aplicado. Durante o processo do aumento de temperatura, a anisotropia do sistema tende a diminuir e os momentos magnéticos das partículas se orientam com o campo, resultando em um valor máximo da susceptibilidade após a temperatura de transição magnética. Este fenômeno foi citado inúmeras vezes para sistemas de monodomínios, nos quais o tamanho das partículas é próximo daqueles de sistemas nanocristalinos superparamagnéticos. Tal fato é também associado à rotação das paredes de domínios, cuja mobilidade aumenta em função do aquecimento e leva a um aumento da magnetização na região da transição magnética e em seguida tende a zero no estado

paramagnético, no qual  $T > T_C$ . Embora esta interpretação não possa ser completamente descartada, a interpretação de um modelo AFM – FM com presença de interações do tipo « *spin canting* » será mantida para os materiais estudados neste trabalho de tese, uma vez que tal modelo já foi provado extensivamente na literatura a partir de inúmeros trabalhos publicados (DOS SANTOS, et. al. 2013) (RAJEEVAN, et. al., 2009) (RAJEEVAN, et. al., 2009-b).

A partir do balanço de cargas foi possível estimar o valor do momento efetivo ( $\mu_{\text{ef}}$ ) dos compostos, tendo como referência o comportamento magnético de  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , embora a literatura tenha relatado vários estados de oxidação de Co e Mn para este composto e a questão das flutuações de valências esteja associada a diversos fatores, tais como rotas de sínteses, processos térmicos, etc. Conforme descrito na Tabela XI os valores de  $\mu_{\text{ef}}$  se mantiveram muito próximos de  $8,2\mu_B$  para todos os materiais, exceto no caso de  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$  que o valor de  $\mu_{\text{ef}}$  foi de  $8,1\mu_B$ . Estes resultados serão discutidos futuramente.

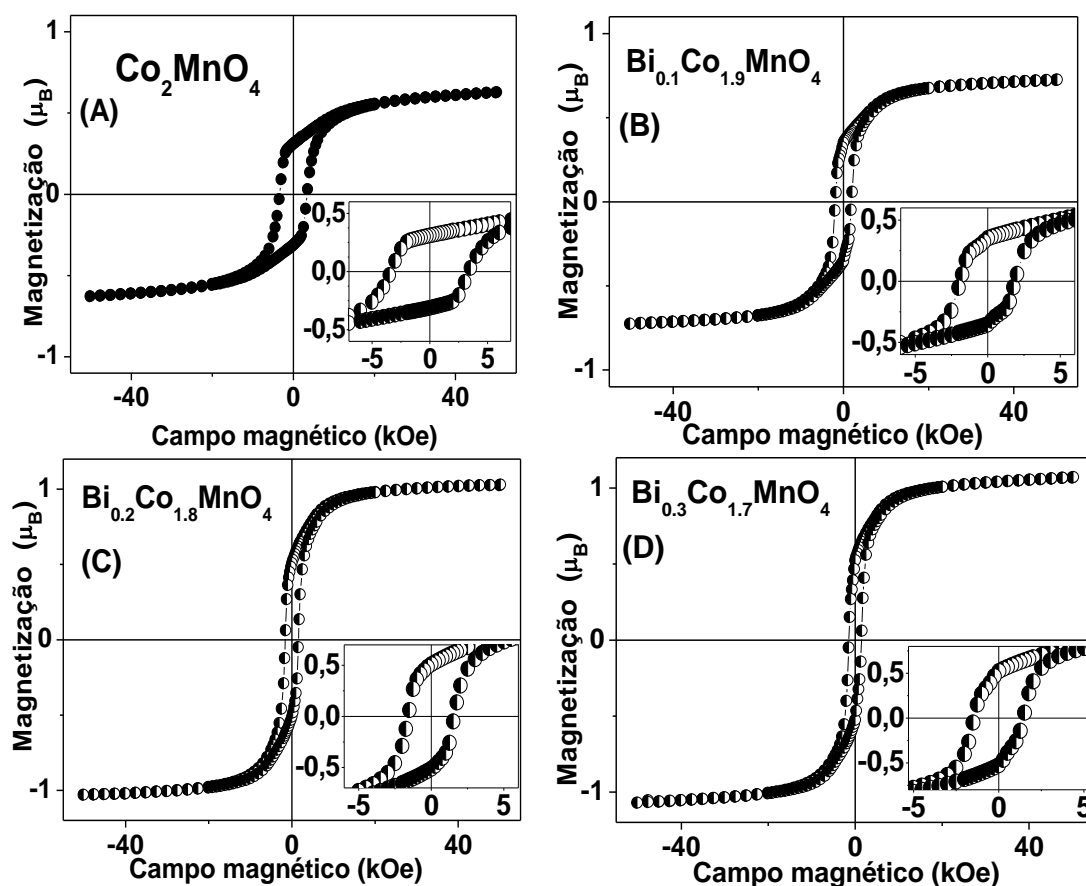


**Figura 55:** Curvas de susceptibilidade magnética ( $1/\chi$ ) versus temperatura para as amostras  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0,0; 0,1; 0,2$  e  $0,3$ ), sob campo magnético aplicado de 10 kOe.

**Tabela XI:** Parâmetros magnéticos para  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $x=0,0; 0,1; 0,2$  and  $0,3$ ),  $T_C$ : temperatura de Curie,  $T_{\text{máx}}$ : valor máximo de temperatura da curva ZFC,  $\Theta_{\text{CW}}$ : temperatura de Curie - Weiss,  $\mu_{\text{ef}}$ : momento efetivo calculado por unidade de fórmula,  $H_C$ : valores de campo coercivo,  $M_{\text{FC}}(T=0)$ : valores para a extrapolação da curva FC para  $T=0$ ,  $M_S$ : valores da magnetização de saturação para  $H=50$  kOe calculado por unidade de fórmula.

$\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$	$T_C$ (K)	$T_{\text{máx}}$ (K)	$\Theta_{\text{CW}}$ (K)	$\mu_{\text{ef}}$ ( $\mu_B$ )	$H_C$ (Oe)	$M_{\text{FC}}(T=0)$ (emu/mol)	$M_{50\text{kOe}}$ ( $\mu_B$ )
0,0	180	172	-630	8,2	3360	20,9	0,63
0,1	182	166	-552	8,1	1880	27,2	0,83
0,2	185	171	-520	8,2	1570	34,0	1,05
0,3	184	172	-540	8,2	1440	37,0	1,07

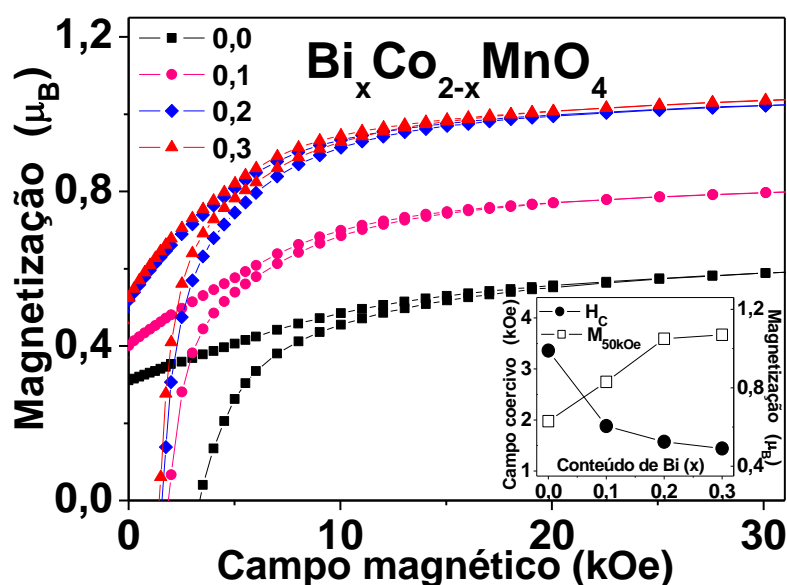
As curvas de histereses  $M \times H$ , obtidas em  $T = 10$  K e sob campo magnético variando entre  $-50$  kOe até  $+50$  kOe, são mostradas na Figura 56. A forma das curvas de  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0,1 \leq x \leq 0,3$ ) reforçou mais uma vez o ferrimagnetismo presente nestes materiais, pois evidenciaram seu caráter AFM, uma vez que uma magnetização de saturação não foi



**Figura 56:** Ciclos de histerese magnética ( $M \times H$ ), sob temperatura constante  $T = 10$  K, para o sistema  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0,0; 0,1; 0,2$  e  $0,3$ ). Os *inserts* exibem um aumento da parte irreversível dos ciclos de histerese de cada material.

alcançada no intervalo de -50 kOe até +50 kOe, além de exibirem a histerese característica de materiais FM. A partir destas curvas foram obtidos os valores de campos coercivos ( $H_C$ ) e as magnetizações a altos campos ( $M_{50\text{kOe}}$ ), tais valores são mostrados na Tabela XI. Os *inserts* da Figura 56 exibiram os ciclos  $M \times H$  no intervalo de -5 kOe até +5 kOe, evidenciando claramente a forma da histerese dos compostos  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0,0 \leq x \leq 0,3$ ) e mostrando que os valores de campos coercivos ( $H_C$ ) sofreram redução à medida que o teor de Bi aumenta.

A partir da Figura 57, que mostra a parte positiva dos ciclos  $M \times H$  de  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0,0 \leq x \leq 0,3$ ), os valores de  $H_C$  e  $M_{50\text{kOe}}$  poderão ser melhores discutidos. O *insert* da Figura 57 exibe a relação entre  $H_C$ ;  $M_{50\text{kOe}}$  com o percentual de Bi em cada material. A partir destes resultados verificou-se que os valores de  $H_C$  tiveram uma redução drástica ( $\sim 50\%$ ) devido à presença dos cátions Bi distribuídos na estrutura cristalina de  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  quando da comparação do composto puro com aqueles com substituição parcial do Co. Este fato está relacionado à mudança nos estados de oxidação dos cátions  $\text{Co}^{n+}$  e  $\text{Mn}^{n+}$  (com  $n = 2, 3$  ou  $4$ ), uma vez que os valores de MFC, responsáveis pelo ferromagnetismo, aumentaram em dependência ao teor de Bi, o que em suma, favoreceu a redução nos valores de campo coercivo  $H_C$  (RAJEEVAN, et al., 2009).



**Figura 57:** Magnetização *versus* campo magnético aplicado para os materiais  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ ,  $\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_{1,8}\text{MnO}_4$  e  $\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_{1,7}\text{MnO}_4$ , medidos em  $T = 10$  K com campo variando entre 0 kOe até +50 kOe. O *insert* exibe valores do campo coercivo ( $H_C$ ) e da magnetização em 50 kOe ( $M_{50\text{kOe}}$ ) *versus* o conteúdo de bismuto.

Analisando as informações de  $M_{50kOe}$  (*insert* da Figura 57) notou-se que o aumento na magnitude destes não se apresentou linear, em outras palavras, tais valores não exibiram proporcionalidade entre  $x = 0,2$  e  $0,3$  quando comparados com aqueles de  $x = 0,0$  e  $0,1$  e  $x = 0,1$  e  $0,2$ . Conforme já foi discutido, a deficiência de bismuto devido ao limite de solubilidade deste na rede espinélio de  $Co_2MnO_4$ , bem como perda devido à volatilidade deste elemento, pode ser facilmente comprovado a partir da caracterização magnética como se verificou a partir dos valores de  $M_{50kOe}$  mostrados na Tabela XI. Ainda relacionado à magnetização a altos campos um limite de saturação para  $M_{50kOe}$  não foi alcançado, resultado das interações AFM destes materiais, os quais possuem duas sub-redes magnéticas com spins antiparalelos fazendo com que um valor de magnetização de saturação não seja alcançado, como seria esperado no caso de materiais que não exibem magnetismo coletivo, apenas paramagnetismo.

O estudo das propriedades físicas de  $Co_2MnO_4$  bem como de  $Bi_xCo_{2-x}MnO_4$  ( $0,1 \leq x \leq 0,3$ ), cujos cátions  $Bi^{3+}$  substituiu os cátions  $Co^{3+}$  nas posições octaédricas da estrutura espinélio cúbica, mostrou a influência do bismuto frente às propriedades magnéticas de  $Bi_{0,1}Co_{1,9}MnO_4$ ,  $Bi_{0,2}Co_{1,8}MnO_4$  e  $Bi_{0,3}Co_{1,7}MnO_4$ . A escolha da rota de síntese também foi fundamental na interpretação dos resultados de magnetismo, considerando que os estados de oxidação dos cátions responsáveis pelo magnetismo destes compostos são sensíveis a tais processos, bem como a efeitos térmicos.

Apesar de o Bi, um elemento não magnético, ter modificado as interações magnéticas de  $Co_2MnO_4$ , causando redistribuição dos cátions nos sítios tetraedrais e octaedrais e flutuação nas valências destes, o momento magnético total de cada composto não foi alterado, pois os valores de momento efetivo ( $\mu_{ef}$ ) se mantiveram em torno de  $\sim 8,2\mu_B$ . Considerando os valores de momentos magnéticos dos cátions presentes nos compostos  $Bi_xCo_{2-x}MnO_4$ :  $\mu_{Co^{2+}} = \mu_{Mn^{4+}} = 3,87\mu_B$ ,  $\mu_{Co^{3+}} = \mu_{Mn^{3+}} = 4,90\mu_B$  e  $\mu_{Bi^{3+}} = 0,0$  que resultaram no momento total de  $8,2\mu_B$ , apesar das substituições de  $Co^{3+}$  por  $Bi^{3+}$  e das flutuações nas valências de Co e Mn, cuja variação do momento total era esperada, esta não ocorreu. No que diz respeito à substituição de  $Co^{3+}$  (com momento magnético  $\neq 0$ ) por  $Bi^{3+}$  (um cátion não magnético), os cátions  $Co^{3+}$  substituídos encontravam-se em uma configuração de baixo spin ( $3d^6 - t_{2g}^6$ ), cujos elétrons possuem spins antiparalelos, conforme ilustrado na Figura 22 e discutido na literatura (RAJEEVAN et al., 2009) (DOS-SANTOS et al., 2013). Os cátions Co em configuração de baixo spin são representados por  $Co^{III}$ , o que explica a substituição do Co por Bi sem qualquer alteração do momento magnético total.



Fatores de ordem estruturais também devem ser considerados nas respostas magnéticas dos materiais aqui estudados, principalmente devido à presença dos  $\text{Mn}^{3+}$ , que distorcem os octaedros do qual fazem parte devido ao efeito Jahn-Teller (JAROSH, 1987). Associado a este fato, distorções estruturais adicionais estão presentes em  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ ,  $\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_{1,8}\text{MnO}_4$  e  $\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_{1,7}\text{MnO}_4$  devido à presença do Bi, uma vez que a diferença entre os raios iônicos de Bi (1,17Å), Co (0,65Å) e Mn (0,78Å) existe e são bastantes diferentes. Todas estas distorções podem modificar as interações magnéticas presentes nas duas sub-redes A e B de  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , bem como entre estas. A literatura também relata um efeito de “*canting*” dos momentos magnéticos dos  $\text{Co}^{2+}$  (DOS SANTOS et al., 2013-b), responsáveis pelo caráter AFM, tornando o momento total das interações AFM diferentes de zero, uma vez que este efeito causou uma inclinação dos spins em torno do seu eixo (BUCHOW e BOER, 2003) (GUIMARÃES e OLIVEIRA, 1998). Este fato poderia contribuir para um aumento do ferromagnetismo verificado nas curvas *FC* da Figura 54 e se mostrou dependente do percentual de Bi, pois quanto mais distorções na estrutura cristalina, maior será a contribuição deste efeito.

Materiais nos quais existem disputas entre duas sub-redes, com fortes interações AFM cujos valores de  $\Theta_{\text{CW}}$  são negativos e interações FM com alinhamento dos spins exibindo altos valores de  $M_{\text{FC}}$ , podem apresentar efeitos de frustração magnética, a qual é dada pela relação  $f = |\Theta_{\text{CW}}|/T_{\text{C}}$ , na qual  $f$  é o parâmetro de frustração. No entanto, este efeito é considerado relevante quando  $f > 10$ , o que não ocorreu para as composições  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  cujos valores de  $f$  se mantiveram  $\sim (3 - 3,5)$ . Porém, ainda que insignificante, é possível que o ambiente magnético das amostras tenha favorecido a ocorrência, ainda que mínima, de frustração magnética dos spins.

Um fato que merece atenção são os baixos valores de  $M_{50\text{kOe}}$  (abaixo de  $1\mu_{\text{B}}$ ) descritos na Tabela XI. Tendo em conta o caráter FM dos compostos, seria coerente estes exibirem mais altas magnitudes de magnetização de saturação, no entanto, tal fato não se verificou. Os baixos valores de  $M_{50\text{kOe}}$  são devidos às interações negativas dos momentos magnéticos de  $\text{Co}^{2+}$  ( $gS = 3\mu_{\text{B}}$ ) com os de  $\text{Mn}^{3+}$  ( $gS = 4\mu_{\text{B}}$ ), sugerindo que duas sub-redes FM coexistem com interações AFM entre elas.

Com a aplicação do campo de 0 até +50 kOe, sob temperatura bem abaixo de  $T_{\text{C}}$ , verificou-se que variaram as interações ferromagnéticas das amostras, cuja magnetização aumentou conforme o campo aplicado. A saturação nos valores de  $M_{50\text{kOe}}$  não foi verificada em nenhum dos ciclos mostrados na Figura 57. Embora os valores de campo aplicado

mostrados nesta figura atinjam apenas - 30 kOe até + 30 kOe, o comportamento magnético de todos os materiais não mudou até alcançar + 50 kOe.

A partir dos resultados aqui discutidos sobre o composto  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  e das mudanças provocadas pela presença do Bi, uma proposta de balanço de cargas e estados de oxidação para Co e Mn foi proposta neste trabalho, com estes distribuídos nos sítios tetraedrais e octaedrais de  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , sendo:  $(\text{Co}^{2+})[\text{Co}^{2+}_x\text{Co}^{\text{III}}_{1-x}\text{Mn}^{3+}_{1-x}\text{Mn}^{4+}_x]\text{O}_4$  para  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  e  $(\text{Co}^{2+})[\text{Co}^{2+}_x(\text{Bi}^{3+}, \text{Co}^{\text{III}})_{1-x}\text{Mn}^{3+}_{1-x}\text{Mn}^{4+}_x]\text{O}_4$  para  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$ .

### 6.3. Ataque químico do composto $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$

O ataque químico do composto  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$  foi realizado no sentido de eliminar as fases espúrias ricas em bismuto, presentes nos compostos contendo Bi e estudar as propriedades intrínsecas destes materiais.

#### 6.3.1. Materiais e métodos utilizados

##### 6.3.1.1. Procedimento de síntese

A amostra policristalina  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$  foi obtida via método MPPM a partir da mistura dos precursores reagentes  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  - Aldrich (99,9%),  $\text{CoO}$  - Aldrich (99,9%) e  $\text{MnO}$  - Aldrich (99,9%), cujo procedimento de síntese e sequência de tratamentos térmicos de obtenção deste material estão descritos no capítulo 05, seção 5.1.1.3. O ataque químico de  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$  foi realizado com a imersão da amostra, na forma de pó, em ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ , de concentração 15,2 mol/L, Aldrich, 99,9%) e água destilada, em uma proporção ácido/água de 1/10 e seguindo os intervalos de tempo de 30 minutos, 5 horas e 15 horas (BICKFORD, VELU e SONG, 2004). Os vários testes nos diferentes intervalos de tempo acima citados foram necessários a fim de encontrar as condições mais adequadas e eficientes de eliminar por completo a fase espúria sem alterar as propriedades estruturais da fase principal  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ . Para tal, a relação 1/10 :  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$  e o intervalo de 30 minutos se mostraram os mais apropriados e eficientes, uma vez que a exposição ao ataque nos intervalos de 5h e 15h destruiu a fase  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$  convertendo-a em material completamente amorfo.

Ao final deste procedimento, o excesso da solução ácido/água foi eliminado e o material resultante foi submetido a um tratamento térmico de 400°C durante 4h, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

### 6.3.1.2. Caracterização estrutural, morfológica e magnética de $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$

Medidas de DRX, pelo método do pó, foram realizadas para a obtenção do perfil cristalográfico da fase  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$  utilizando o difratômetro *Bruker D8 Discover* da *Université de Rennes 1* - Rennes - França, com fontes de raios X na configuração *Bragg-Brentano*, 40kV e 40 mA e utilizando radiação monocromática do cobre ( $\lambda_{\text{Cu}} = 1,5406\text{\AA}$ ), em temperatura ambiente e em modo contínuo, com intervalo de  $2\theta$  variando de  $0$  à  $85^\circ$  e passo de varredura de  $0,02^\circ/\text{s}$  ( $2\theta$ ). O perfil experimental foi comparado com um perfil cristalográfico de  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  (ficha n°. 84-0482) armazenado em banco de dados (*ICDD – International Center of Diffraction Data*).

Imagens de MEV e espectros de EDX para os materiais aqui estudados foram obtidos a partir de um microscópio JEOL JSM 6400 equipado com um detector OXFORD instalado na *Université de Rennes 1* - Rennes - França.

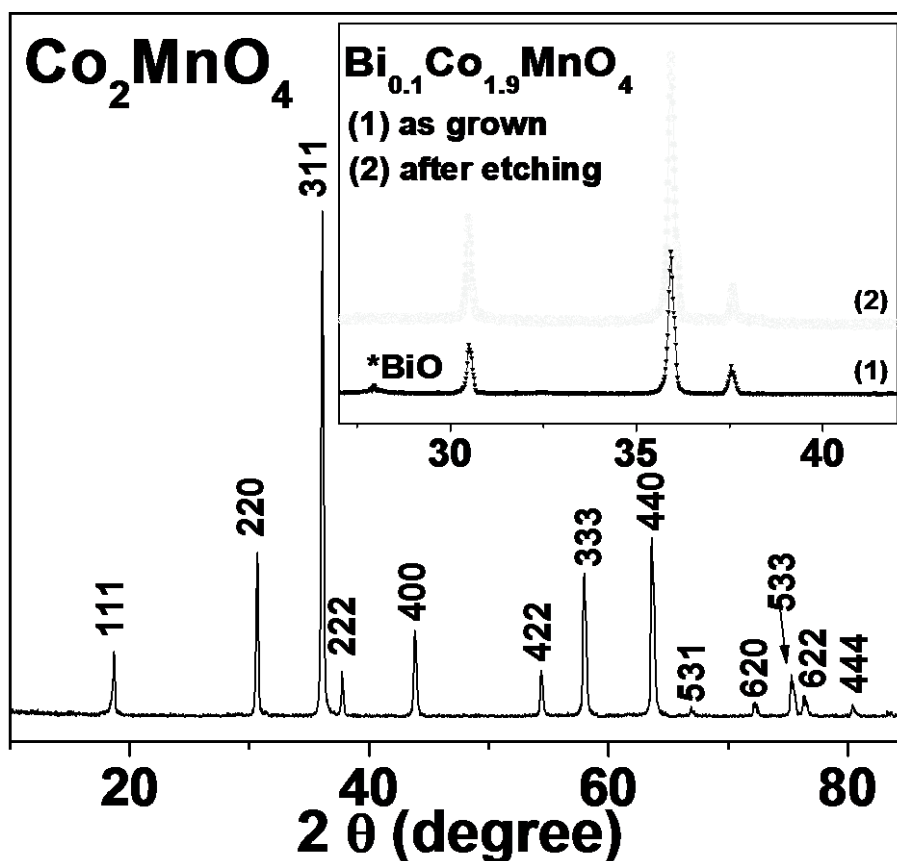
Medidas magnéticas (curvas  $M \times T$  nos modos *ZFC* e *FC*: coletadas entre 5K e 400K e sob campo aplicado de 100 Oe, de susceptibilidade magnética: entre 200K e 400K e sob campo aplicado de 10 kOe, e curvas de histerese  $M \times H$ : gravados a 10K e entre - 50 kOe e 50 kOe) foram realizadas a partir de um magnetômetro *Quantum Design MPMS-XL5 SQUID*.

## 6.3.2. Resultados e discussões

### 6.3.2.1. Caracterização estrutural de $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ com ataque químico

A Figura 58 apresenta o perfil de XRD do composto  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  e de  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ , (*insert*) ambos obtidos em modo contínuo, com intervalo de  $2\theta$  variando de  $10^\circ$  à  $85^\circ$ . De acordo com o perfil mostrado, tanto  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  quanto os compostos  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$  (com e sem o ataque químico) exibiram uma estrutura espinélio cúbica de grupo espacial *Fd3m* ( $Z=8$ ) (*JCPDS-ICDD*, ficha n°. 84-0482), cujos planos cristalográficos estão associados aos picos indexados e mostrados na Figura 58. Conforme se verificou no *insert*, o perfil de DRX do composto  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$  sem ataque químico ( $2\theta$  entre  $27^\circ$  e  $42^\circ$ ) exibiu um pico referente a uma fase espúria de BiO. Conforme é relatado na literatura, fases óxidas ricas em Bi podem ser facilmente formadas quando da síntese de compostos cujo Bi é presente, devido às questões de diferenças de raios iônicos (RAJEEVAN et al., 2009-b). Com a intenção de eliminar a presença da fase BiO presente em  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ , este composto foi submetido a um ataque químico com  $\text{HNO}_3$  e o perfil de DRX pode ser visto no *insert* da Figura 58. O

ataque químico de fases indesejáveis constitui um meio de eliminar os vestígios da fase espúria e, assim, estudar as propriedades intrínsecas de um material. No caso de  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ , conforme se verificou, a fase  $\text{BiO}$  foi eliminada após o ataque, uma vez que o único pico referente à fase óxida rica em Bi desapareceu.

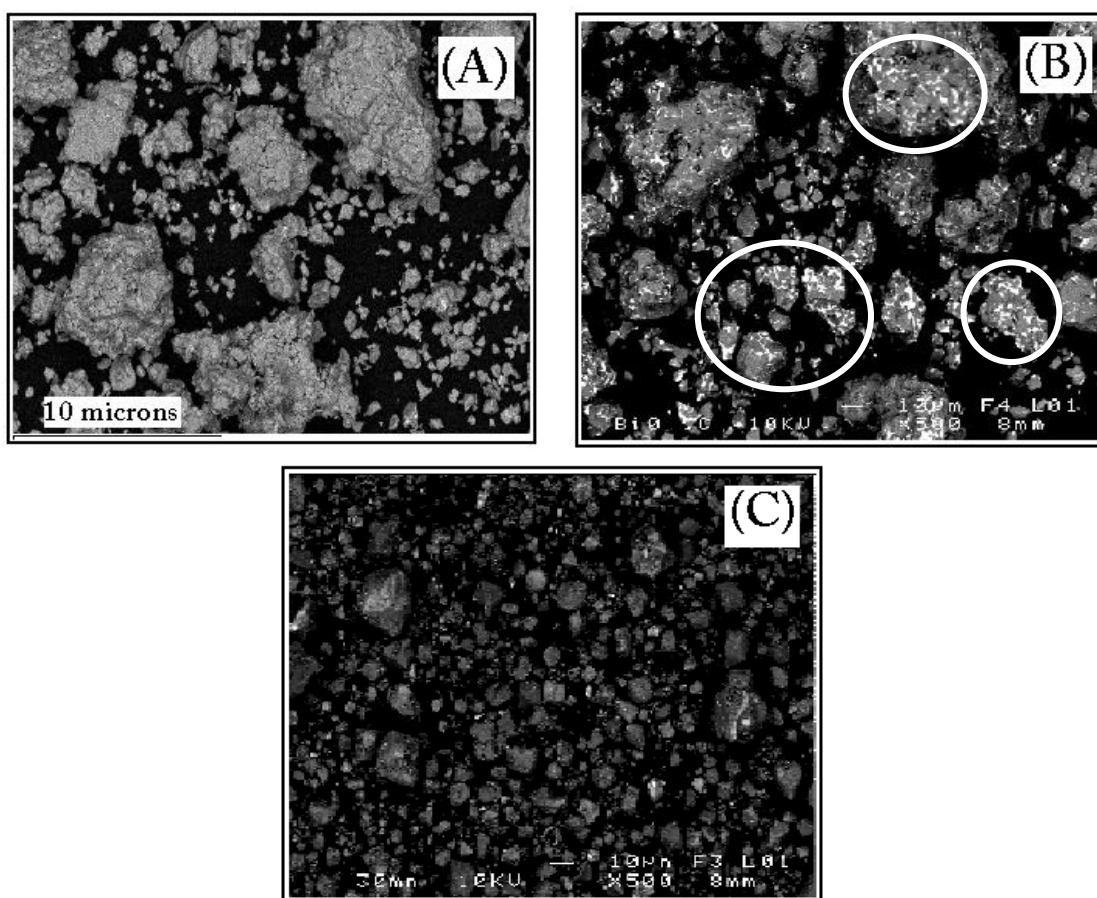


**Figura 58:** Perfil de DRX,  $\text{Cu-K}\alpha_1$ ,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ , para  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  termicamente tratada em  $1000^\circ\text{C}$  for 12h. *Insert:* Perfil de XRD de  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ , antes (1) e depois do ataque químico (2), no intervalo de ângulos de Bragg de  $27^\circ$ - $42^\circ$ . O símbolo \* corresponde à presença do pico referente à fase  $\text{BiO}$ .

### 6.3.2.2. Caracterização morfológica e composicional de $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$

A Figura 59 exibe as micrografias de  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  e  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ , com e sem ataque químico. No caso de  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , verificou-se que os grãos se apresentaram uniformes e com formas regulares de um modo geral, homogeneamente distribuídos, embora se verificou alguma aglomeração em regiões específicas. Para este composto, não foram evidenciados diferenças nos contrastes a partir das imagens de MEV, implicando na ausência de fases espúrias, o que corroborou as informações obtidas a partir de DRX. No entanto no caso de  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ , a Figura 59 exibe traços da fase óxida já identificada como  $\text{BiO}$  a partir de DRX, os quais foram claramente visualizados na micrografia (regiões circuladas na Figura

59b). Comparando ambas as micrografias de  $x = 0,1$  em  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$ , com e sem ataque químico, verificou-se que o percentual da fase espúria foi drasticamente reduzido após o ataque químico, provando que a técnica de “*etching*” constituiu um meio eficiente de eliminar fases indesejáveis. Porém, a morfologia do material se modificou após o ataque, como se pode verificar na Figura 59c. Esta variação na morfologia está relacionada à ausência da fase espúria BiO nas regiões dos contornos de grãos, que desapareceu quase que por completo após o ataque químico, desagregando os grãos.



**Figura 59:** Imagens de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  e (a)  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$  antes (b) e depois do ataque (c). Os círculos em (b) realçam a presença da fase espúria óxida rica em bismuto.

Os resultados exibidos na Tabela XII (seção 6.3.2.3) mostraram as composições experimentais dos compostos aqui estudados,  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  com  $x = 0,0$ ;  $0,1$  com e sem ataque químico. No caso de  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  o resultado apresentado foi bastante coerente com os valores da composição nominal, considerando a incerteza do procedimento de síntese. No caso dos compostos  $x = 0,1$ , a estequiometria obtida experimentalmente exibiu um desvio em relação às composições nominais, sendo  $\text{Bi}_{0,085}\text{Co}_{1,851}\text{Mn}_{1,134}\text{O}_4$  sem ataque e  $\text{Bi}_{0,080}\text{Co}_{1,817}\text{Mn}_{1,182}\text{O}_4$  após o ataque. Considerando que a presença de uma fase rica em Bi foi

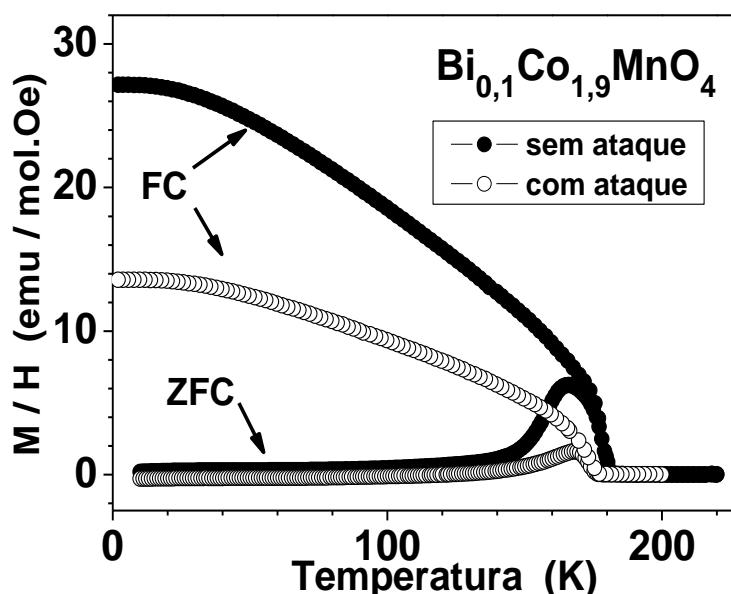
confirmada via DRX e MEV, tal desvio era esperado, uma vez que nem todo o Bi estequiometricamente pesado substituiu os cátions Co na estrutura espinélio de  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ . Outro fator a ser considerado, trata-se de uma redução de 6% no percentual de Bi do composto  $x = 0,1$  submetido ao ataque químico em relação à amostra não atacada, mostrando que embora o percentual seja baixo, o ataque químico realizado sobre  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$  também eliminou cátions Bi a partir da estrutura cristalina do composto com substituição. Tal fato também foi confirmado para Co, o qual teve seu teor reduzido em 2% na estrutura espinélio de  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ , o que certamente influenciará nas respostas magnéticas destes materiais, como se verá adiante.

### 6.3.2.3. Caracterização magnética de $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ com ataque químico

A Figura 60 exibe as curvas *ZFC* e *FC* dos compostos  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ , com e sem ataque químico, medidas no intervalo de 2 K à 220 K, sob campo magnético aplicado de 100 Oe. A partir das curvas *MxT* verificou-se que duas contribuições magnéticas coexistem: AFM evidenciada a partir da transição paramagnética - antiferromagnética na curva *ZFC* e FM devido a um aumento abrupto nos valores de magnetização na curva *FC* abaixo da temperatura  $T_C$  de ordenamento. Uma transição do estado paramagnético para o estado ordenado FM permitiu obter a temperatura de Curie ( $T_C$ ) para todos os compostos, as quais variaram de 185 K para  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , 181 K para a amostra  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$  sem ataque e 176 K para esta mesma amostra após o ataque químico.

Analisando as curvas (*ZFC* e *FC*) apresentadas na Figura 60, é evidente que a presença de bismuto, um cátion não magnético, modificou as interações magnéticas entre os cátions Co e Mn. É interessante notar que o valor de magnetização  $M_{FC}$ , extrapolado para  $T = 0$ , aumentou em torno de 50 %, quando o Co foi substituído por 10% de Bi nos sítios octaédricos de  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ . Tais mudanças estão associadas às interações de intersítios e intrasítios ( $J_{AA}$ ,  $J_{BB}$  e  $J_{AB}$ ) e de troca entre as sub-redes A e B, ressaltando que as interações AFM são devidas aos  $\text{Co}^{2+}$  nos sítios tetraedrais e as interações FM ocorrem devido aos  $\text{Mn}^{3+}$  -  $\text{Mn}^{4+}$  nos sítios octaedrais.

No caso de  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , este exibiu um pico estreito e assimétrico, enquanto que  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$  exibiu um pico simétrico, que voltou a exibir anti-simetria após o ataque químico (Figura 60). É provável que a presença de BiO nas regiões do contorno de grão criou tensões adicionais para a estrutura, as quais foram removidas a partir do ataque químico.

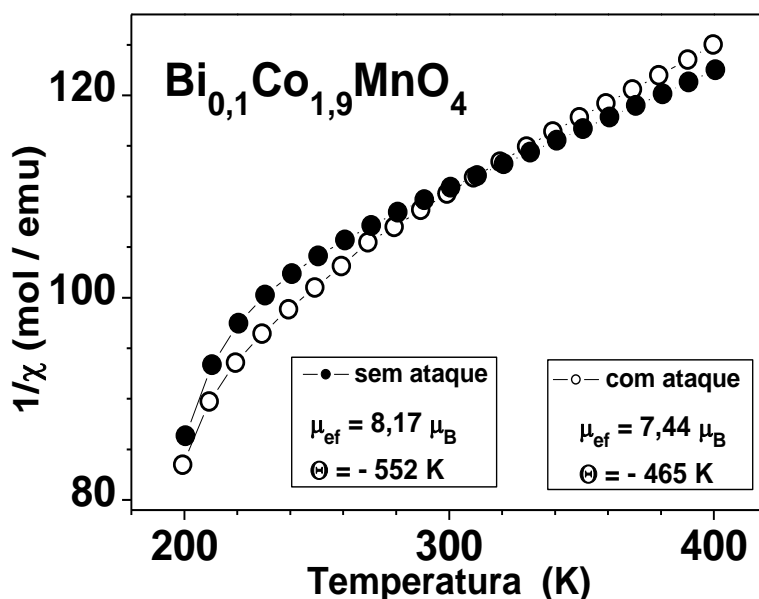


**Figura 60:** Comportamento magnético (ciclos ZFC / FC) de  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ , sem ataque químico (círculos preenchidos) e após 30 minutos de ataque em solução  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$  (círculos vazados).

Curvas de susceptibilidade magnéticas obtidas no estado paramagnético foram obtidas no intervalo de 200 - 400 K, sob campo aplicado de 10 kOe. Os valores extremamente negativos das temperaturas de *Curie-Weiss* ( $\Theta_{\text{CW}}$ ) confirmaram o caráter AFM das amostras, porém sua redução de - 552 K ( $x = 0,1$  sem ataque) para - 465 K ( $x = 0,1$  com ataque) deixam claro que as interações  $\text{Co}^{2+} - \text{Co}^{2+}$  foram influenciadas pelo ataque químico.

**Tabela XII:** Composições experimentais obtidas via EDX. Parâmetros magnéticos de  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0,0$ ; 0.1 sem e com ataque).  $T_{\text{C}}$ : temperaturas de transição,  $T_{\text{máx}}$ : valores de temperatura obtidas a partir das curvas de magnetização ZFC,  $\Theta_{\text{CW}}$ : temperaturas de Curie-Weiss,  $\mu_{\text{eff}}$ : momentos efetivos,  $H_{\text{C}}$ : valores de campos coercivos,  $M_{\text{FC}}$ : valores de extrapolação da curva FC para  $T=0$ ,  $M_{50\text{kOe}}$ : magnetização medida em  $H= 50$  kOe.

$\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$	Análise de EDX	$T_{\text{C}}$ (K)	$T_{\text{máx}}$ (K)	$\Theta_{\text{CW}}$ (K)	$\mu_{\text{eff}}$ ( $\mu_{\text{B}}$ )	$H_{\text{C}}$ (Oe)	$M_{\text{FC}}$ ( $T=0$ ) (emu/mol)	$M_{50\text{kOe}}$ ( $\mu_{\text{B}}$ )
$x = 0,0$	$\text{Co}_{1,974(2)}\text{Mn}_{1,027(2)}\text{MnO}_4$	185	175	-630	8,2	2100	17,5	0,66
$x = 0,1$ (sem ataque)	$\text{Bi}_{0,085(2)}\text{Co}_{1,851(2)}\text{Mn}_{1,134(1)}\text{MnO}_4$	181	166	-552	8,2	1850	27,2	0,72
$x = 0,1$ (com ataque)	$\text{Bi}_{0,080(2)}\text{Co}_{1,817(2)}\text{Mn}_{1,182(1)}\text{MnO}_4$	176	168	-465	7,4	3730	13,6	0,56

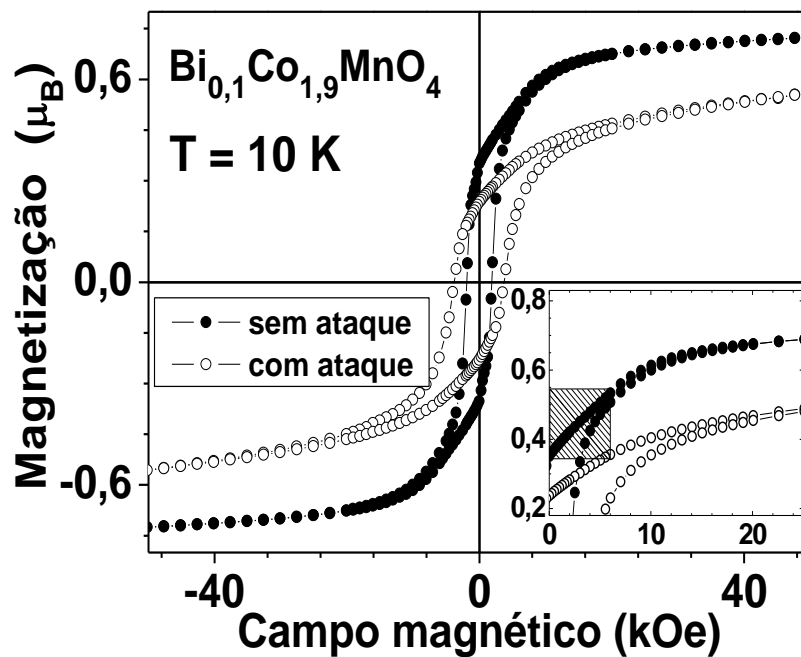


**Figura 61:** Inverso da susceptibilidade magnética de  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ , antes (círculos preenchidos) e depois de 30 minutos de ataque em solução  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$  (círculos vazados).

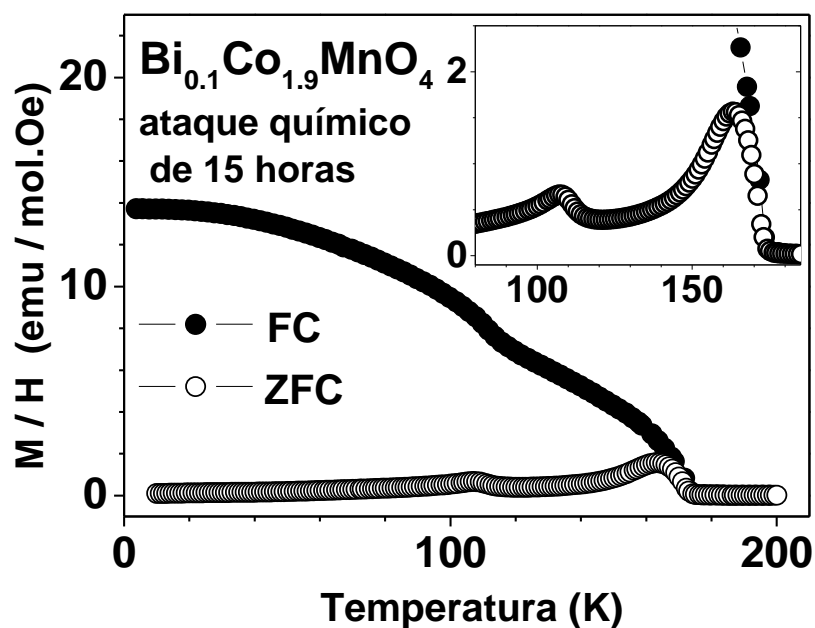
A partir das curvas  $1/\chi \times T$  (Figura 61) os valores de momento efetivo ( $\mu_{\text{eff}}$ ) e temperaturas de *Curie-Weiss* ( $\Theta_{\text{CW}}$ ) foram obtidas. A perda de 6% de Bi bem como de 2% de Co devido ao ataque químico, também alterou a magnitude do  $\mu_{\text{eff}}$  e  $\Theta_{\text{CW}}$ , pois, de acordo com os valores exibidos na Tabela XII, estes sofreram uma redução considerável. Embora o Bi seja um elemento não-magnético, o desbalanceio na estequiometria devido à perda deste favoreceu o rearranjo dos cátions magnéticos (Co e Mn), causando a redução na magnitude do momento efetivo. E no caso dos valores de  $\Theta_{\text{CW}}$ , estes foram influenciados pela redução nas interações  $\text{Co}^{2+} - \text{Co}^{2+}$ , as quais são responsáveis pelas interações AFM.

Gráficos de histereses magnéticas foram obtidos, em  $T = 10 \text{ K}$ , com campo magnético aplicado variando de  $-50 \text{ kOe}$  até  $50 \text{ kOe}$  (Figura 62). As curvas  $M(H)$  confirmaram o caráter FM dos materiais, com valores altos de  $H_C$  e um rápido aumento nos valores de magnetização a baixos campos, quase alcançando a saturação em  $H \sim 20 \text{ kOe}$ . Algo que se deve notar é um comportamento anômalo na  $M(H)$  na parte positiva da curva de histerese para a amostra  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ : uma contribuição espúria de aproximadamente 20% do momento de saturação é mostrada a partir do *insert* da Figura 62, na região tracejada inferior a  $6 \text{ kOe}$ . Tal contribuição espúria desapareceu por completo após o ataque químico da amostra  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ , uma vez que a curva de histerese da amostra com ataque exibiu uma variação suave de  $M(H)$  para baixos campos, conforme se verificou no *insert*, Figura 62.





**Figura 62:** Curvas de histerese magnética (MxH) de  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ , antes (círculos preenchidos) e depois de 30 minutos de ataque em solução  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$  (círculos vazados).



**Figura 63:** Curvas de magnetização *versus* temperatura (ciclos ZFC / FC) de  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ , com ataque químico de 15 horas, realizados nas mesmas condições que aquela da amostra atacada por 30 minutos.

Um aumento na contribuição FM foi verificada em  $M_{50\text{kOe}}$  de  $x = 0,1$  em relação ao composto sem presença de Bi, variando de  $0,66 \mu_B$  para  $0,72 \mu_B$ , respectivamente (Tabela XII). No caso da amostra atacada, o valor de  $M_{50\text{kOe}}$  sofreu uma redução significativa,

alcançando o valor de  $0,56 \mu_B$ ,  $\sim 20\%$  menor que aquele exibido por  $x = 0,1$  sem ataque químico, que mais uma vez correlacionou a presença da fase secundária BiO e a ocupação dos sítios tetraedrais e octaedrais da estrutura espinélio da fase principal.

Como já foi discutido na seção 6.3.2.2., o tamanho médio dos grãos diminuiu drasticamente em função do ataque químico realizado. Como resultado, o tamanho dos domínios magnéticos também foi reduzido.

Os ataques químicos realizados durante 5 e 15 horas, sob as mesmas condições de reagente ácido, destruíram as amostras, transformando-as em material amorfo, cujos picos cristalográficos não puderam ser visualizados a partir da técnica de DRX. No entanto, a caracterização magnética para a amostra sob ataque durante 15 horas foi realizada e a curva  $M \times T$ , obtida em condições similares aos materiais estudados aqui, são mostradas na Figura 63. Verificou-se, a partir das curvas ZFC e FC, que o caráter ferrimagnético de  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  foi mantido, porém a transição FM ocorreu em um menor valor de  $T_C$  (174 K), além do que outra transição devido à formação de fase óxida, ou perda da fase principal, apareceu na região de 107 K.

A partir dos resultados apresentados verificou-se que o ataque químico de amostras contendo quantidades mínimas de fases espúrias constitui um meio de eliminar, se não toda, grande parte das fases indesejadas, e assim estudar as propriedades intrínsecas de um material. No caso do composto  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ , mudanças ocorreram após o ataque químico da fase espúria BiO sobre as propriedades magnéticas deste composto. Embora grande parte das informações magnéticas tenha sofrido redução ( $T_C$ ,  $T_{\text{máx}}$ ,  $\Theta_{\text{CW}}$ ,  $\mu_{\text{eff}}$  e  $M_{50\text{kOe}}$ ) e um aumento considerável do campo coercivo ( $H_c$ ), o ataque químico permitiu estudar as propriedades intrínsecas de  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  com substituição de parte do Co por Bi.

# CHAPITRE 7

---

## 7. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

*Les conclusions relatives à ce travail de thèse sont présentées dans ce chapitre, en ayant comme critère de comparaison les objectifs initialement affichés et nos résultats présentés au chapitre précédent. Nos perspectives de travail futur sont également énumérées. Une liste de nos travaux scientifiques ainsi que des annexes divers permettent de conclure ce manuscrit.*

# CAPÍTULO 7

---

## 7. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

*Neste capítulo são apresentadas as conclusões deste trabalho de tese considerando os objetivos inicialmente pretendidos e toda as discussões dos resultados apresentada no capítulo anterior. Também constam neste capítulo as perspectivas, os trabalhos científicos publicados e os apêndices.*

## 7. CONCLUSIONS

Au cours de ce travail de thèse nous avons présenté les propriétés structurales et magnétiques du composé  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  pur et partiellement substitué  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $x \leq 0.3$ ). Ces matériaux ont été synthétisés par deux techniques différentes : une voie chimique (Méthode des Précurseurs Polymériques Modifiés, MPPM) et une voie de Mécanoactivation ou Mécano-Synthèse (MS). Une approche originale a également été tentée: substituer partiellement le Bi par du Co dans  $\text{Bi}_2\text{MnO}_4$ , (système  $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$  ;  $0.0 \leq x \leq 1.7$ ). Dans cette structure cristalline de type spinelle, les cations  $\text{Co}^{2+}$  sont en sites tétraédriques, tandis que les cations  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  occupent les sites octaédriques. Les cations  $\text{Bi}^{3+}$  substituent les cations  $\text{Co}^{3+}$  en positions octaédriques.

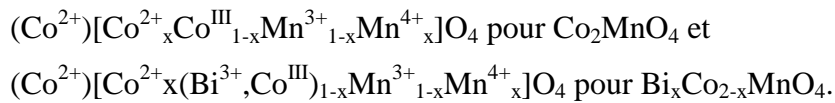
Les analyses DRX ont montré la présence d'une phase secondaire riche en Bi, avec modification de la stœchiométrie recherchée. Afin de résoudre cette anomalie, nous avons procédé à un lavage (« etching ») du matériau. Cette attaque est efficace pour éliminer l'oxyde excédentaire et permet ainsi d'étudier les propriétés intrinsèques de la phase désirée (dans notre cas, la composition  $\text{Bi}_{0.1}\text{Co}_{1.9}\text{MnO}_4$ ), même si celle-ci a légèrement varié suite à un léger départ de Co.

Les observations en microscopie électronique à balayage (MEB) ont montré une évolution de la morphologie du matériau avec notamment, une augmentation de la taille et de la forme des grains, devenant plus grands et plus arrondis au fur et à mesure de l'insertion du Co. L'analyse EDS a permis de confirmer une bonne stœchiométrie, proche de la composition nominale. D'autre part, notre approche par lavage chimique (« *etching* ») a permis d'éliminer complètement la phase parasite (oxyde BiO) située préférentiellement dans les joints des grains. Ceci a eu pour conséquence directe, la séparation des grains et leur évolution vers des tailles plus petites, et ainsi une augmentation substantielle de la surface spécifique du matériau.

La caractérisation magnétique de la série  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0.0 \leq x \leq 0.3$ ) a montré que les interactions antiferromagnétique AFM et ferromagnétique FM coexistent dans ces matériaux, avec présence de deux sous-réseaux magnétiques conduisant au caractère ferrimagnétique de l'ensemble. L'insertion du Bi a pour effet un réarrangement cationique des sites tétraédriques et octaédriques et favorise le phénomène de fluctuations de valences du Co et du Mn. Cette évolution produit un affaiblissement des interactions AFM, démontré par la diminution des valeurs de la température de Curie-Weiss  $\Theta_{\text{CW}}$ , une modification de la forme des pics de la transition AFM (mode ZFC) passant d'une forme asymétrique ( $x = 0.0$ ) à

symétrique ( $0.1 \leq x \leq 0.3$ ). Parallèlement, la substitution du Co par du Bi favorise les interactions ferromagnétiques et résulte en une augmentation des valeurs de  $T_C$  et  $M_{FC}$  (mode FC). Le caractère ferrimagnétique de tous ces composés a été confirmé par nos études des cycles d'aimantation en fonction du champ appliqué ("*M-loops*") dont les valeurs  $H_C$ ,  $M_S$  et  $M_{50kOe}$  ont nettement changé avec le contenu en Bi :  $H_C$  diminue tandis que  $M_S$  et  $M_{50kOe}$  augmentent, comme attendu pour une augmentation de la composante ferromagnétique du matériau.

La substitution du Co par du Bi, cation non-magnétique, ne produit pas cependant, une modification de la valeur  $\sim 8.2\mu_B$  du moment effectif par unité de formule, puisque le  $Bi^{3+}$  substitue un cation  $Co^{III}$  en état de configuration bas spin, donc non magnétique. Il est bien évident que les interactions intrasites ( $J_{AA}$  et  $J_{BB}$ ) et intersites ( $J_{AB}$ ) entre ions Co et Mn, avec  $Co^{2+}$  en sites A, et  $Co^{III}$ ,  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{4+}$  en sites B de la structure  $AB_2O_4$ ,  $Bi^{3+}$  substituant  $Co^{III}$ , sont responsables de l'évolution du comportement magnétique de ces matériaux. Les interactions AFM  $Co^{2+}-Co^{2+}$  sont affaiblies tandis que les interactions de double échange  $Mn^{3+}-Mn^{4+}$  sont privilégiées, en particulier par un effet supplémentaire de basculement ("*canting*") des spins du  $Co^{2+}$ . Les interactions de double échange et super-échange entre ions  $Co^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$  et  $O^{2-}$  sont donc les responsables des comportements AFM et FM de ces matériaux, et se voient renforcées par la substitution partielle  $Bi \rightarrow Co$ . Les valeurs assez faibles ( $< 1\mu_B$ ) de l'aimantation "à saturation"  $M_{50kOe}$  confirment l'existence des interactions AFM entre spins  $Co^{2+}$  et  $Mn^{3+}$ , renforçant notre idée de la coexistence de deux sous-réseaux magnétiques. A partir des résultats structuraux et magnétiques nous pouvons proposer l'équation d'équilibre des charges suivante :



Nous noterons qu'une caractérisation magnétique par Diffraction Neutronique serait la technique idéale pour bien comprendre les propriétés magnétiques de l'ensemble des phases étudiées dans ce travail. A cet égard, une caractérisation et analyse sont en cours et des résultats préliminaires seront discutés dans l'Annexe I.

## PERSPECTIVES

Deux autres types de caractérisation sont fondamentaux pour bien achever notre étude. Cependant, nous avons opté pour les inclure dans un chapitre d'annexes puisqu'elles sont dans une étape préliminaire de réalisation et/ou d'analyse. Il s'agit de l'étude des propriétés électriques et des expériences de diffraction neutronique. Les résultats, préliminaires, sont présentés ci-dessous de façon succincte, et de façon plus détaillée dans un annexe (§.H).

### Mesures électriques

D'après la littérature, le composé  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  présente des propriétés multiferroïques et la substitution partielle du Co par le Bi entraîne une évolution des propriétés électriques et magnétiques. La caractérisation électrique de la série  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{Bi}_{0.1}\text{Co}_{1.9}\text{MnO}_4$ ,  $\text{Bi}_{0.2}\text{Co}_{1.8}\text{MnO}_4$ ,  $\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_{1.7}\text{MnO}_4$ ) reste donc fondamentale pour notre étude. Dans ce but, notre recherche devrait s'achever par une étude exhaustive des propriétés électriques de nos échantillons, mesures actuellement en cours de réalisation (ou en partie déjà effectuées) à l'*Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista – UNESP, Araraquara – SP, Brésil*. Notre stratégie d'analyse se base sur trois types de mesures : cycles de polarisation électrique (courbes d'hystérèse *versus* champ électrique appliqué), étude de la permittivité électrique en fonction de la température et de la fréquence, et le comportement résistif de chaque matériau. Les cycles d'hystérèse électrique sont obtenus pour des valeurs bien définies de température, autour de la transition ferroélectrique  $T_C$ , ainsi qu'à des températures inférieures. Les mesures de conductivité DC sont réalisées dans un intervalle entre 100 K et 400 K avec variation contrôlée de la température. La conductivité électrique est mesurée par spectroscopie d'impédance (SI) en mode AC. Un arc d'impédance est obtenu, et il dépend de la taille des grains. Les mesures de SI, à basses et à hautes fréquences, permettent d'évaluer la contribution des grains et des joints de grains. Les mesures de la constante diélectrique sont réalisées en fonction de la température pour différentes valeurs de fréquence, donnant ainsi accès aux transitions ferroélectriques. Si nécessaire, d'autres mesures non-énoncées ci-dessus, pourraient être nécessaires afin de caractériser parfaitement nos matériaux.

L'ensemble des mesures déjà effectuées sur les échantillons de la série  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0.0 \leq x \leq 0.3$ ), en particulier les courbes du courant électrique en fonction de la tension ( $I$ - $v_S$ - $V$ ) et les graphiques d'impédance complexe, est détaillé dans l'annexe §.H.

## Diffraction des neutrons

La diffraction neutronique est un outil puissant pour l'étude des matériaux magnétiques. Le composé  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  se caractérise par un arrangement cationique et une répartition des états d'oxydation qui dépendent de plusieurs facteurs, parmi lesquels, la méthode de synthèse et/ou les traitements thermiques post-synthèse. Dans  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$ , une partie des cations cobalt est substituée par un élément non-magnétique et ceci induit une fluctuation de valence du Co ( $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ ) et du Mn ( $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ). Une conséquence directe de ces substitutions est le fait que d'autres interactions pourraient être générées, ou bien simplement, les interactions magnétiques déjà existantes pourraient augmenter ou diminuer en fonction de la quantité de Bi insérée. La structure spinelle est déjà un arrangement complexe des cations dans deux types de sites, tétraédriques et octaédriques ; dans ce contexte, la diffraction des rayons-X (DRX), technique couramment utilisée pour la caractérisation structurale, ne permet pas dans notre cas de distinguer exactement la distribution des éléments Co et Mn. Ainsi, la diffraction neutronique s'avère très utile pour bien différencier le positionnement des cations dans la structure  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  puisque les noyaux atomiques du Co et Mn diffèrent et par conséquent, leurs réponses au bombardement des neutrons seront différentes.

Un projet intitulé "*Structural studies and cation distribution in multiferroic compounds: a correlation with electrical and magnetic properties*" a été soumis au laboratoire Léon Brillouin (LLB) du CEA à Saclay (France) en 2012 pour la réalisation des mesures structurales et magnétiques utilisant les spectromètres 3T2 et G4.1, respectivement. Une fois le projet accepté, l'enregistrement a eu lieu récemment, dont nous présentons quelques résultats préliminaires dans l'annexe §.H.

# CAPÍTULO 7

## 7. CONCLUSÕES

As propriedades estruturais e magnéticas de materiais do tipo espinélio sintetizados via método MPPM e MS foram estudadas. Os compostos  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  e  $\text{Bi}_2\text{MnO}_4$  e com substituição parcial de Bi e Co ( $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  e  $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$ ) foram caracterizadas por DRX associada a refinamento de Rietveld, a partir dos quais os parâmetros estruturais foram obtidos. Para o composto  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  e  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$ , a dependência da temperatura e substituição parcial de Bi alterou os tamanhos de cristalitos, bem como a morfologia destes materiais. A presença de Bi na estrutura do tipo espinélio promoveu um rearranjo dos cátions ocupando os sítios tetraedrais e octaedrais e por consequência uma flutuação nas valências dos Co e Mn. Nestas estruturas, a distribuição dos cátions se deu da seguinte forma: os cátions  $\text{Co}^{2+}$  ocuparam os sítios tetraedrais e os  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$  se distribuíram nos sítios octaedrais. Nos casos de  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0,1 \leq x \leq 0,3$ ), os cátions  $\text{Bi}^{3+}$  substituíram os  $\text{Co}^{3+}$  nas posições octaedrais.

De acordo com DRX, uma fase espúria rica em Bi foi evidenciada em  $\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_{1,7}\text{MnO}_4$ , alterando a estequiometria deste composto. O ataque químico do composto  $\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_{1,7}\text{MnO}_4$  mostrou que a presença da fase espúria foi drasticamente reduzida, porém, a morfologia destas amostras foi modificada. No caso de  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0,0 \leq x \leq 0,3$ ), estas exibiram grãos agregados e um aumento no tamanho de grão, os quais se separaram devido à fase óxida rica em Bi que foi removida da região de contorno de grão após o ataque químico. A caracterização estrutural dos compostos  $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$  evidenciou que as composições  $\text{Bi}_{0,31}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ ,  $\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_{1,8}\text{MnO}_4$  e  $\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_{1,7}\text{MnO}_4$  foram obtidas, embora tenham apresentado uma morfologia diferente daquela de  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ .

O estudo das propriedades magnéticas mostrou que todos os materiais exibiram um caráter ferrimagnético característico de  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , mas que sofreram variações na magnitude dos parâmetros magnéticos devido à presença do Bi em  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  e do Co em  $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$ . As variações nas interações de intersítios ( $J_{AA}$  e  $J_{BB}$ ) e intrasítios ( $J_{AB}$ ) entre Co e Mn, com  $\text{Co}^{2+}$  nos sítios A e  $\text{Co}^{\text{III}}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$  nos sítios B de  $(\text{A})[\text{AB}]\text{O}_4$ , quando  $\text{Bi}^{3+}$  substituiu os  $\text{Co}^{\text{III}}$ , foram responsáveis pelas alterações do comportamento magnético de  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0,1 \leq x \leq 0,3$ ). Nos compostos  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0,0 \leq x \leq 0,3$ ), a coexistência de duas sub-redes magnéticas alterou os valores de  $M_{50\text{kOe}}$ , exibindo baixos valores. O



rearranjo dos cátions causou um enfraquecimento das interações AFM, confirmado pela redução nos valores de  $\Theta_{CW}$ , mudando a forma do pico de transição nos ciclos *ZFC*, de assimétrica em  $x = 0,0$  para simétrica em  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0,1 \leq x \leq 0,3$ ). Outra consequência da substituição de Co por Bi foi o aumento na magnitude de  $T_C$  e  $M_{FC}$ , obtidos a partir das curvas *FC*. Tal fato mostrou que o Bi presente influenciou nas interações FM causando o aumento de  $M_{FC}$ . O caráter ferrimagnético de todos os materiais foi novamente confirmado a partir das curvas de histerese  $M \times H$ , cujos valores  $H_C$ ,  $M_S$  e  $M_{50kOe}$  foram alterados, com  $H_C$  diminuindo,  $M_S$  e  $M_{50kOe}$  aumentando com a presença de Bi. A substituição de Co por Bi, um cátion não magnético, não implicou em qualquer alteração do momento efetivo dos compostos,  $\sim 8,2\mu_B$ , isso porque o  $\text{Bi}^{3+}$  substituiu os  $\text{Co}^{III}$ , um cátion com configuração de baixo spin e nenhum momento magnético. As interações  $\text{Co}^{2+}$ - $\text{Co}^{2+}$  foram enfraquecidas e as interações de troca  $\text{Mn}^{3+}$ - $\text{Mn}^{4+}$  foram fortalecidas, sobretudo devido a um efeito de “*canting*” dos spins de  $\text{Co}^{2+}$ . Interações de dupla troca e super troca entre os íons  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  e  $\text{O}^{2-}$  atuando diretamente nos comportamentos AFM e FM também acentuaram o caráter magnético destes compostos. Os baixos valores de  $M_{50kOe}$  ( $< 1\mu_B$ ) confirmaram a presença de interações AFM entre os spins de  $\text{Co}^{2+}$  e os spins de  $\text{Mn}^{3+}$ , também sugerindo a coexistência de duas sub-redes magnéticas.

A partir dos resultados estruturais e magnéticos discutidos neste trabalho para os compostos  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0,0 \leq x \leq 0,3$ ) uma proposta de balanço de cargas e estados de oxidação para Co e Mn foi possível, sendo:  $(\text{Co}^{2+})[\text{Co}^{2+}_x\text{Co}^{III}_{1-x}\text{Mn}^{3+}_{1-x}\text{Mn}^{4+}_x]\text{O}_4$  para  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  e  $(\text{Co}^{2+})[\text{Co}^{2+}_x(\text{Bi}^{3+}, \text{Co}^{III})_{1-x}\text{Mn}^{3+}_{1-x}\text{Mn}^{4+}_x]\text{O}_4$  para  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$ . Neste aspecto, a caracterização magnética a partir de Difração de nêutrons constitui uma ferramenta poderosa, no sentido de esclarecer e confirmar as propriedades magnéticas discutidas neste trabalho. Para tal, a caracterização via DN já se encontra em andamento e os primeiros resultados serão discutidos no Apêndice I.

## PERSPECTIVAS

### Medidas elétricas

Considerando que o composto  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  exibe propriedades multiferróicas e que a substituição parcial de cobalto por bismuto implica em mudanças das propriedades elétricas e magnéticas destes materiais, a caracterização elétrica das amostras  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ ,  $\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_{1,8}\text{MnO}_4$  e  $\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_{1,7}\text{MnO}_4$  é de suma importância. Neste aspecto, fará parte deste trabalho de tese intitulado: “*Processamento e propriedades magnéticas de manganitas multiferróicas*”, o estudo das propriedades elétricas dos compostos obtidos. As medidas estão sendo realizadas no *Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista – UNESP, Araraquara – SP, Brasil*. Serão realizadas três análises: ciclos de polarização elétrica (curvas de histerese *versus* campo elétrico aplicado), estudo da permissividade elétrica em função da temperatura e da frequência e o comportamento resistivo de cada material. Os ciclos de histerese elétrica serão obtidos para valores específicos de temperatura, na região da transição ferroelétrica, bem como em temperaturas inferiores à  $T_C$ . As medidas de condutividade DC serão realizadas no intervalo de temperaturas de 100 – 400 K (RAJEEVAN et al., 2009), cuja variação da temperatura será controlada ponto a ponto. Serão realizadas medidas de condutividade no modo AC, em intervalos de temperaturas específicas, com o que se deverá calcular a resistividade dos materiais. Estas serão feitas a partir de espectroscopia de impedância (EI), cujas variações nos arcos de impedância estão diretamente ligadas ao tamanho de grão das amostras. Um estudo do comportamento elétrico dos materiais ainda poderá ser realizado, a partir de EI, variando-se os valores de frequência, para baixas frequências e altas frequências, a fim de verificar as contribuições dos grãos e contornos de grãos. Medidas da constante dielétrica serão realizadas como uma função da temperatura para vários valores de frequência, possibilitando a visualização de transições ferroelétricas. No sentido de investigar corretamente o comportamento elétrico dos materiais, caso seja necessário, outras medidas não citadas aqui poderão ser realizadas.

No que diz respeito à caracterização elétrica dos compostos  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0,0 \leq x \leq 0,3$ ), medidas preliminares: curvas de corrente *versus* tensão ( $I \times U$ ) e um gráfico de impedância de  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  foram obtidos e uma breve discussão destes resultados será feita no apêndice I.

## Difração de nêutrons

Difração de nêutrons constitui uma poderosa ferramenta para estudar materiais magnéticos. O composto  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , cujo estudo das propriedades magnéticas é o objetivo principal deste trabalho, possui um arranjo de cátions e estados de oxidação que podem variar facilmente em dependência da rota de síntese, tratamentos térmicos e outros fatores. No caso das amostras  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$ , um percentual de cobalto é substituído por um elemento não-magnético, o qual provoca uma flutuação de valências do Co ( $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ ) e do Mn ( $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ). Neste caso, novas interações magnéticas podem ocorrer, ou ainda aumentar / reduzir a magnitude das interações magnéticas verificadas no composto puro em dependência ao percentual de Bi em cada amostra. Além de considerar o fato de que estruturas espinélios são um complexo arranjo de cátions distribuídos nos sítios tetraédricos e octaédricos, a técnica geralmente utilizada para caracterização estrutural, a DRX, não permite a distinção entre os elementos Co e Mn. Neste aspecto, a difração de nêutrons pode ser muito útil na determinação dos cátions presentes em  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$ , pois neste caso o núcleo atômico de Co e Mn, que são diferentes, contribuirão com respostas diferentes a partir da técnica de DN.

Um projeto intitulado “*Structural studies and cation distribution in multiferroic compounds: a correlation with electrical and magnetic properties*” foi enviado ao Laboratório Leon Brillouin (LLB) no CEA, Saclay - França, para realização de medidas estruturais e magnéticas nos equipamentos 3T2 e G4.1, respectivamente. O projeto foi aprovado e a realização das medidas encontra-se em andamento, sendo apresentados no Apêndice H os resultados preliminares da caracterização a partir de DN.



# CONTRIBUIÇÕES

## Publicações

- **Cation distribution and magnetic characterization in cobalt manganese multiferroic spinels doped with bismuth**

Autores : Maria Elenice dos Santos, Rafael Aparecido Ferreira, Paulo Noronha Lisboa-Filho, Octavio Peña

Journal of Magnetism and Magnetic Materials – JMMM **329** (2013) 53-58

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.09.070>,

- **Intrinsic magnetic properties of  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  spinels obtained by short-time etching**

Autores : Maria Elenice dos Santos, Paulo Noronha Lisboa-Filho, Francis Gouttefangeas, Octavio Peña

Journal of Magnetism and Magnetic Materials – JMMM **339** (2013) 157-162

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.02.047>

- **Mechanosynthesis of the multiferroic cubic spinel  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ : influence of the calcination temperature**

Autores: Maria Elenice dos Santos, Rafael Aparecido Ferreira, Alicia Castro, Inmaculada Martinez, Paulo Noronha Lisboa-Filho, Octavio Peña

Ceramics International **40** (2014) 7185-7193

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.12.057>

## Apresentações (orais e na forma de pôsteres)

- **Study of electric and magnetic properties of multiferroic manganites**

Autores: Maria Elenice dos Santos, Paulo Noronha Lisboa-Filho, Octavio Peña, Ronan Lebullenger

Journée des doctorants, UMR 6226, Université de Rennes 1, Rennes, França

Data: 08 de dezembro de 2011

**- Synthesis procedure and characterization of spinel  $\text{Bi}(x)\text{Co}(2-x)\text{MnO}_4$  ( $x=0.0$  and  $0.3$ ) using the modified polymeric precursor method**

Autores: Maria Elenice dos Santos e Paulo Noronha Lisboa-Filho

XII Brazilian MRS Meeting, Gramado, Brasil

Data: de 25 à 29 de setembro de 2011

**- Estudo das propriedades elétricas e magnéticas de manganitas multiferróicas**

Autores: Maria Elenice dos Santos

Reunião técnica do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Bauru, SP, Brasil

Data: 07-08 de agosto de 2011

**- Magnetic characterization of manganese cobaltite spinel doped with bismuth using neutron diffraction data**

Autores: Maria Elenice dos Santos, Paulo Noronha Lisboa-Filho, Octavio Peña, Ronan Lebullenger

Joint European Magnetic Symposia (JEMS), Parma – Itália

Data: 09-14 de setembro de 2012

**- Influence of bismuth in the magnetic properties of multiferroic materials with spinel and perovskite structures**

Autores: Maria Elenice dos Santos, Paulo Noronha Lisboa-Filho, Octavio Peña, Ronan Lebullenger

13<sup>èmes</sup> Journées de la Matière Condensée (JMC-13), Montpellier, França

Data: 27-31 de agosto de 2012

**- Structural and magnetic studies of  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  and  $\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_{1.7}\text{MnO}_4$  spinel oxides**

Autores: Maria Elenice dos Santos, Paulo Noronha Lisboa-Filho, Octavio Peña, Ronan Lebullenger

Electroceramics-XIII, Enschede, Holanda, Data: 24-27 de junho de 2012

**- Structural and magnetic studies of  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  and  $\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_{1.7}\text{MnO}_4$  spinel oxides**

Autores: Maria Elenice dos Santos, Paulo Noronha Lisboa-Filho, Octavio Peña, Ronan Lebullenger

3ème Journée Scientifique des Jeunes Chercheurs (MMS), INSA de Rennes, Rennes, França

Data: 21 de junho de 2012

**- Cation distribution and magnetic characterization in cobalt manganese multiferroic spinels doped with bismuth**

Autores: Maria Elenice dos Santos, Paulo Noronha Lisboa-Filho, Octavio Peña, Ronan Lebullenger

Journée des doctorants, UMR 6226, Université de Rennes 1, Rennes, França

Data: 7 de junho de 2012

**- Cation distribution and magnetic characterization in cobalt manganese multiferroic spinels doped with bismuth**

Autores: Maria Elenice dos Santos, Paulo Noronha Lisboa-Filho, Octavio Peña, Ronan Lebullenger

Rencontres Rossat-Mignod, Seignosse, França

Data: 22-24 de maio de 2012

**- Cation distribution and magnetic characterization in cobalt manganese multiferroic spinels doped with bismuth**

Autores: Maria Elenice dos Santos, Paulo Noronha Lisboa-Filho, Octavio Peña, Ronan Lebullenger

20<sup>èmes</sup> Journées de la Diffusion Neutronique, Seignosse, França, Data: 18-22 de maio de 2012

**- Optimization of magnetic properties of  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  spinels by short-time etching**

Autores: Maria Elenice dos Santos, Paulo Noronha Lisboa-Filho, Octavio Peña, Ronan Lebullenger

XXXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Águas de Lindóia, SP, Brasil

Data: 14-18 de maio de 2012

**- Effects of bismuth substitution in cobalt-manganese spinels: correlation between cation distribution and physical properties (comunicação oral)**

Autores: Maria Elenice dos Santos, Paulo Noronha Lisboa-Filho, Octavio Peña, Ronan Lebullenger

XXXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Águas de Lindóia, SP, Brasil

Data: 14-18 de maio de 2012

**- Bi-substitution in  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  spinels: correlation to structural and magnetic properties**

Autores: Maria Elenice dos Santos, Paulo Noronha Lisboa-Filho, Octavio Peña

XII Brazilian MRS Meeting, Campos do Jordão, Brasil

Data: 29 de setembro à 03 de Outubro de 2013

**- Study of intrinsic magnetic properties of the  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  multiferroic doped with bismuth**

Autores: Maria Elenice dos Santos, Paulo Noronha Lisboa-Filho, Octavio Peña

European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes, Sevilla, Espanha

Data: 08-13 de setembro de 2013

**- Study of effect of Bi ion on the structural, magnetic and electric properties of  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  spinel oxide**

Autores: Maria Elenice dos Santos, Paulo Noronha Lisboa-Filho, Octavio Peña

XI Reunión Nacional de Electrocerámica (ECXI), Zaragoza, Espanha

Data: 19-21 de junho de 2013

## Projetos e participações em escolas e cursos

### - Proposal for the Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas – SP - Brasil

Participante: Maria Elenice dos Santos

Projeto: “*Correlação entre a estrutura cristalográfica e as propriedades magnéticas e elétricas de espinélios de  $Co_2MnO_4$  dopados com Bi*”

Campinas, Brasil

Data: 07 – 09 de dezembro de 2011

### - 5<sup>th</sup> ILL Annual School on Advanced Neutron Diffraction Data Treatment using the Fullprof suite

Participante: Maria Elenice dos Santos.

Institut Laue-Langevin (ILL), Grenoble, França

Data: 23-27 de janeiro de 2012

### - Ecole ‘Neutrons et Magnétisme’, organisée par la Société Française de la Neutronique (SFN)

Participante: Maria Elenice dos Santos

Seignosse, França

Data: 18-22 de maio de 2012

### - Neutron Diffraction Experiments at Laboratoire Leon Brillouin (LLB), CEA Saclay

Participante: Maria Elenice dos Santos

Projeto: “*Structural studies and cation distribution in multiferroic compounds: a correlation with electrical and magnetic properties*”

Gif-sur-Yvette, França

Data: 29 de maio à 01 de junho de 2012

### - Proposal for a Short-Term Scientific Mission (STSM), COST Action MP0904, network SIMUFER

Participante: Maria Elenice dos Santos.

Projeto: “*Synthesis by mechanochemical routes of multiferroic  $Bi_xCo_{2-x}MnO_4$  and  $BiMn_xFe_{1-x}O_3$  materials*”

Madrid, Espanha

Data: 15-30 de maio de 2013



*ANNEXES*

*APÊNDICES*



## APÊNDICE A

Tabela III: Quantidades magnéticas e unidades (GUIMARÃES e OLIVEIRA, 1998).

Quantity	Symbol	CGS	SI	Conversion Factor
Magnetic induction	<b>B</b>	G	T	$10^{-4}$
Magnetic field intensity	<b>H</b>	Oe	$A m^{-1}$	$10^3/4\pi$
Magnetization	<b>M</b>	$erg G^{-1} cm^{-3}$ or $emu cm^{-3}$	$A m^{-1}$	$10^3$
Magnetic polarization	<b>J</b>	—	T	—
Magnetic moment	<i>m</i>	$erg G^{-1}$ ( $\equiv emu$ )	$J T^{-1}$ ( $\equiv A m^2$ )	$10^{-3}$
Specific magnetization	$\sigma$	$emu g^{-1}$	$A m^2 kg^{-1}$ ( $\equiv J T^{-1} kg^{-1}$ )	1
Magnetic flux	$\phi$	Mx (maxwell)	Wb (weber)	$10^{-8}$
Magnetic energy density	<i>E</i>	$erg cm^{-3}$	$J m^{-3}$	$10^{-1}$
Demagnetizing factor	<i>N<sub>d</sub></i>	—	—	$1/4\pi$
Susceptibility (volume)	$\chi$	—	—	$4\pi$
Mass susceptibility	$\chi_g$	—	$m^3 kg^{-1}$	$4\pi \times 10^{-3}$
Molar susceptibility	$\chi_{mol}$	$erg G^{-1} g^{-1} Oe^{-1}$	$m^3 mol^{-1}$	$4\pi \times 10^{-6} m^3 mol^{-1}$
Magnetic permeability	$\mu$	or $emu g^{-1} Oe^{-1}$	$H m^{-1}$	$4\pi \times 10^{-7}$
Relative permeability	$\mu_r$	$emu mol^{-1} Oe^{-1}$	—	1
Vacuum permeability	$\mu_0$	G Oe <sup>-1</sup>	$H m^{-1}$	$4\pi \times 10^{-7}$
Anisotropy constant	<i>K</i>	$erg cm^{-3}$	$J m^{-3}$	$10^{-1}$
Gyromagnetic ratio	$\gamma$	$s^{-1} Oe^{-1}$	$m A^{-1} s^{-1}$	$4\pi \times 10^{-3}$

<sup>a</sup>To obtain the values of the quantities in the SI, the corresponding CGS values should be multiplied by the conversion factors.

## APÊNDICE B

### A estrutura espinélio

Óxidos magnéticos que cristalizam na estrutura espinélio constituem materiais muito interessantes do ponto de vista científico, devido às suas propriedades estruturais, magnéticas e eletrônicas. Tais propriedades físicas são dependentes dos elementos que constituem estes compostos, sendo possível o deslocamento de cátions dentro da estrutura, assim como a substituição parcial destes (PEÑA et al., 2006).

A estrutura espinélio possui fórmula do tipo  $(A_{1-i}B_i)[A_iB_{2-i}]O_4$ , na qual “( )” representam posições tetraédricas e “[ ]” posições octaédricas, com o grau de inversão  $i$  (Tabela XIII) variando de acordo com os fatores térmicos envolvidos no processo de obtenção dos materiais com esta estrutura, uma vez que com o aumento da temperatura, a migração dos cátions entre os diferentes sítios cristalográficos, tetraedrais e octaedrais, é favorecida (ANTONIO, 2006) (HILL, CRAIG e GIBBS, 1979).

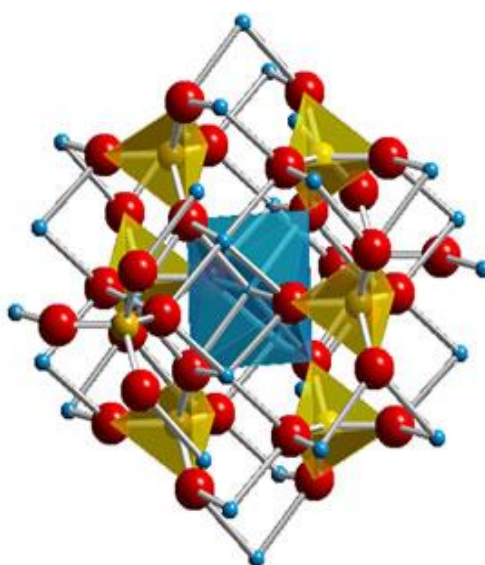
**Tabela XIII:** Variação do grau de inversão  $i$  de formação da estrutura de espinélio (ANTONIO, 2006).

Grau de inversão $i$	Estrutura de espinélio	
0	$(A)[B_2]O_4$	normal
1	$(A)[AB]O_4$	inversa
$0 \leq i \leq 1$	$(A_{1-i}B_i)[A_iB_{2-i}]O_4$	mista

Uma estrutura espinélio ideal é um arranjo cúbico de faces centradas de ânions  $O^{2-}$ , com grupo espacial  $Fd3m (O_h^7)$  ( $Z=8$ ), cuja rede elementar contém 32 átomos de oxigênio, 8 sítios tetraédricos A e 32 sítios octaédricos B, distribuídos de acordo com o arranjo na Figura 64 e a fórmula que se segue:  $(A)_{8a}[B_2]_{16d}(O_4)_{32e}$  (RAJEEVAN et al., 2009) (DOS-SANTOS et al., 2013).

Muitos são os fatores que podem perturbar o arranjo catiônico de uma estrutura tipo espinélio. Esta está constantemente sujeita à deformações da rede e os fatores são os mais diversos, tais como defeitos, distorções devido a efeitos eletrônicos, magnéticos ou mesmo de ordens estruturais, como diferenças de raios iônicos que aumentam o parâmetro de rede e distorções devido ao efeito Jahn-Teller (RAJEEVAN et al., 2009-b) (BORDENEUVE, 2009) (SALAMON, 2001). Uma ocorrência comum em estruturas espinélios é a flutuação da

estequiometria devido à falta (ou excesso) de oxigênios, representados por  $\delta$  em  $(A_{1-i}B_i)[A_iB_{2-i}]O_{4\pm\delta}$  (LISBOA-FILHO et al., 2005). A partir da relação  $(A)_{8a}[B_2]_{16d}(O_4)_{32e}$  que dá as posições exatas dos ânions O (32e) e do parâmetro “ $u$ ”, que se define como a distância entre um oxigênio e a face mais próxima do octante que o contém, é possível conhecer as posições reais dos íons O. No caso de sistemas ideais e considerando o centro de simetria localizado na posição (0,125; 0,125; 0,125), que define a origem da cela unitária, o valor de  $u$  é 0,25, e nos casos de sistemas reais segue a relação:  $\delta = u - 0,25$ , cujos valores variam de  $0,375 \leq u \leq 0,385$  (HILL, CRAIG e GIBBS, 1979) (PAIVA-SANTOS, 2004).



**Figura 64:** Estrutura espinélio cúbica  $AB_2O_4$ , com os cátions A nos sítios tetraedrais (esferas amarelas), os cátions B nos sítios octaedrais (esferas azul claro) e os ânions O (esferas vermelhas) (<http://www.eagps.info/angelus/cap18/espinelio.htm>).

A distribuição catiônica, de um ponto de vista termodinâmico, é aquela que minimiza a energia livre de *Gibbs* (ASKELAND e PHULÉ, 2003) (SHAKELFORD, 2008), conforme mostra a Equação 29. A complexidade dos espinélios provém do grande número de cátions distribuídos na sua estrutura, das posições ocupadas por estes em arranjos simétricos com os íons oxigênio, das interações destes para com seus vizinhos próximos, sejam elas de ordem estrutural, química ou física, bem como das características destes cátions: tamanho, forma, estados de oxidação, etc. (ASKELAND e PHULÉ, 2003). Estas condições restringem consideravelmente os compostos existentes cuja estrutura cristalina é espinélio.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (29)$$

na qual:

$\Delta G$  energia livre de Gibbs

$\Delta H$  variação da entalpia

T temperatura

$\Delta S$  variação da entropia

No que diz respeito à energia de formação de estruturas espinélio, as seguintes possibilidades devem ser consideradas: a energia de estabilização do campo cristalino, a energia eletrostática da rede, a energia de polarização dos ânions  $O^{2-}$ , energia elástica, etc. Estes fatores explicam a “predileção” de alguns cátions por sítios tetraédricos e/ou octaédricos (BORDENEUVE, 2009).

Em uma estrutura espinélio com cátions A e B distribuídos nos sítios tetraedrais/octaedrais e ocupando as posições de *Wyckoff* fixas 8a e 16d e ânions O formando octaedros, o cálculo das distâncias entre os íons é dependente da dimensão do parâmetro de cela unitária. Caso este seja conhecido, as distâncias ( $M_A - M_A$ ,  $M_B - M_B$ ,  $M_A - M_B$ ,  $M_A - O$  e  $M_B - O$ ) dos íons em  $(A_{1-i}B_i)[A_iB_{2-i}]O_4$  podem ser encontradas (HILL, CRAIG e GIBBS, 1979).

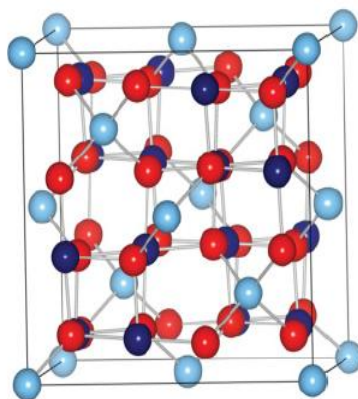
## O óxido de cobalto - $Co_3O_4$

O óxido de cobalto  $Co_3O_4$  possui uma estrutura espinélio de grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  ( $Z = 8$ ) e simetria cúbica, com os cátions Co ocupando as posições de *Wyckoff* descritas na Tabela XIV, onde também são mostradas as posições ocupadas pelos íons Co (A), Co (B) e O dentro da estrutura espinélio

**Tabela XIV:** Dados cristalográficos do óxido  $Co_3O_4$  (BORDENEUVE, 2009).

<i>Átomos</i>	<i>Posições de Wyckoff</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Co (A)	8a	-0,125	-0,125	-0,125
Co (B)	16d	0,500	0,500	0,500
O	32e	0,263	0,263	0,263

A estrutura de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , de empacotamento cúbico de faces centradas (CFC), possui os íons  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Co}^{3+}$  distribuídos nos sítios intersticiais tetraédricos e octaédricos, cujas propriedades eletrônicas e magnéticas para este composto são dependentes do arranjo destes cátions (MOUSAVAND et al., 2009) (CHEN; WU e SELLONI, 2011). Com um caráter semiconductor e ordenamento antiferromagnético,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  tem os cátions  $\text{Co}^{2+}$  ocupando as posições A e os cátions  $\text{Co}^{3+}$  ocupando as posições B de um espinélio de estrutura normal  $\text{AB}_2\text{O}_4$  (DUTTA et al., 2008). Tais estados de oxidação divalentes e trivalentes se distribuem da seguinte forma:  $(\text{Co}^{2+})[\text{Co}^{3+}_2]\text{O}_4$ , na qual ( ) representam as posições tetraedrais e [ ] representam as posições octaedrais (MOUSAVAND et al., 2009). A Figura 65 ilustra a cela unitária de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  com os cátions Co e os ânions O distribuídos em um arranjo simétrico.

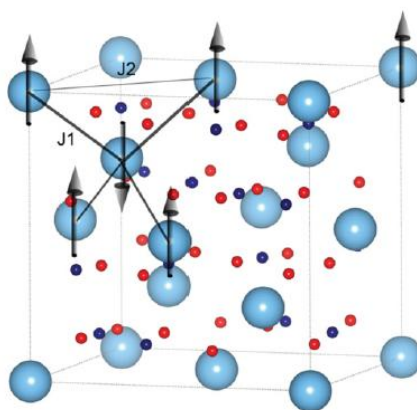


**Figura 65:** Estrutura de cela unitária do óxido  $\text{Co}_3\text{O}_4$  com os cátions  $\text{Co}^{2+}$  nos sítios tetraedrais (esferas azul claro) e  $\text{Co}^{3+}$  nos sítios octaedrais (esferas azul escuro) e os ânions O (esferas vermelhas) (CHEN; WU e SELLONI, 2011).

As propriedades magnéticas do óxido de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$  devem-se exclusivamente aos cátions  $\text{Co}^{2+}$ , uma vez que  $\text{Co}^{3+}$ , à temperatura ambiente, não possui elétrons desemparelhados devido à sua configuração de baixo spin ( $t_{2g}$ ) (CHEN; WU e SELLONI, 2011). Neste caso, a notação  $\text{Co}^{3+}$  deve ser modificada para  $\text{Co}^{\text{III}}$ , salvo se a configuração for de alto spin, o que manteria o cátion com valência +3. A fórmula de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pode ser reescrita levando em consideração a configuração de baixo spin de  $\text{Co}^{\text{III}}$ , o que resulta em:  $(\text{Co}^{2+})[\text{Co}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{III}}]\text{O}_4$  (RÍOS et al., 2010) (BORDENEUVE, 2009). Deve-se enfatizar que a variação nos estados de oxidação depende de alguns fatores, como por exemplo, dos processos de sínteses e dos efeitos térmicos, podendo ocorrer flutuações nas valências do Co ( $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ ) distorcendo a rede cristalina e até promovendo mudanças na estrutura, implicando na variação estrutural espinélio normal para inversa, ou assumindo quaisquer

outras estequiometrias do tipo  $(\text{Co}^{2+}_{1-i}\text{Co}^{3+}_i)[\text{Co}^{3+}_{2-i}\text{Co}^{2+}_i]\text{O}_4$  entre os extremos  $0 \leq i \leq 1$  (MOUSAVAND et al., 2009). Neste sentido, também devem ser consideradas as variações nas configurações de spin de  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{\text{III}}$  (BORDENEUVE, 2009).

Ainda com relação ao comportamento magnético do composto  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , este exhibe antiferromagnetismo caracterizado por uma temperatura de Néel  $T_N = 40$  K, sendo um semicondutor paramagnético à temperatura ambiente. O baixo valor de  $T_N$  sugere fracas interações entre os momentos magnéticos. O ordenamento AFM é proveniente dos cátions  $\text{Co}^{2+}$ , mais especificamente, das interações magnéticas entre íons vizinhos desta natureza numa disposição de um íon  $\text{Co}^{2+}$  rodeado por quatro íons vizinhos com estados de oxidação idênticos, porém de spins opostos (DUTTA et al., 2008), como se verifica na Figura 66.



**Figura 66:** Ordenamento antiferromagnético de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  com o cátion  $\text{Co}^{2+}$  com quatro íons vizinhos com estados de oxidação idênticos, porém de spins opostos (CHEN; WU; SELLONI, 2011).

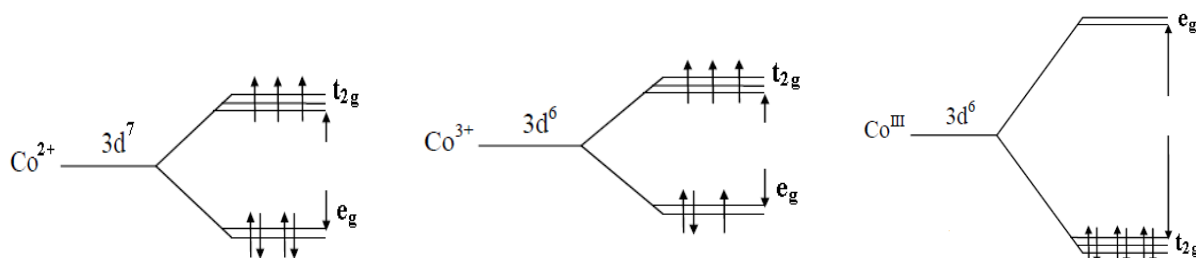
A temperatura de *Curie - Weiss* ( $\theta_{CW}$ ) é negativa, o que já era esperado, uma vez que o ordenamento magnético de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  é AFM. Interações de supertroca ocorrem entre os íons  $\text{Co}^{2+}$ , no entanto, dois caminhos são possíveis, o primeiro do tipo  $\text{Co}^{2+} - \text{O} - \text{Co}^{2+}$ , com quatro vizinhos, e o segundo do tipo  $\text{Co}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Co}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Co}^{2+}$ , com doze vizinhos (DUTTA et al., 2008).

Os valores de momento efetivo ( $\mu_{ef}$ ) calculados para  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , considerando todos os tipos de interações magnéticas possíveis devido à presença dos íons magnéticos  $\text{Co}^{2+}$ , são coerentes com a distribuição catiônica relatada,  $(\text{Co}^{2+})[\text{Co}^{\text{III}}_2]\text{O}_4$ , na qual apenas os cátions Co de valência +2 ocupam as posições tetraédricas e nenhum íon magnético ocupa os sítios octaédricos. No entanto, a magnitude do  $\mu_{ef}$  relatada na literatura aparece ligeiramente modificada para valores maiores em relação ao valor teórico do momento magnético de spin, na configuração de alto spin de  $\text{Co}^{2+}$  ( $3 \mu_B$ ) (CHEN; WU e SELLONI, 2011). Isso porque se



deve considerar não somente as interações entre os momentos magnéticos atômicos de  $\text{Co}^{2+}$ , mas também as interações do tipo spin – órbita entre os momentos de  $\text{Co}^{2+}$  (CHEN; WU e SELLONI, 2011).

A Figura 67 mostra a distribuição eletrônica dos cátions  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  e  $\text{Co}^{\text{III}}$ , ocupando os sítios tetraedrais e octaédrais, os quais se encontram divididos nos cinco orbitais d degenerados em dois grupos energéticos  $t_{2g}$  e  $e_g$ , em concordância com a teoria do campo cristalino (seção 3.4.2). O modo como os elétrons se distribuem nos estados energéticos  $t_{2g}$  e  $e_g$  depende da interação eletrostática entre o íon central e os vizinhos mais próximos na configuração octaédrica, podendo ser de alto ou baixo spin (BORDENEUVE, 2009).



**Figura 67:** Esquema de distribuição dos elétrons nos níveis de energia  $t_{2g}$  e  $e_g$ , de acordo com a teoria do Campo Cristalino para os cátions  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  e  $\text{Co}^{\text{III}}$  (BORDENEUVE, 2009)(CHEN; WU e SELLONI, 2011).

Nota-se, no caso de  $\text{Co}^{2+}$ , que a distribuição dos elétrons nos níveis  $t_{2g}$  e  $e_g$  resultam na presença de três elétrons desemparelhados ocupando o estado de energia  $t_{2g}$ , em uma configuração de alto spin, responsáveis pelo caráter antiferromagnético exibido pelo composto  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Para  $\text{Co}^{3+}$ , a distribuição dos seis elétrons  $3d^6$  entre os estados energéticos  $t_{2g}$  e  $e_g$ , ocorre de forma diferente entre  $\text{Co}^{3+}$  e  $\text{Co}^{\text{III}}$  devido às interações eletrostáticas, tendo o primeiro uma configuração de alto spin ( $t_{2g}^3 e_g^3$ ) e o segundo uma configuração de baixo spin ( $t_{2g}^6$ ). No caso de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  os cátions  $\text{Co}^{3+}$  não estão presentes, apenas os  $\text{Co}^{\text{III}}$ . Sendo assim, o comportamento magnético de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  não depende da resposta de  $\text{Co}^{3+}$ .

## O óxido de manganês - $\text{Mn}_3\text{O}_4$

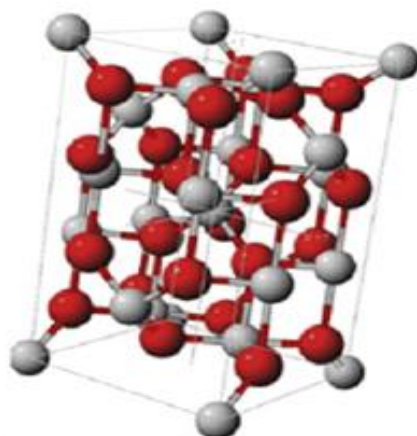
A *ausmanita*  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  possui uma estrutura espinélio normal, de grupo espacial  $I4_{1/amd}$  ( $Z = 4$ ) com uma distorção tetragonal devido à presença dos íons  $\text{Mn}^{3+}$ . Os cátions Mn e O estão distribuídos nas posições de *Wyckoff* mostradas na Tabela XV, onde também se encontram as coordenadas espaciais (x, y, z) ocupadas pelos íons Mn (A), Mn (B) e O na cela unitária.

**Tabela XV:** Dados cristalográficos do óxido  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (BORDENEUVE, 2009).

Átomos	Posições de Wyckoff	x	y	z
Mn (A)	4a	0,0	0,250	0,875
Mn (B)	8d	0,0	0,500	0,500
O	16h	0,0	0,472	0,259

Acima da temperatura de 1443 K, a distorção apresentada por  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  desaparece e uma simetria cúbica toma o lugar da tetragonal (JENSEN e NIELSEN, 1974). A distribuição dos cátions dentro da estrutura espinélio depende dos estados de oxidação assumidos pelo Mn. No caso de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  os íons  $\text{Mn}^{2+}$  ocupam as posições tetraédricas (4a) e os íons  $\text{Mn}^{3+}$  ocupam as posições octaédricas (8d), conforme se segue:  $(\text{Mn}^{2+})[\text{Mn}^{3+}_2]\text{O}_4$ . Os cátions  $\text{Mn}^{2+}$  formam ligações semicovalentes com os ânions  $\text{O}^{2-}$  e os  $\text{Mn}^{3+}$  exibem uma ligação híbrida com  $\text{O}^{2-}$  do tipo  $d(sp^2)$  resultando em quatro ligações covalentes e duas ligações iônicas mais distantes (BORDENEUVE, 2009). A Figura 68 ilustra a cela unitária de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  com os cátions  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{3+}$  distribuídos na cela tetragonal com os octaedros distorcidos.

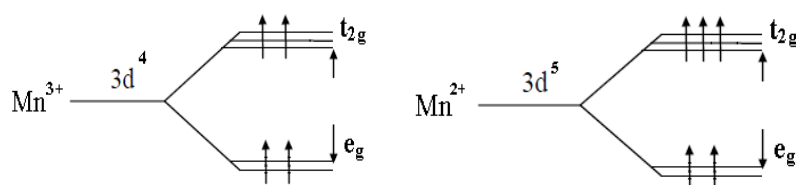
A flutuação da valência de Mn pode ocorrer nos seguintes estados de oxidação:  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$ . Em se tratando do composto  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , os estudos até aqui realizados afirmam não existir manganês no estado de oxidação  $\text{Mn}^{4+}$  na sua estrutura, tendo apenas os cátions  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{3+}$  distribuídos conforme já foi citado acima (YOUSEFI et al., 2012). No entanto, a flutuação das valências de Mn está vinculada aos processos utilizados na obtenção deste óxido, bem como nos respectivos tratamentos térmicos.

**Figura 68:** Estrutura de cela unitária do óxido  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  com os cátions  $\text{Mn}^{2+}$  nos sítios tetraedrais e  $\text{Mn}^{3+}$  nos sítios octaedrais e os ânions O (esferas vermelhas) (YOUSEFI et al., 2012).

As propriedades magnéticas de materiais contendo manganês não são de fácil interpretação, devido aos tipos de interações magnéticas que os cátions Mn pode apresentar. O óxido  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  apresenta um estado paramagnético à temperatura ambiente, porém, com a redução da temperatura este comportamento muda, passando a exibir ferrimagnetismo abaixo da temperatura de Curie ( $T_C$ )  $\sim 41 - 43$  K (JENSEN e NIELSEN, 1974) (BORDENEUVE, 2010) (BOUCHER, BUHL e PERRIN, 1968). O valor do momento efetivo ( $\mu_{\text{ef}}$ ) pode variar de acordo com as interações do Mn e efeitos anisotrópicos são comuns, principalmente devido às interações Jahn-Teller (JAROSH, 1987). De acordo com  $(\text{Mn}^{2+})[\text{Mn}^{3+}_2]\text{O}_4$ , o comportamento magnético de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  depende tanto dos cátions  $\text{Mn}^{2+}$  distribuídos nos sítios tetraédricos, quanto dos cátions  $\text{Mn}^{3+}$  distribuídos nos sítios octaédricos. As interações do tipo  $\text{Mn}^{2+} - \text{Mn}^{2+}$  são mais simples que aquelas ocorridas entre os cátions  $\text{Mn}^{3+}$  e, conforme é descrito na literatura, tais interações são dependentes da temperatura, uma vez que os cátions magnéticos podem se rearranjar em sub-redes diferentes exibindo um momento magnético total paralelo ou antiparalelo (BORDENEUVE, 2009). Interações intersítios e intrasítios de troca direta, do tipo:  $\text{Mn}^{2+} - \text{Mn}^{2+}$  ( $J_{AA}$ ),  $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{3+}$  ( $J_{BB}$ ) e  $\text{Mn}^{2+} - \text{Mn}^{3+}$  ( $J_{AB}$ ), além de interações de supertroca com os ânions  $\text{O}^{2-}$  são responsáveis pelo comportamento magnético do óxido  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

De acordo com a teoria do campo cristalino, a distribuição dos cátions tal como é descrita, com  $\text{Mn}^{2+}$  nas posições tetraedrais e  $\text{Mn}^{3+}$  nas posições octaedrais, é aquela que confere a máxima estabilização do campo cristalino, com os  $\text{Mn}^{2+}$  ( $d^5$ ) em configuração de baixo spin e os  $\text{Mn}^{3+}$  ( $d^4$ ) em configuração de alto spin, tal se verifica na Figura 69.

A Figura 69 exhibe a distribuição eletrônica dos átomos de Mn, os quais se encontram divididos nos cinco orbitais d degenerados em dois grupos energéticos  $t_{2g}$  e  $e_g$ . O modo como os elétrons se distribuem nos estados energéticos  $t_{2g}$  e  $e_g$  depende da interação eletrostática entre o íon central e os vizinhos mais próximos, podendo ser de alto ou baixo spin (BORDENEUVE, 2009).



**Figura 69:** Esquema de distribuição dos elétrons nos níveis de energia  $t_{2g}$  e  $e_g$ , de acordo com a teoria do Campo Cristalino para os cátions  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$  (BORDENEUVE, 2009) (CHEN; WU e SELLONI, 2011).

No caso de  $Mn^{3+}$ , a distribuição eletrônica nos níveis  $t_{2g}$  e  $e_g$  resultaram na presença de dois elétrons desemparelhados ocupando ambos os estados de energia  $t_{2g}$  e  $e_g$ , em uma configuração de alto spin. Para  $Mn^{2+}$ , a distribuição dos cinco elétrons  $3d^5$  entre os estados energéticos  $t_{2g}$  e  $e_g$  ocorreu da seguinte forma: com dois elétrons ocupando o estado de energia  $e_g$  e três elétrons ocupando o estado de energia  $t_{2g}$ , todos desemparelhados. A disposição dos elétrons nos estados energéticos  $t_{2g}$  é quem possibilita as interações de troca entre  $Mn^{3+}$  -  $Mn^{4+}$ , pois os elétrons de ambos os cátions possuem a mesma configuração de spin, sendo possível a transferência eletrônica de um cátion para o outro sem perda ou ganho energético (CHEN; WU e SELONI, 2011).

### **O sistema $Mn_xCo_{3-x}O_4$**

O sistema  $Mn_xCo_{3-x}O_4$  se forma a partir do diagrama de fases cujos óxidos  $Co_3O_4$  e  $Mn_3O_4$  são os extremos, possuindo a mesma estrutura espinélio do  $Co_3O_4$ , uma vez que se trata da substituição de Mn na estrutura cristalina deste. Porém, a simetria de  $Mn_xCo_{3-x}O_4$  depende do teor de Co, bem como da temperatura de formação da fase (BORDENEUVE, 2009). Proporções de Co inferiores a 50% favorecem a formação da fase espinélio somente a altas temperaturas, depois de passar por várias transformações de fase. No entanto, as condições termodinâmicas de estabilidade da fase são muito dependentes da taxa de resfriamento. Proporções de Co superiores a 50% favorecem a formação da fase espinélio a baixas temperaturas ( $\sim 400^\circ C$ ) (BORDENEUVE et al., 2010). A estrutura cristalográfica deste sistema pode ser tetragonal com simetria ( $I4_1/amd$ ), ou cúbica com simetria ( $Fd3m$ ) ou a coexistência de ambas as estruturas no intervalo  $1,56 \leq x \leq 1,80$  em  $Mn_xCo_{3-x}O_4$  (JABRY, ROUSSET e LAGRANGE, 1988). Muitas das características estruturais deste sistema estão relacionadas à presença dos cátions Co e Mn, sobretudo do Mn, como é o caso das distorções causadas pelo efeito Jahn-Teller devido à presença dos cátions  $Mn^{3+}$ , que distorcem a rede cristalina (SALAMON, 2001) (JAROSH, 1987).

Muitos compostos do sistema  $Mn_xCo_{3-x}O_4$ , ricos em Mn ( $x > 1,5$ ), já foram extensivamente estudados e suas propriedades são bem conhecidas. No entanto, compostos ricos em Co ( $0 < x < 1$ ) necessitam uma maior atenção.

Alguns métodos de síntese, como o de decomposição térmica de nitratos precursores em diferentes temperaturas, são utilizados na obtenção de compostos puros a partir de  $Mn_xCo_{3-x}O_4$ . No entanto, esta não é uma tarefa trivial, pois depende diretamente do processo

de síntese, dos tratamentos térmicos, mas também da estequiometria pretendida (teor de Co e Mn), o que também pode levar a uma variação nos estados de oxidação destes cátions (RÍOS et al., 2010) (BORDENEUVE et al., 2010). Métodos de síntese tais como o de reação de estado sólido, podem originar problemas de homogeneização sendo necessárias moagens extensivas e tratamentos térmicos dos óxidos precursores. Neste sentido, métodos de obtenção dos compostos a partir do sistema  $Mn_xCo_{3-x}O_4$  via rotas químicas são muito interessantes e podem solucionar os problemas acima citados.

Um dos pontos fundamentais envolvendo os compostos  $Mn_xCo_{3-x}O_4$  é a distribuição catiônica, uma vez que as propriedades estruturais e físicas (eletricidade e magnetismo), bem como a variação destas, estão ligadas ao arranjo dos cátions Co/Mn e seus estados de oxidação. Os compostos formados a partir de  $Mn_xCo_{3-x}O_4$ , cujos valores de x são inteiros, como (x = 1 e 2), resultando em  $MnCo_2O_4$  e  $CoMn_2O_4$ , são muito estudados e suas respectivas distribuições catiônicas podem variar dependendo do processo de síntese e tratamentos térmicos realizados (BOUCHER, BUHL e PERRIN, 1968). Muitas composições são aceitas para estes dois compostos, para os quais os seguintes estados de oxidação do Co e Mn são possíveis:  $Co^{2+}/Co^{3+}/Co^{III}/Co^{4+}$  e  $Mn^{2+}/Mn^{3+}/Mn^{4+}$  (BORDENEUVE, 2009) (BOUCHER, BUHL e PERRIN, 1968). Considerando o vasto número de compostos que podem ser obtidos a partir do sistema  $Mn_xCo_{3-x}O_4$ , as propriedades físicas de cada composto devem ser estudadas separadamente, uma vez que dependem de muitos fatores (rotas de sínteses, tratamentos térmicos, distribuição dos cátions, estados de oxidação dos cátions, etc.).

## O composto $Co_2MnO_4$

$Co_2MnO_4$  é um composto de estrutura espinélio inversa, grupo espacial  $Fd3m$  (Z=8) e simetria cúbica, o qual se forma a partir do sistema  $Mn_xCo_{3-x}O_4$ , quando x = 1 (BORDENEUVE et al., 2010). A estrutura espinélio inversa possui fórmula estrutural do tipo (A)[AB]O<sub>4</sub> e posições de *Wyckoff* (A)<sub>8a</sub>[AB]<sub>16d</sub>(O<sub>4</sub>)<sub>32e</sub>, em um arranjo de 56 átomos por cela unitária (DOS-SANTOS et al., 2013) (RAJEEVAN et al., 2009-b). Os cátions Co e Mn podem se movimentar entre as posições tetraedrais (A) e octaedrais (B) de (A)[AB]O<sub>4</sub>, no qual os cátions divalentes  $Co^{2+}$  ocupam os sítios A e os cátions trivalentes  $Co^{3+}$  ocupam os sítios B. A distribuição dos cátions Mn se torna um pouco mais complexa, sendo possível a presença de todos os estados de oxidação  $Mn^{2+}/Mn^{3+}/Mn^{4+}$ , e a distribuição destes nos sítios A e B é dependente de muitos fatores. Alguns autores relataram as seguintes distribuições dos

cátions Co e Mn:  $(\text{Co}^{2+})[\text{Co}^{2+}\text{Mn}^{4+}]\text{O}_4$ ,  $(\text{Co}^{3+})[\text{Co}^{3+}\text{Mn}^{2+}]\text{O}_4$ ,  $(\text{Co}^{2+})[\text{Co}^{3+}_{2-x}\text{Mn}^{3+}_x]\text{O}_4$  (RÍOS et al., 2010) (BOUCHER, BUHL e PERRIN, 1968), além de outras composições mais complexas. A notação  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  é adotada no caso de compostos com estruturas espinélio inversas, como é o caso descrito aqui, sendo a notação mais usual  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  (DOS-SANTOS et al., 2013). No composto  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{Co}^{3+}$  pode apresentar um estado de baixo spin com nenhum momento magnético, sendo nomeado  $\text{Co}^{\text{III}}$  (DOS-SANTOS et al., 2013), o que confere a este composto propriedades magnéticas bem particulares.

A substituição parcial dos cátions em  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , seja Co ou Mn, por outros elementos pode promover mudanças nas interações magnéticas, sobretudo se o elemento inserido não possui momentos de dipolos magnéticos ativos, apenas alterando o comportamento dos elementos magnéticos já existentes. A presença de um terceiro cátion em  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  pode implicar nas flutuações das valências de Co e Mn, afetando diretamente as interações antiferromagnéticas ocorridas nos sítios tetraédricos, ou alterando seu comportamento ferromagnético devido à variação dos parâmetros magnéticos dos cátions presentes nos sítios octaédricos, onde se encontram os cátions Mn e interações do tipo dupla troca, supertroca e efeito Jahn-Teller pode ocorrer.

## APÊNDICE C

### Métodos de sínteses

A síntese de cerâmicas óxidas via rotas químicas, como o processo “sol-gel” (SG), tem sido extensivamente utilizada nos últimos tempos, uma vez que constitui um método simples de obtenção de materiais homogêneos e com estequiometria confiável (COSTA et al., 2007) (DIMITRIEV et al., 2010), em detrimento da técnica de reação do estado sólido (RES), uma rota convencional de síntese de materiais óxidos, mas que produz amostras inhomogêneas devido ao difícil controle na estequiometria ao longo do processo de obtenção, além de tamanhos de partículas relativamente grandes. O princípio de obtenção de óxidos cerâmicos via rota “sol-gel” se dá a partir da mistura de óxidos metálicos e/ou carbonatos em presença de água, sob temperatura elevada, até a completa formação de um gel a partir do sol, um colóide (CÂMARA et al., 2003). Este processo se dá em várias etapas e com controle do pH da solução em todas elas (BARANAUSKAS et al., 2002), fornecendo, juntamente com um controle da temperatura, as condições necessárias para cada etapa ocorrer. Como resultado final do processo de síntese obtém-se um gel densificado, sem presença do colóide, o qual deverá ser submetido a tratamentos térmicos para a completa expulsão de espécies orgânicas e voláteis e a formação da fase desejada (BARANAUSKAS et al., 2002).

Uma rota química alternativa é o Método Pechini (MP) (CUSHING, KOLESNICHENKO e O’CONNOR, 2004), um processo de síntese baseado na formação de uma resina polimérica oriunda de um processo de poliesterificação, ou seja, a formação de um citrato metálico em presença de ácido carboxílico e um poliálcool que resulta em um gel polimérico (COSTA et al., 2007). Diferente do que ocorre na rota “sol - gel”, no método Pechini os metais presentes na resina polimérica não são partes integrantes da rede do gel, mas sim íons metálicos fracamente ligados à matriz orgânica.

## **APÊNDICE D**

### **Difração de raios X**

A técnica de Difração de raios X (DRX), muito utilizada na caracterização estrutural de materiais cristalinos (BLEICHER et al., 2000), nos dá informações a respeito da estrutura atômica de um material identificando a sua estrutura cristalina, grupo espacial, orientação preferencial de crescimento, bem como as fases cristalográficas presentes (RODRIGUEZ - CARVAJAL, 1997).

Os raios X são uma radiação ionizante de natureza eletromagnética, com comprimentos de onda muito menores que o da luz visível (variando entre 0,01 e 10 nm). São oriundos de processos extranucleares e podem ser gerados quando partículas de alta energia cinética são desaceleradas por um alvo metálico, aceleradores de partículas como o síncrotron ou através de tubos de raios catódicos.

Quando um elétron ejetado atinge seu alvo metálico, um elétron de uma das camadas eletrônicas do átomo se excita e é liberado na forma de fotoelétron, o que deixa uma vacância, a qual é imediatamente preenchida por outro elétron oriundo de uma camada mais externa (CULLITY e STOCK, 2001). Este processo faz com que o elétron libere parte de sua energia na forma de fóton de raios X, o qual possui dois espectros característicos. Tal energia constitui uma energia característica dos elementos químicos da tabela periódica, uma vez que se trata da diferença de energia entre a camada inicial do elétron e aquela que ele ocupa atualmente (CULLITY e STOCK, 2001).

### **O feixe de raios X**

#### **Espectro contínuo**

O processo de desaceleração dos elétrons provoca uma perda de energia destes que não ocorre da mesma forma para todos os elétrons de um mesmo átomo. Assim, a energia dos fótons de raios X está dentro de uma faixa contínua de energia e os comprimentos de ondas destes fótons originarão um espectro contínuo (radiação branca), o qual é caracterizado por um limite de comprimentos de ondas curto dependentes da tensão de aceleração dos elétrons, porém, não depende do material utilizado como alvo (CULLITY e STOCK, 2001).

#### **Espectro característico**

Conforme já foi dito acima, o processo de emissão de raios X depende de energias características, uma vez que a energia dos elétrons que pertencem às camadas eletrônicas é



quantizada e diferente para cada elemento químico da tabela periódica (EISBERG e RESNICK, 1996). Assim, cada elemento químico pode fornecer um espectro característico, exibindo linhas de emissão correspondentes aos decaimentos de elétrons das camadas K, L, M..., etc. (CULLITY e STOCK, 2001). As linhas de emissão K são as mais úteis, uma vez que quanto maior o comprimento de onda, mais facilmente se dará a absorção destas (CLUG e ALEXANDER, 1974).

O uso de raios X na caracterização estrutural dos materiais deverá ocorrer a partir do uso de radiação monocromática, o que implica dizer que apenas uma linha de emissão será utilizada, reduzindo ao máximo as radiações não desejadas. Com o objetivo de impedir a propagação de outras radiações que não àquela de interesse, o uso de filtros e monocromadores são peças indispensáveis em equipamentos de difração de raios X.

Outra forma de produção raios X é a partir de aceleradores de partículas, como o *Síncrotron*. Um acelerador de partícula é um equipamento que fornece altas energias a feixes de partículas subatômicas eletricamente carregadas, como o elétron. Os elétrons são acelerados, atingindo energias da ordem de 1 GeV e mantidos em uma órbita circular com velocidades muito altas. No anel do acelerador de partículas existem regiões denominadas de estações experimentais, para as quais os feixes de elétrons têm sua trajetória desviada, permitindo a utilização de radiação com energia desejada (LNLS, 2008).

### **Filtros e monocromadores**

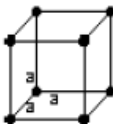
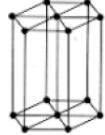
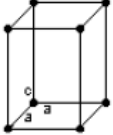

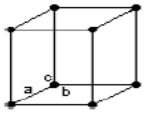


A radiação que sai de um tubo de raios X é composta pela radiação branca (formada por vários comprimentos de onda) e pelas linhas  $K\alpha$  e  $K\beta$ . Esse grande número de comprimentos de onda inviabiliza a realização de um experimento e compromete a qualidade da análise. Dessa forma, para a utilização de radiação o mais monocromática possível, são utilizados filtros e monocromadores. Nos difratômetros convencionais são utilizados filtros que são capazes de absorver muito mais a componente  $K\beta$  do que a componente  $K\alpha$ . O filtro reduz a intensidade do feixe de raios X incidente, minimizando a incidência da componente  $K\beta$  e permitindo o trabalho com a componente  $K\alpha$ . A escolha do filtro é dependente do alvo, para o caso da utilização de um tubo de cobre, são normalmente utilizados filtros de níquel. Assim como o filtro, o monocromador também altera a intensidade do feixe incidente. Constituído por um cristal que atua como uma rede de difração, o monocromador permite que apenas uma faixa estreita em torno de certo comprimento de onda, seja utilizada em um experimento (CULLITY e STOCK, 2001) (KAHN, 2008) (PECHARSKY, 2008).

## APÊNDICE E

### Materiais cristalinos

O ramo da cristalografia física preocupa-se com a descoberta, descrição e compreensão das estruturas cristalinas. O arranjo dos átomos/íons tem um papel fundamental na determinação da microestrutura dos materiais. Materiais que apresentam estruturas simétricas possuem uma base (átomos, íons ou moléculas) e uma rede (ordem periódica de pontos em duas ou três dimensões), o que os classifica como uma estrutura cristalina (ASKELAND e PHULÉ, 2003). Considerando todas as possibilidades de rotações, translações, inversões e simetrias em uma rede cristalina, existem sete sistemas cristalinos de celas unitárias (a menor estrutura de um sistema cristalino), a partir dos quais apenas 14 redes ordenadas, denominadas redes de *Bravais*, são possíveis (ASKELAND e PHULÉ, 2003) (SHACKELFORD, 2008). Levando em conta a simetria das redes, 230 grupos de simetria são possíveis. A Tabela XVI ilustra as redes cristalinas de *Bravais* existentes, os sistemas cristalinos e os parâmetros de rede referentes a cada sistema.

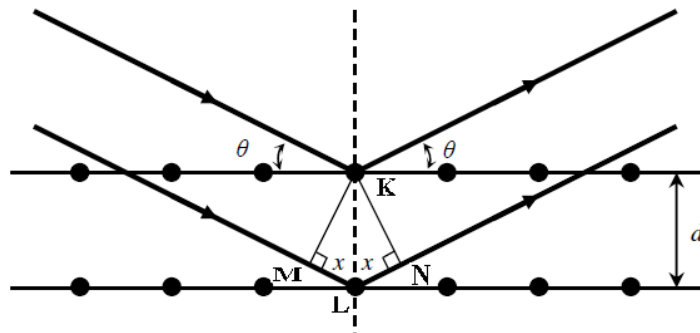
**Tabela XVI:** As redes cristalinas de Bravais e os sistemas cristalinos (ASKELAND e PHULÉ, 2003).

Redes cristalinas de Bravais	Sistema	Parâmetros de rede	Redes cristalinas de Bravais	Sistema	Parâmetros de rede
	Cúbico	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$		Hexagonal	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$
	Tetragonal	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$		Monoclínico	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$
	Ortorrômbico	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$		Triclínico	$a\neq b\neq c$ $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$
	Romboédrico	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$			

## APÊNDICE F

### A técnica de Difração de raios X

A técnica de Difração de raios X consiste em incidir um feixe de raios X sobre o material a ser analisado. Quando uma radiação X incide sobre os átomos de uma estrutura cristalina, os elétrons pertencentes aos átomos se excitam e passam a vibrar na frequência do feixe incidente, emitindo raios X em todas as direções. Considerando o caso de materiais cristalinos, os quais possuem átomos regularmente espaçados entre si com distâncias equivalentes ao comprimento de onda do feixe de raios X incidente, interferências construtivas e destrutivas ocorrerão (CULLITY e STOCK, 2001). A Figura 70 ilustra o fenômeno da difração de raios X sobre um material cristalino com átomos igualmente espaçados entre si.



**Figura 70:** O fenômeno da difração de raios X em um sistema cristalino (CULLITY e STOCK, 2001).

Nos casos de interferência construtiva, tem-se que o fenômeno da DRX pode ser descrito matematicamente pela Lei de *Bragg*, dada pela Equação 30, que diz que a soma das distâncias  $ML + LN$  do triângulo mostrado na Figura 70, deverá ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda do feixe incidente ( $n\lambda$ ) (CULLITY e STOCK, 2001) (ASKELAND e PHULÉ, 2003). Analisando-se o triângulo KLN, deduz-se que as distâncias  $ML$  e  $LN$  são iguais à  $d \cdot \text{sen}\theta$ . Assim:

$$n\lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta \quad (30)$$

na qual:

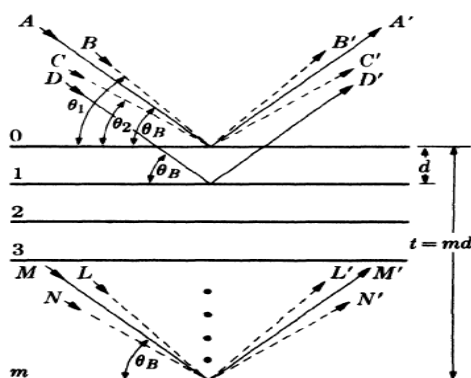
- n ordem de difração (número inteiro)
- $\lambda$  comprimento de onda incidente
- d distância entre os planos atômicos
- $\theta$  ângulo de Bragg

O resultado da incidência de um feixe de raios X sobre um material cristalino de modo a satisfazer a Lei de *Bragg*, resulta em um padrão de difração de intensidades (unidades arbitrárias) *versus* o ângulo de *Bragg*  $2\theta$  (graus). A partir deste padrão de difração, específico para cada fase cristalina, informações importantes como a presença de picos específicos, bem como a posição destes no difratograma podem ser obtidas. Com tais informações é possível determinar os parâmetros de cela unitária, grupo espacial, volume, sistema e a rede cristalina de *Bravais* de um material que foi submetido à técnica de DRX.

### Cálculo do tamanho dos cristalitos

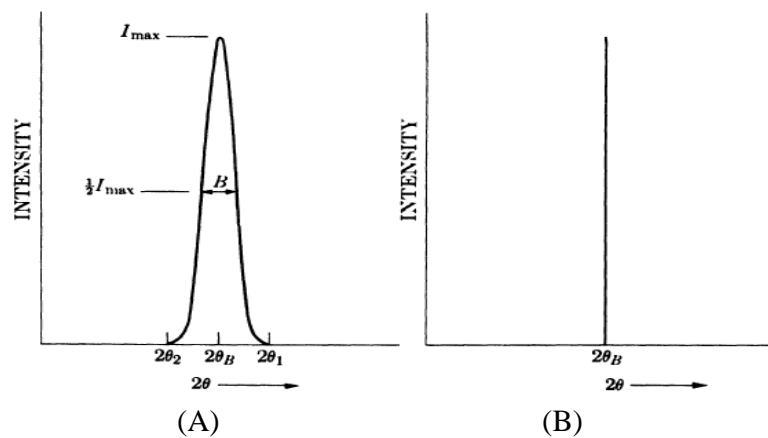
O cálculo do tamanho de cristalito de um material policristalino é uma informação importante e que pode ser relacionado com as informações obtidas a partir da caracterização física, tais como magnetismo e/ou eletricidade, para materiais com diferentes tamanhos de grão, cristalito ou partícula (PIROTA, 2009). A forma mais usual de se determinar tamanho de cristalito de um material a partir do seu perfil de difração de raios X é utilizando a equação de Scherrer (CULLITY e STOCK, 2001).

De acordo com a Figura 71 a espessura  $t$  de um cristal, medida na direção perpendicular aos planos cristalinos, é dada pela relação  $t = md$ , na qual  $d$  é a distância entre os planos.



**Figura 71:** Modelo ilustrativo de um cristal na dedução da equação de Scherrer (CULLITY e STOCK, 2001).

Na figura, os raios A, D e M formam o ângulo de Bragg ( $\theta_B$ ) com os planos cristalinos. A partir da lei de Bragg, observa-se que o raio D' que foi refletido pelo primeiro plano abaixo da superfície é  $\lambda$  e está fora de fase com o raio A', bem como o raio M', refletido pelo  $m$ -ésimo plano abaixo da superfície, é  $m\lambda$  fora de fase com A'. Assim, no ângulo de difração  $2\theta_B$ , A', D' e M' irão interferir construtivamente, resultando em um feixe com intensidade máxima. Analisando a Figura 71 nota-se que o raio B forma um ângulo  $\theta$  com o plano da superfície que é maior do que  $\theta_B$ , sendo que o raio L' será  $(m + 1)\lambda$  fora de fase com B'. Nesta configuração haverá raios na metade do caminho entre B' e L' que se cancelarão. O mesmo acontecerá com o raio C, que faz um ângulo  $\theta_2$  com a superfície, no qual  $\theta_2$  é menor do que  $\theta_B$ , sendo o raio N'  $(m - 1)\lambda$  fora de fase com C'. Portanto, a intensidade dos raios difratados a um ângulo  $2\theta_1$  e  $2\theta_2$  será zero e aqueles difratados a ângulos entre  $2\theta_1$  e  $2\theta_2$ , próximos a  $2\theta_B$ , terão intensidade intermediária à intensidade máxima e zero, conforme se verifica na Figura 72a. A curva da intensidade de difração em relação ao ângulo de difração  $2\theta$  terá a forma diferente daquela de um caso hipotético (Figura 72b), na qual as difrações ocorrem exatamente no ângulo de Bragg.



**Figura 72:** Efeito do tamanho de cristalito sobre as curvas de difração (CULLITY e STOCK, 2001).

A largura à meia altura do pico (B) é dada pela metade da diferença entre  $2\theta_1$  e  $2\theta_2$ , conforme mostra a equação 31.

$$B = \frac{1}{2}(2\theta_1 - 2\theta_2) = \theta_1 - \theta_2 \quad (31)$$

A diferença de caminho para estes dois ângulos é dada por:

$$2.t.\text{sen}\theta_1 = (m+1).\lambda \quad (32)$$

$$2.t.\text{sen}\theta_2 = (m-1).\lambda \quad (32)$$

Subtraindo a Equação 33 da 32, tem-se:

$$t(\text{sen}\theta_1 - \text{sen}\theta_2) = \lambda \quad (34)$$

A partir de substituição trigonométrica na Equação 31, tem-se:

$$\text{sen}\theta_1 - \text{sen}\theta_2 = 2.\cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right).\text{sen}\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \quad (35)$$

Substituindo a Equação 35 em 34, tem-se:

$$2.t.\cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right).\text{sen}\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \lambda \quad (36)$$

Considerando-se que  $\theta_1$  e  $\theta_2$  são muito próximos de  $\theta_B$ , tem-se:

$$\theta_1 + \theta_2 \approx 2\theta_B \quad (37)$$

$$\text{sen}\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \quad (38)$$

E desta forma:

$$2.t\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right).\cos\theta_B \approx \lambda \quad (39)$$

Substituindo a Equação 39 em 36, resulta:

$$t \approx \frac{\lambda}{B \cdot \cos \theta_B} \quad (40)$$

E em seguida:

$$t = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta_B} \quad (41)$$

Na qual  $k$  é uma constante de proporcionalidade e está relacionada com a forma das partículas. Os termos que aparecem na Equação 41 são descritos abaixo:

- B largura à meia altura do pico de difração
- K constante de Scherrer
- $\lambda$  comprimento de onda dos raios X incidente
- L dimensão linear da partícula
- $\theta/2$  ângulo de Bragg

## APÊNDICE G

### O Método de Rietveld

#### Definição do método

Informações estruturais de materiais mono ou policristalinos podem ser conhecidas a partir das técnicas de Difração de raios X e Difração de Nêutrons. O Método de Rietveld permite realizar, simultaneamente e com precisão confiável, refinamentos de celas unitárias, de estruturas cristalinas, análises de microestruturas, análises quantitativas de fases, determinação de orientação preferencial, etc., a partir de dados de DRX e DN (PAIVA-SANTOS, 2004) (MCCUSKER et al., 1999).

O método consiste em ajustar um difratograma teórico a partir de um perfil de DRX ou DN obtido experimentalmente, ajustando os parâmetros estruturais, tais como parâmetros de rede, forma e intensidade dos picos de difração, radiação de fundo, posições atômicas, etc. (PAIVA-SANTOS, 2004). Teoricamente, este fato se dá pela minimização do somatório do quadrado da diferença entre a intensidade calculada ( $y_{0i}$ ) e a intensidade observada ( $y_i$ ) (TOBY, 2006), tal como mostra a Equação 42.

$$M = \sum_j w_j (y_{0i} - y_i)^2 \quad (42)$$

na qual:

$$y_{0i} = \Phi_{rsi} \sum_{\Phi} S_{\Phi} \sum_{h\Phi} J_{h\Phi} L_{p|h\Phi} |F_{h\Phi}|^2 G_{h\Phi} a_{h\Phi} P_{h\Phi} + y_{bi} \quad (43)$$

e:

- $y_i$  primeiro ponto medido do difratograma
- $y_{0i}$  intensidade calculada para este ponto
- $w_j$  termo de ponderação
- $\Phi_{rsi}$  correção de rugosidade superficial no ponto i
- $S_{\Phi}$  fator de escala
- $J_{h\Phi}$  multiplicidade da reflexão



$L_{ph\Phi}$	fator de Lorentz e de polarização
$F_{h\Phi}$	fator de estrutura
$G_{h\Phi i}$	valor da função de perfil
$a_{h\Phi i}$	valor da função de assimetria
$P_{h\Phi}$	função de correção da orientação preferencial
$Y_{bi}$	intensidade da radiação de fundo

### Rugosidade superficial ( $\Phi_{rsi}$ )

A fim de minimizar os efeitos de rugosidade superficial, a superfície da amostra a ser analisada deve ser o mais plana possível. A rugosidade superficial mostra uma forte correlação com o parâmetro de deslocamento atômico, o que torna comum encontrar valores negativos para este termo (PAIVA-SANTOS, 2004). Quanto mais alta a rugosidade superficial, mais baixas são as intensidades dos picos a baixos ângulos, e vice-versa. Para evitar tal fato, funções de correção de absorção presentes nos *softwares* utilizados para o refinamento podem ser utilizadas, tais como funções de *Suortti* ou de *Pitschke* (SUORTTI, 1972).

### Fator de escala ( $S_{\Phi}$ )

Refere-se a uma constante utilizada para o ajuste da intensidade dos dados calculados (PAIVA-SANTOS, 2004). Considerando os casos em que é necessária a análise quantitativa de fases, tal constante é fundamental, uma vez que mais de uma fase a ser refinada pode estar presente. O cálculo da fração de massa de cada fase pode ser encontrado a partir da Equação 44, onde  $S_{ph}$  é o fator de escala de uma fase individual e  $M_p$  é a massa da cela unitária.

$$W_p = \frac{S_{ph} \cdot m_p}{\sum_{S=1}^{NP} S_{ph} \cdot m_p} \quad (44)$$

### **Multiplicidade da reflexão ( $J_{h\Phi}$ )**

Este termo faz referência à existência de mais de um plano cuja geometria contribua para a intensidade de um mesmo pico de difração (PAIVA-SANTOS, 2004). Tal fato é possível quando mais de um plano possui as mesmas distâncias interplanares. Daí a importância de determinar o sistema cristalino e os índices de *Miller* para cada material, pois o número de planos contribuintes na intensidade dos picos está diretamente ligado a estas duas informações (CULLITY e STOCK, 2001).

### **Fator de estrutura ( $F_{h\Phi}$ )**

Este termo corresponde à razão entre a amplitude da onda espalhada por todos os átomos referentes a um plano *hkl* e a amplitude da onda espalhada por um elétron, nas mesmas condições (PAIVA-SANTOS, 2004). A obtenção de perfis de RX a partir de um único comprimento de onda, como é o caso dos equipamentos de raios X de laboratório, pode não permitir a identificação dos átomos presentes na estrutura, caso estes sejam vizinhos próximos na tabela periódica, pois o fator de espalhamento destes átomos pode ser muito próximo. Neste contexto, a radiação síncrotron constitui uma excelente opção para análises estruturais, uma vez que comprimentos de ondas com energia abaixo da borda de absorção de cada elemento químico são utilizados (FERREIRA et al., 2006).

### **Função de perfil ( $G_{h\Phi i}$ )**

Uma das partes mais importantes do Método de Rietveld consiste em modelar a forma do pico obtido experimentalmente. Para tal, é necessário escolher adequadamente uma função de perfil, a qual será responsável por tal modelamento. Na análise dos picos de um padrão de DRX, devemos levar em conta o alargamento instrumental e as características físicas do material (tamanho de cristalito, efeitos de microdeformação e falhas de empilhamento dos átomos) (PAIVA-SANTOS, 2004). A função que melhor modela os picos de um padrão experimental é a função de *Voigt* (uma convolução de *Gauss* com *Lorentz*) (SHANKLAND, 2004), a qual modela os picos que apresentam alargamento causado pelo instrumento, assim como aqueles picos que apresentam variações nas suas características físicas. Porém, a função de *Voigt* funciona muito bem para ajuste de picos de *Bragg* com

comportamento isotrópico do tamanho de cristalito e da microdeformação. Tal fato torna inviável a descrição dos picos por uma única função de *Voigt*, uma vez que os cristalitos estão distribuídos em uma faixa de tamanhos. Para resolver esta questão é utilizada uma convolução de funções de *Voigt*, denominada função de *pseudo-Voigt*, a qual leva em consideração a anisotropia do tamanho de cristalito bem como o efeito de microdeformação (SHANKLAND, 2004). Na prática, a função que se utiliza é uma *pseudo - Voigt de Thomson – Cox - Hastings* modificada (pV- TCHZ) que permite relacionar os alargamentos com as características físicas de cada fase refinada (PAIVA-SANTOS, 2004). A função pV- TCHZ é dada pela Equação 45, descrita abaixo:

$$pV - TCHZ = \eta.L + (1 - \eta).G \quad (45)$$

### **Orientação preferencial ( $P_{h\phi}$ )**

Ocorre quando alguns planos cristalográficos do material têm uma tendência de se orientarem numa mesma direção, alterando as intensidades relativas das reflexões. Os *softwares* utilizados para o refinamento possuem uma função de correção de orientação preferencial, a qual leva em conta o ângulo entre o plano *hkl* e o vetor de orientação preferencial.

### **Radiação de fundo ( $Y_{bi}$ )**

Assim como o ajuste da forma dos picos de DRX, a radiação de fundo também constitui um ponto crítico no refinamento de perfis experimentais, uma vez que nem sempre esta radiação de fundo é simétrica por todo o perfil e pode afetar diretamente a intensidade dos picos. São possíveis cinco casos diferentes de radiação de fundo:

- a) Bem ajustada;
- b) Superestimada em todo o difratograma;
- c) Subestimada em todo o difratograma;
- d) Superestimada a baixos ângulos e subestimada a altos ângulos;
- e) Subestimada a baixos ângulos e superestimada a altos ângulos;

Todos os *softwares* de refinamento utilizam uma função polinomial para o modelamento da radiação de fundo. A função que modela praticamente todos os tipos de radiação de fundo é a função polinomial *Shifted Chebyshev* (ANDRADE, HARTMANN e MOROSO, 2011).

## Índices de refinamento

### Fator “R ponderado” ( $R_{wp}$ )

O índice  $R_{wp}$  é utilizado para verificar se o refinamento está convergindo. Se o valor de  $R_{wp}$  está diminuindo significa que o refinamento está sendo bem sucedido (TOBY, 2006). No momento em que o valor mínimo para a convergência é alcançado, o valor de  $R_{wp}$  não mais sofrerá variações.

$$R_{wp} = 100 \cdot \left( \frac{\sum_j w_j (y_{0j} - y_j)^2}{\sum_j w_j y_{0j}^2} \right)^{1/2} \quad (46)$$

### Fator “R esperado” ( $R_{exp}$ )

Constitui o valor estatisticamente esperado para o índice  $R_{wp}$  e é dado pela Equação 47, onde N corresponde ao número de pontos efetivamente utilizados no refinamento e P o número de parâmetros refinados (TOBY, 2006).

$$R_{exp} = 100 \cdot \left( \frac{(N - P)}{\sum w_j (y_{0j})^2} \right)^{1/2} \quad (47)$$

A Equação 48 mostra quão bom pode ser o resultado do refinamento realizado. Valores próximos de 1 para esta relação mostram que o valor do índice  $R_{wp}$  não mais sofrerá alterações (TOBY, 2006).

$$\chi^2 = \frac{Rwp}{R_{\text{exp}}} \quad (48)$$

### **Fator de Bragg ( $R_{\text{Bragg}}$ )**

Este fator está relacionado com a estrutura cristalina do material o qual está sendo refinado (tipos de átomos, posições ocupadas por estes e deslocamentos atômicos). Para avaliar a qualidade do modelo estrutural refinado, o índice de Bragg deve ser calculado, o qual é descrito como uma função das intensidades integradas dos picos, de acordo com a Equação 49 (TOBY, 2006).

$$R_{\text{exp}} = 100 \cdot \left[ \frac{\sum |I_0 - I|}{\sum "I_0"} \right] \quad (49)$$

## APÊNDICE H

### Microscopia eletrônica de varredura

O princípio de funcionamento de um microscópio eletrônico baseia-se na interação de um feixe eletrônico com uma região superficial do material a ser analisado. Como resultado desta interação uma série de radiações são emitidas, tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos, elétrons Auger, fótons, etc. (CULLITY e STOCK, 2001). Na microscopia eletrônica de varredura os sinais mais importantes a serem analisados são aqueles referentes aos elétrons secundários (ES), os quais fornecem imagens de topografia, e elétrons retroespalhados (ERE), responsáveis pela variação das composições (CARUSO e OGURI, 2007). O acoplamento de um detector de energia dispersiva de raios X (EDX) é capaz de aumentar o potencial de análise morfológica e composicional, uma vez que raios X característicos também serão analisados, dando assim, maiores informações (qualitativas e quantitativas) sobre a região analisada.

### Princípio de funcionamento do MEV-EDX

Um equipamento de MEV constitui-se de uma coluna óptico-eletrônica, a qual possui um canhão de elétrons e um sistema de demagnificação, uma unidade de varredura, a câmara da amostra, um sistema de detectores e o sistema de visualização da amostra. O diâmetro do feixe produzido pelo canhão é muito grosseiro, justificando assim a presença de um sistema de demagnificação. Os componentes do feixe de elétrons são: um filamento de tungstênio funcionando como cátodo, a partir do qual os elétrons são liberados via emissão termoiônica; um cilindro de *Vehnel* (grade catódica) que funciona como um eletrodo adicional, polarizado negativamente e que tem a função de focar e controlar a quantidade de elétrons emitidos, e o ânodo que promove juntamente com o cátodo, uma diferença de potencial que acelera o feixe de elétrons.

O sistema de demagnificação trata-se de uma sucessão de lentes eletromagnéticas que tem por finalidade colimar e produzir um feixe de elétrons focado (lentes condensadoras e objetivas) com um diâmetro muito pequeno numa certa região da amostra e de bobinas que promovem a deflexão do feixe nas direções horizontal e vertical. Todo o sistema de demagnificação concentra-se numa região isolada, sob vácuo. A lente objetiva é a mais potente do MEV e contém as bobinas defletoras, de correção de astigmatismo (alargamento

do feixe) e a abertura final. O aumento da varredura da amostra é a relação entre o tamanho da imagem mostrada no vídeo *versus* o tamanho da área varrida na amostra. Neste caso, as bobinas de deflexão são responsáveis pelo aumento seguindo a relação: quanto maior o aumento, menor será a região varrida da amostra.

### **Interação elétron-amostra**

O elétron que atinge a superfície da amostra pode sofrer variação seja na sua direção ou módulo. Se na interação feixe-amostra ocorre apenas variação na direção da velocidade, sem perda de energia cinética, tem-se uma interação elástica. Porém, nos casos em que existe transferência de energia cinética, a interação é inelástica. A profundidade de penetração dos elétrons depende da composição da amostra e da energia do feixe primário, assim, é de fundamental importância um conhecimento prévio do tipo de material a ser analisado. A partir da captação dos ERE é possível obter um contraste de composição, bem como informações sobre a topografia da amostra, pois a emissão de ERE está diretamente ligada ao número atômico, permitindo que se distinga em uma imagem regiões com diferentes composições, assim como diferenças na topografia, uma vez que a emissão de ERE depende do ângulo de incidência do feixe primário sobre a região analisada.

O sinal de ES é o mais usado para análise de amostras de MEV. Os ES são produzidos ao longo de todo o trajeto do elétron primário no interior da amostra, como uma consequência das interações inelásticas, porém, somente aqueles que se encontram muito próximos à superfície têm energia suficiente para escapar. A formação da imagem de MEV é o resultado da variação de contraste, que por sua vez depende do número de elétrons que são emitidos a partir da amostra, sendo as informações topográficas identificadas por um contraste de regiões mais claras ou mais escuras na micrografia.

A análise química, resultante de informações obtidas por um detector EDX, é possível a partir da identificação dos raios X característicos emitidos pela amostra. A energia dos elétrons nas camadas externas é definida com valores característicos para cada átomo, permitindo assim a identificação destes e, por conseguinte, a identificação de cada elemento químico presente na composição da amostra. Na técnica de EDX, os raios X são distribuídos no espectro por ordem de sua energia, ou seja, dos mais baixos valores de números atômicos (baixa energia) para os mais altos (alta energia), o que permite a obtenção de informações qualitativas e quantitativas sobre os materiais.

## APÊNDICE I

### Medidas elétricas

Materiais classificados como multiferróicos possuem diversas aplicações nas áreas da eletrônica e informática, em especial, como dispositivos para armazenamento de dados. A presença de eletricidade e magnetismo, e principalmente, a combinação destas duas propriedades físicas abrem o leque de aplicações destes materiais, os quais permitem a combinação de polarização elétrica e magnética em uma mesma fase.

O fenômeno da polarização elétrica está relacionado com distorções estruturais, de modo que a caracterização estrutural dos materiais ferroelétricos é fundamental. Em baixas temperaturas, a estrutura do material é distorcida originando uma fase polar e contribuindo para a perda da simetria entre os átomos/íons, devido ao deslocamento destes em relação à sua posição dentro da estrutura cristalina. Materiais ferroelétricos possuem uma temperatura crítica denominada temperatura de *Curie*, abaixo da qual a transição ferroelétrica - paraelétrica ocorre, uma vez que regiões de polarização (domínios ferroelétricos) aparecem.

Para a caracterização das propriedades elétricas, medidas de polarização, permissividade elétrica em função da temperatura/frequência e o comportamento resistivo são fundamentais. As medidas de polarização elétrica possuem uma dependência do vetor de polarização com o campo elétrico e são representadas por uma curva de histerese, cuja polarização varia em função do campo aplicado, uma vez que o campo elétrico promove a rotação dos dipolos elétricos.

No caso das medidas de permissividade elétrica e dielétricas, estas se baseiam na medida da capacitância de um capacitor de placas paralelas, cujo material de estudo encontra-se entre as placas. Considerando serem estes sistemas reais, condução elétrica gerada por cargas, buracos e/ou defeitos existe na rede cristalina do material e devem ser considerados. Assim, sistemas reais podem ser representados por sistemas equivalentes, a partir dos quais a resistência (denominada impedância), que representa as perdas por processos condutivos, pode ser obtida, dando informações sobre o caráter elétrico dos materiais estudados. As medidas de permissividade elétrica consistem em determinar a parte real e a parte imaginária em função da temperatura e da frequência. A espectroscopia de impedância (EI) constitui uma das técnicas mais eficientes para a caracterização elétrica dos materiais e pode ser utilizada para investigar a dinâmica das cargas elétricas, seja no material *bulk* ou nas regiões interfaciais. A técnica de EI consiste em ajustar os dados de impedância a



partir de um circuito equivalente, que pode variar de acordo com o material estudado. A interpretação dos resultados deverá considerar as contribuições na condutividade, dos grãos e contornos de grãos. O cálculo da resistividade segue a relação mostrada na Equação 50, descrita abaixo.

$$\rho = \frac{V.A}{I.d} \quad (50)$$

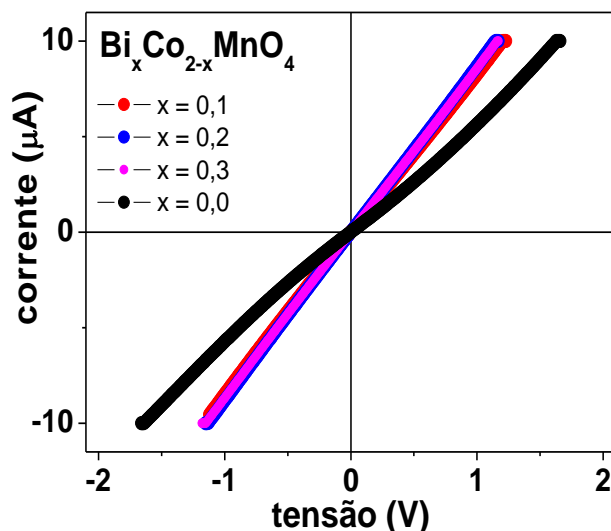
onde:

- V Tensão na amostra
- A Área das faces
- I Corrente elétrica que percorre a amostra
- d Espessura da amostra

Medidas elétricas preliminares: curvas IxV e gráficos de impedância foram obtidos e uma breve discussão destes resultados é feita a seguir.

A Figura 73 exibe as curvas de corrente *versus* tensão (IxV) dos compostos  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{MnO}_4$ ,  $\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_{1,8}\text{MnO}_4$  e  $\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_{1,7}\text{MnO}_4$ , medidas em temperatura ambiente. As curvas indicaram, a partir de uma análise experimental de regressão linear, os valores da resistividade elétrica de cada amostra, as quais são exibidas na Tabela XVII. Os resultados mostraram um comportamento ôhmico para os compostos  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0,1 \leq x \leq 0,3$ ), que não se verificou para  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ . Uma redução na resistividade dos materiais quando se comparou o desempenho de  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  em relação aos compostos  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0,1 \leq x \leq 0,3$ ). A redução na resistividade pode ser atribuída à presença do Bi, que propiciou um aumento do tamanho de grão das amostras e reduziu o número de contornos de grão. Considerando as propriedades elétricas do Bi, o número de transportadores de carga aumentou quando os cátions  $\text{Co}^{3+}$  foram substituídos pelos  $\text{Bi}^{3+}$ , favorecendo o mecanismo de condução.

A substituição parcial de Co por Bi provocou um rearranjo nos estados de oxidação de Co e Mn presentes na estrutura espinélio de  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  e enfraqueceu as interações Co – Mn, os quais foram deslocados das posições tetraédricas e/ou octaédricas favorecendo a condutividade elétrica.



**Figura 73:** Gráfico de corrente elétrica versus tensão para as amostras  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0,0 \leq x \leq 0,3$ ), sintetizadas via método MPPM.

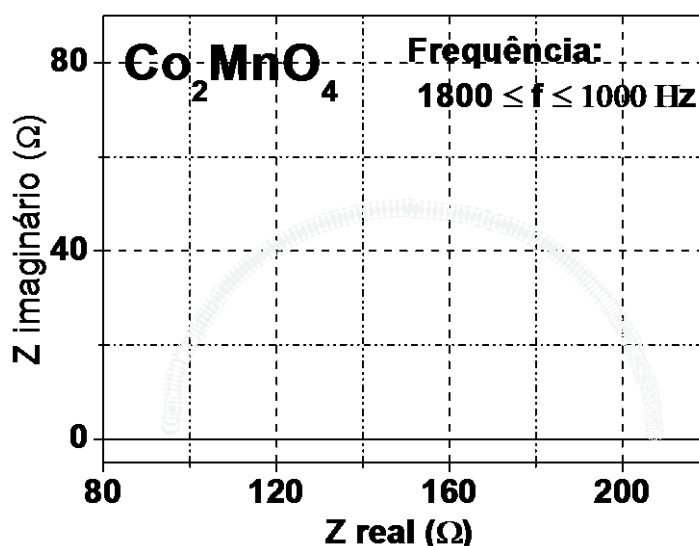
**Tabela XVII:** Resultados da análise de resistividade elétrica das amostras  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0,0 \leq x \leq 0,3$ ).

<b>Materiais <math>\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4</math></b>	<b>Resistividade (<math>\Omega \cdot \text{m}</math>)</b>
x = 0,0	$3,44 \times 10^6$
x = 0,1	$1,86 \times 10^6$
x = 0,2	$1,35 \times 10^6$
x = 0,3	$1,07 \times 10^6$

Existem duas características muito importantes quando se estudam os materiais elétricos: a perda e o armazenamento de energia. A perda é uma resultante do movimento de cargas, denominado condução, e a segunda característica diz respeito à energia armazenada nas cargas. O comportamento elétrico de um material dielétrico pode ser relacionado a um sistema consistindo em um circuito equivalente paralelo. Neste circuito, a resistência R representa a perda do dielétrico, considerando como perda a condutividade iônica ou eletrônica, orientação do dipolo ou um efeito de polarização das cargas. Ainda considerando o circuito equivalente, existe a capacitância do dielétrico que corresponde à permissividade relativa ou a constante dielétrica. A resistência de um circuito pode ser calculada em termos de impedância, que consiste na divisão de tensão por corrente elétrica. A impedância é a oposição total que um circuito oferece ao fluxo de corrente alternada em uma dada frequência. O vetor impedância possui uma parte real e uma parte imaginária, a partir dos quais a resistência de um material elétrico pode ser estudada.

Com a intenção de caracterizar as propriedades elétricas dos materiais, a espectroscopia de impedância (EI) é um dos métodos mais eficientes, pois pode ser utilizada para investigar a dinâmica das cargas móveis ou nas regiões interfaciais. Na técnica EI, um sistema real é comparado com um modelo idealizado para o circuito. Na análise destes circuitos ajustam-se os dados de impedância ao circuito equivalente, de modo que tais circuitos sejam baseados nas propriedades físicas dos materiais.

A Figura 74 foi obtida a partir da técnica de espectroscopia de impedância, em corrente alternada e exibe o diagrama de impedância complexo (resposta elétrica) referente ao composto  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ . Embora não tenha sido especificado, considerando que as medidas elétricas dos compostos  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  são preliminares ainda, um circuito do tipo RC está associado à resposta elétrica verificada na Figura 74. A interpretação destes resultados leva em consideração as contribuições de resistividade do grão e do contorno de grão da amostra. Embora as medidas de impedância para os compostos  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0,1 \leq x \leq 0,3$ ) não tenham sido realizadas, mudanças no comportamento elétrico em função do teor de Bi são esperadas. Uma vez que toda a caracterização elétrica a partir de espectroscopia de impedância dos compostos estudados neste trabalho,  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0,1 \leq x \leq 0,3$ ), tenha sido realizada, os valores de resistividade serão calculados e os circuitos equivalentes serão definidos, no sentido de comparar os diagramas de impedância e compreender quais mudanças nas propriedades elétricas a substituição de Co por Bi provoca nestes materiais.



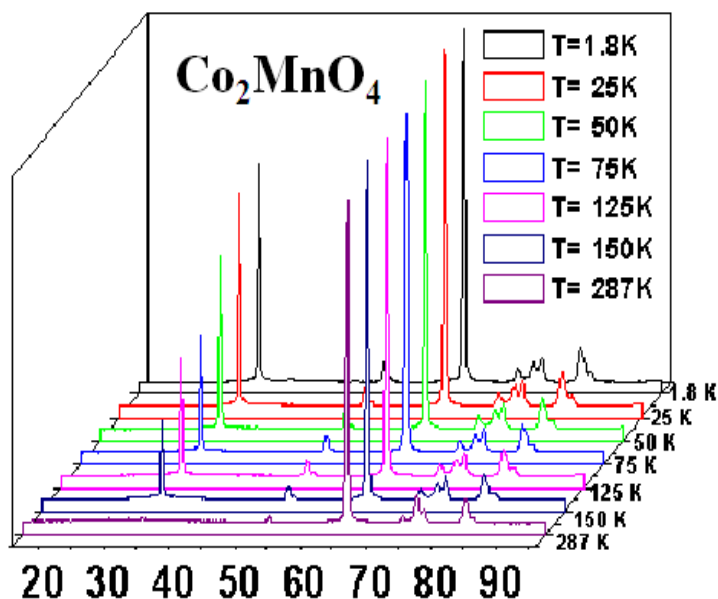
**Figura 74:** Diagrama de impedância complexa do composto  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  em temperatura de 300 K. Formação do semi-círculo completo.

## **Medidas de Difração de nêutrons**

Portanto, um experimento de difração de nêutrons em uma amostra monocristalina é capaz de fornecer informações detalhadas sobre a simetria da rede e suas células unitárias constituintes. A difração de nêutrons também é uma ferramenta muito útil no estudo de estruturas magnéticas e materiais não cristalinos, tais como líquidos e materiais amorfos. Embora possam ser consideradas técnicas similares, existem grandes diferenças entre a difração de nêutrons e a difração de raios-X. A principal diferença reside no fato de que raios-X e nêutrons interagem com a matéria de formas distintas. Os raios-X interagem através de fótons (radiação eletromagnética) com os elétrons das camadas que orbitam próximo ao núcleo atômico, enquanto que os nêutrons interagem com os próprios núcleos atômicos e com os momentos magnéticos desses núcleos.

A Difração de nêutrons (DN) é uma técnica poderosa para o estudo de estruturas magnéticas e cristalinas e pode dar informações valiosas a respeito da simetria da estrutura atômica, bem como das posições dos átomos na estrutura cristalina. Quando da comparação entre a técnica de DRX e DN, esta nos dá informações de outra natureza, uma vez que interage com a matéria de forma diferente, fornecendo dados do material a partir do núcleo atômico enquanto que DRX utiliza os fótons (interação eletromagnética) interagindo com os elétrons da matéria. A técnica de DN é uma excelente ferramenta para o estudo das interações nucleares e da posição de núcleos em arranjos cristalinos, sem a interferência dos elétrons da rede. Nêutrons possuem um alto poder de penetração na matéria, sendo capazes de distinguir diferentes isótopos oriundos de uma mesma amostra.

Medidas de Difração de nêutrons em diferentes temperaturas foram realizadas para o composto  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , em diversas temperaturas: 1,8 K, 25 K, 50 K, 75 K, 125 K, 150 K e 287 K e os resultados preliminares da caracterização são mostrados na Figura 75.



**Figura 75:** Perfis de Difração de nêutrons para  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  obtidos nas temperaturas de 1,8 K, 25 K, 50 K, 75 K, 125 K, 150 K e 287 K e no intervalo de ângulos e Bragg  $2\theta$  de 0 à 90.

Verificou-se uma mudança no ordenamento magnético em dependência da temperatura para o composto  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , uma vez que a intensidade dos picos sofreu variação, mostrando redução, conforme a temperatura foi gradativamente elevada.

A partir de cada perfil ilustrado na Figura 75 serão realizados os refinamentos da estrutura cristalina via Método de Rietveld usando o *software* Fullprof Suite, com o objetivo de identificar a estrutura cristalina do material, grupo espacial e os parâmetros de rede serão comparados com aqueles encontrados em um perfil experimental depositado em banco de dados do mesmo material. A caracterização via DN é mais sensível que a técnica de DRX às distorções dos sítios cristalográficos na estrutura espinélio devido à substituição de Co por Bi, cujo raio iônico é bem maior, nos dando maior certeza da estrutura cristalina real, do grupo espacial após a substituição, bem como da presença de outras fases além da fase desejada.



## REFERÊNCIAS

- AHUJA, B. L. et al. Reversal of orbital magnetic moment on substitution of Bi in multiferroic  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ : a magnetic Compton scattering study. **Applied Physics Letters**, 97, 2125021 - 2125023, 2010.
- ANDRADE, C., HARTMANN, J., MOROSO, T. **Método de Chebyshev**. Fundação Universidade Federal de Rondônia, Núcleo de Tecnologia, Departamento de Engenharia, 2011.
- ANTONIO, S. G. **Caracterização Estrutural e Nanoestrutural, usando o Método de Rietveld, do Espinélio  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{Co}_\delta\text{Fe}_2\text{O}_4$  preparados por Reação de Combustão**. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, 2006.
- ASKELAND, D. R., PHULÉ, P. P. **The Science and Engineering of Materials**. Thomson Books/Cole, fourth edition, 2003.
- BARANAUSKAS, A. et al. Influence of pH during sol-gel synthesis on the phase purity, elemental composition and electrical properties of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  superconductor. **Chemija**, 13, 19 - 25, 2002.
- BICKFORD, E. S., VELU, S. SONG, C. Leaching studies of a highly active Cu – Pd bimetallic catalyst supported on nanostructured  $\text{CeO}_2$  for Oxygen – Assisted Water-Gas-Shift reaction. **Preprints of Papers - American Chemical Society Division of Fuel Chemistry**, 49, 649 - 651, 2004.
- BORDENEUVE, H. **Etude du système  $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) sous forme de poudres et de céramiques. Structure, microstructure, propriétés magnétiques et électriques. Application aux thermistances à coefficient de Température Négatif (C.T.N)**. Sciences et Génie des Matériaux. Université Toulouse III, Paul Sabatier, 2009.
- BORDENEUVE, H. et al. Cation distribution in Manganese Cobaltite Spinel  $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) determined by Thermal Analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 101, 137 - 142, 2010.
- BOUCHER, B.; BUHL, R.; PERRIN, M. Magnetic Structure of Cobalt Manganite by Neutron Diffraction. **Journal of Applied Physics**, 39, 632 - 634, 1968.
- BUFAIÇAL, L. F. S. **Investigação das propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas dos óxidos com estrutura perovskita dupla  $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$** . Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Campinas, 2006.
- BUSCHOW, K. H. J., BOER, F. R. **Physics of Magnetism and Magnetic Materials**. Kluwer Academic, 2003.
- CÂMARA, M. S. C., et al. Synthesis and Characterization of  $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$  spinel using the modified polymeric precursor method. **Materials Chemistry and Physics**, 82, 68 - 72, 2003.
- CARUSO, F., OGURI, V. **Física Moderna: Origens Clássicas e Fundamentos Quânticos**. Editora Campus, 2007.
- CHEN, J., WU, X., SELLONI, A. Electronic structure and bonding properties of cobalt oxide in the spinel structure, **Physical Review B**, 83, 2452041 - 2452047, 2011.
- CHUPIS, I. E. Progress in studying ferroelectromagnetic crystals. **Low Temperatures Physics**, 36, 477 - 488, 2010.
- COLES, B. A., ORTON, J. W., OWEN, J. Antiferromagnetic Exchange Interactions between  $\text{Mn}^{2+}$  ions in  $\text{MgO}$ , **Physical Review Letters**, 4, 116 - 117, 1960.

- COSTA, A. C. F. M. et al. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. **Cerâmica**, 52, 255 - 259, 2006.
- COSTA, A. C. F. M. et al. Avaliação do tamanho de partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, 23, 14 -19, 2007.
- CULLITY, B. D., STOCK, S. R. **Elements of X Ray Diffraction**, Prentice Hall, 2001.
- CULLITY, B. D., GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**, 2<sup>a</sup>. Ed. Piscataway, 2009.
- CUSHING, B. L., KOLESNICHENKO, V. L., O'CONNOR, C. J. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. **Chemical Reviews**, 104, 3893-3946, 2004.
- DAGOTTO, E., BURGUY, J., MOREO, A. Nanoscale Phase separation in colossal magnetoresistance materials: lessons for the cuprates?, **Solid state Communications**, 126, 9 -22, 2003.
- DIMITRIEV, Y. et al. Sol-gel Synthesis of Materials in the System Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub>. **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, 45, 39 - 42, 2010.
- Disponível em: <<http://en.wikipedia.org/wiki/File:Octahedral-3D-balls.png>>. Acesso em 15 Jan. 2014. il. cor.
- Disponível em: <<http://en.wikipedia.org/wiki/File:Tetrahedral-3D-balls.png>>. Acesso em 15 Jan. 2014. il. cor.
- Disponível em: <[http://pt.wikipedia.org/wiki/File:Ficheiro:Orbitales\\_d.jpg](http://pt.wikipedia.org/wiki/File:Ficheiro:Orbitales_d.jpg)>. Acesso em 15 Jan. 2014.
- DOS SANTOS, M. E. et al. Cation distribution and magnetic characterization of the multiferroic cobalt manganese Co<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> spinel doped with bismuth. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 329, 53- 58, 2013.
- DOS SANTOS, M. E. et al. Intrinsic magnetic properties of Bi<sub>x</sub>Co<sub>2-x</sub>MnO<sub>4</sub> spinels obtained by short-time etching, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 339, 157 - 162, 2013-b.
- DOS SANTOS, M. E., et al. Influence of temperature on magnetic properties of Co<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> spinel. **Ceramics International**, 2013-c, (2013-c). Em processo.
- DUTTA, P. et al. A comparative study of the Magnetic properties of bulk and Nanocrystalline Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. **Journal of Physics Condensed Matter**, 20, 0152181 - 0152188, 2008.
- EERENSTEIN, W., MATHUR, N. D., SCOTT, J. F. Multiferroic and magnetoelectric materials, **Nature**, 442, 759 - 765, 2006.
- EISBERG, R., RESNICK, R. **Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**. Editora Campus. 1996.
- FIEBIG, M. Revival of the magnetoelectric effect. **Journal of Physics D: Applied Physics**. 38, 123 - 152, 2005.
- FERREIRA, F. F. et al. X-ray powder diffraction beamline at D10B of LNL: application to the Ba<sub>2</sub>FeReO<sub>6</sub> double perovskite. **Journal of Synchrotron Radiation**, 13, 46 - 53, 2006.
- FUKUMURA, H. et al. Synthesis and Characterization of Mn - doped BiFeO<sub>3</sub> Nanoparticles, **Acta Physica Polonica A**, 116, 47 - 50, 2009.
- GAJBHIYE, N. S., PRASAD, S., BALAJI, G. Experimental study of Hopkinson effect in single domain CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles. **IEEE Transactions on Magnetism**, 35, 4, 2155 - 2161, 1999.



GETZLAFF, M. **Fundamentals of Magnetism**. Springer, 2008.

GONÇALVES, C. A. R. **Aplicação de uma nova proposta de discretização das equações Griffin – Wheeler – Hartree – Fock na geração de bases Gaussianas para cálculos de átomos e moléculas**. Universidade de São Paulo. Instituto de química de São Carlos. São Carlos, 2009.

GUILLEMET-FRITSCH, S. et al. Magnetic properties of cobalt and manganese oxide spinel ceramics. **Advances in Science and Technology**, 67, 143-148, 2010.

GUIMARÃES, A. P., OLIVEIRA, I. S. **Magnetism and Magnetic Resonance in Solids**. Wiley-Interscience Publication, 1998.

HILL, N. A., Why are there so Few Magnetic Ferroelectrics?, **Journal of Physical Chemistry B**, 104, 6694 - 6709, 2000.

HILL, R. J.; CRAIG, J. R.; GIBBS, J. V. Systematics of the Spinel Structure Type. **Physics and Chemistry of Minerals**, 4, 317 - 339, 1979.

HOPKINSON, J. **Magnetic properties of alloys of nickel and iron**. Proc. R. Soc.London, 48, 01 - 13, 1890.

HULLIGER, F. **Structural Chemistry of Layer-Type Phases**. D. Reidel Publishing Company. Vol.5, 1976.

HUNGRÍA, T. et al. Study of Nanocrystalline BiMnO<sub>3</sub> – PbTiO<sub>3</sub>: Synthesis, Structural Elucidation, and Magnetic Characterization of the Whole Solid Solution. **Chemistry - A European Journal**, 18, 9075 - 9082, 2012.

JABRY, E.; ROUSSET, A.; LAGRANGE, A. Preparation and Characterization of Manganese and Cobalt based semiconductors ceramics. **Phase Transitions: A Multinational Journal**, 13, 63 - 71, 1988.

JAROSH, D. Crystal Structure Refinement and reflectance Measurements of Hausmannite, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, **Mineralogy and Petrology**, 37, 15 - 23, 1987.

JENSEN, G. B., NIELSEN, O. V. The magnetic structure of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Hausmannite) between 4.7 K and the Néel point, 41 K. **Journal of Physics C: Solids State Physics**, 7, 409 - 424, 1974.

JOY, P. A., DATE, S. K. Unusual magnetic hysteresis behavior of oxide spinel MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 210, 31 - 34, 2000.

KHOMSKII, D. I. Multiferroics: different ways to combine magnetism and ferroelectricity. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 306, 01 - 14, 2009.

KHOMSKII, D. Classifying multiferroics: Mechanisms and effects. **Physics**. 20, 2009. Disponível em: URL:<http://link.aps.org/doi/10.1103/Physics.2.20>. Acesso em: 20 jul 2013.

KOSOVA, N. V. et al. Mechanochemical synthesis of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode material for lithium batteries. **Solid State Ionics**, 135, 107 - 114, 2000.

KSHIRSAGAR, S. T., BISWAS, A. B. Crystallographic Studies of some Manganite Spinel, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 28, 1493 - 1499, 1967.

KUMAR, M. M., PALKAR, V. R. Ferroelectric in a pure BiFeO<sub>3</sub> ceramic. **Applied Physics Letters**, 76, 2764 - 2766, 2000.

KUMAR, R. et al. Structural and transport properties of Bi-substituted Co<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>. **Journal of Applied Physics**, 105, 07D9101 - 07D9103, 2009.

LISBOA-FILHO, P. N., et al. Influence of processing conditions on the crystal structure and magnetic behavior of La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3±δ</sub> samples. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 64, 583 - 591, 2003.

LISBOA-FILHO, P. N. et al. Oxygen Stoichiometry effects in spinel-type NiMn<sub>2</sub>O<sub>4-δ</sub> samples. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 66, 1206 - 1212, 2005.

LOPES, K. P. **Desenvolvimento de pigmentos nanométricos encapsulados**. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

MCCUSKER, L. B. et al. Rietveld refinements Guideline. *Journal of Applied Crystallography*, 32, 36 - 50, 1999.

MOTTA, M., DEIMLING, C. V., SAEKI, M. J. Chelating agent effects in the synthesis of mesoscopic-size superconducting particles. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 46, 201 - 207, 2008.

MOUSAVAND, T. et al. Crystal size and magnetic field effects in Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> antiferromagnetic nanocrystals, **Physical Review B**, 79, 1444111 - 1444115, 2009.

MURADÁS, R. R. **Mecanossíntese e caracterização de ligas de Ti-Nb-Sn**. Programa de Pós – Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2007.

PAIVA-SANTOS, C. O. **Aplicações do Método de Rietveld e Potencialidades do Método de Scarlett – Madsen**. Universidade Estadual paulista, Instituto de Química – LabCACC, Araraquara, 2004.

PEÑA, O. et al. Magnetic Oxides of Spinel Structure: Study of Co<sub>x</sub>Cu<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>O<sub>4</sub> and Mg<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>O<sub>4</sub> manganites (x+y+z=3). **Physica B**, 384, 94 - 96, 2006.

PERVAIZ, E., GUL, I. H. Structural, Electric and Magnetic studies of Gd<sup>3+</sup> doped Cobalt Ferrite Nanoparticles, **International Journal of Current Engineering and Technology**, 2, 377 - 387, 2012.

PIROTA, K. R. **Introdução ao Nanomagnetismo**. VII Escola Brasileira de Magnetismo Jorge André Swieca, 2009.

POIX, P. BULL, L. **Bulletin de La Société Chimique de France**, 1085, 46-52, 1965.

RAJEEVAN, N. E. et al. Bi - substitution - induced magnetic moment distribution in spinel Bi<sub>x</sub>Co<sub>2-x</sub>MnO<sub>4</sub> multiferroic. **Journal of Physics Condensed Matter**, 21, 406006 – 406012, 2009.

RAJEEVAN, N. E. et al. Structural, electrical and magnetic properties of Bi-substituted Co<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>. **Materials Science and Engineering B**, 163, 48 - 56, 2009-b.

RAJEEVAN, N. E. et al. Magnetoelectric properties of Bi<sub>x</sub>Co<sub>2-x</sub>MnO<sub>4</sub> (0.0≤x≤0.3). **Applied Physics Letter**, 92, 1029101- 1029103, 2008.

RESTOVIC, A. et al. Oxygen reduction in alkaline medium at thin Mn<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 1) spinels films prepared by spray pyrolysis. Effect of oxide cation composition on the reaction kinetics. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 522, 141 - 151, 2002.

RIBEIRO, E. R. et al. **Estudo do Tamanho de Cristalito da Estrutura Hospedeira  $Zn_7Sb_2O_{12}$  dopada com Eu(III)**. 9049 - 9052, 2009.

RÍOS, E., et al.. Synthesis and Characterization of Manganese - Cobalt Solid Solutions prepared at Low Temperature. **Journal of the Chilean Chemical Society**, 55, 2, 261 - 265, 2010.

RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. **Structural Analysis from Powder Diffraction Data The Rietveld Method**. École Thématique: Cristallographie et Neutrons, 1997.

SALAMON, M. B. The Physics of Manganites: **Structures and Transport. Review of Modern Physics**, 73, 583 - 628, 2001.

SANGUINO, G. D. **Mecanossíntese e caracterização de cerâmicas de  $Bi_{1-x}La_xFeO_3$  obtidas por diferentes rotas de sinterização**. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.

SANTOS, C. M. **Síntese e caracterização de compostos  $HoMn_{1-x}(Ni,Co)_xO_3$** . Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Bauru, 2011.

SARDAR, K. et al. Magnetic, optical and transport properties of GaMnN films. **Solid State Communications**, 125, 55 - 57, 2003.

SCHIFFER, P. Magnetic frustration squeezed out. **Nature**, 420, 37 - 38, 2002.

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos Materiais**. Editora Pearson, 2008.

SHANKLAND, K. Global Rietveld Refinement. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**, 109, 143-154, 2004.

SLATER, J. C. Molecular energy levels and valence bonds. **Physical Review**. 38. 1109 - 1144, 1931.

SILVA, R. S., ANTONELLI, E., HERNANDES, A. C. Síntese de pós nanométricos e sinterização de cerâmicas de  $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$  a baixas temperaturas. **Cerâmica**, 52, 168 - 173, 2006.

SPALDIN, N. A., CHEONG, S-W., RAMESH, R. Multiferroics: Past, present and future. **Physics Today**, 63, 38-43, 2010.

SPALDIN, N. A., FIEBIG, M. The renaissance of Magnetoelectric Multiferroics. **Science**, 309, 391 - 392, 2005.

SUORTTI, P. Effects of porosity and surface roughness on the X-ray intensity reflected from a powder specimen. **Journal of Applied of Crystallography**, 5, 325-331, 1972.

TAI, L-W., LESSING, P. A. Modified resin - intermediate processing of perovskite powders: Part I. Optimization of polymeric precursors. **Journal of Materials Research**, 7, 2, 502-510, 1992.

TOBY B. H. **EXPGUI, a graphical user interface for GSAS**. International Union of Crystallography. **Journal of Applied of Crystallography**, 34, 210-213, 2001.

VETTER FERRI E. A. et al. Chemical characterization of  $BiFeO_3$  obtained by Pechini method. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 19, 1153 - 1157, 2008.

VICTOR, R. A. **Síntese e Propriedades Estruturais e Magnéticas de Manganitas dopadas com Cobre**. Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2005.

YAMAMOTO, N. et al. Preparation of  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  by a wet method and its metal ion distribution. **Journal of Materials Science Letters**, 2, 525 - 526, 1983.

YONGMING, H. et al. Synthesis of Bismuth Ferrite Nanoparticles via a wet Chemical route at low temperature, **Journal of Nanomaterials**, 2011, 1 - 6, 2010.

WICKHAM, D. G., CROFT, W. J. Crystallographic and Magnetic Properties of several oxides containing trivalent manganese. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 7, 35-40, 1958.





**ANNEXE 2**

VU :

VU :

**Le Directeur de Thèse**  
(Nom et Prénom)

**Le Responsable de l'École Doctorale**

**VU pour autorisation de soutenance**

**Rennes, le**

**Le Président de l'Université de Rennes 1**

**Guy CATHELINEAU**

**VU après soutenance pour autorisation de publication :**

**Le Président de Jury,**  
(Nom et Prénom)







## RESUME

Ce travail traite de l'étude des propriétés structurales et magnétiques de  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , une spinelle à symétrie cubique inversée et de groupe spatial  $Fd3m$ .  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  est un composé multiferroïque dont les propriétés électriques et magnétiques sont dues à la présence des éléments Co et Mn, à valence mixte, distribués sur les sites tétraédriques et octaédriques de la structure  $\text{AB}_2\text{O}_4$ . La présence des états d'oxydation du Co et du Mn,  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ , est en étroite relation avec les conditions de synthèse et traitements thermiques. La substitution partielle des cations par un élément non-magnétique, le Bi, dans la série  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0.0 \leq x \leq 0.3$ ) permet également de modifier les propriétés physiques de la spinelle. Les composés ont été synthétisés par une variante de la méthode de précurseurs polymériques, MPPM, et calcinés à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 24 h. La diffraction des rayons-X (DRX), associée à l'affinement structural par la méthode Rietveld, ont montré pour ces matériaux cristallisés, une même structure cristallographique dont les paramètres de maille augmentent avec la quantité de Bi. Les observations par microscopie électronique à balayage (MEB) ont permis d'observer une variation de la forme et de la taille des grains, cette dernière variant entre  $0,5$  et  $1,7 \mu\text{m}$ . L'insertion du bismuth atteint une limite de solubilité due à la différence notable entre les rayons ioniques du Co ( $0,65\text{\AA}$ ) et du Bi ( $1,17\text{\AA}$ ), conduisant alors à la formation d'une phase secondaire riche en Bi. Afin d'éviter la formation des phases secondaires, deux stratégies de synthèse ont été mises en place : l'une, substituer le Bi par du Co dans le système  $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0.0 \leq x \leq 1.7$ ) et l'autre, utiliser une méthode originale de synthèse, la mécanoactivation MS, pour la série  $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0.0 \leq x \leq 1.7$ ). Les propriétés magnétiques ont été étudiées par mesure de susceptibilité  $\chi(T)$  et cycles d'aimantation en fonction de la température (ZFC/FC, *Zero-Field-Cooled/Field-Cooled*) et du champ  $M(H)$ . Le comportement ferrimagnétique du composé initial non-substitué est maintenu après substitution partielle du Co par le Bi, avec une irréversibilité marquée entre les courbes ZFC et FC et une transition ferromagnétique très bien définie à  $T_C$ . Plusieurs paramètres magnétiques tels que  $T_C$ ,  $T_{\text{max}}$ ,  $M_{\text{FC}}$  (extrapolation de la courbe  $FC$  à  $T=0$ ), température de Curie-Weiss  $\Theta_{\text{CW}}$  et moment effectif  $\mu_{\text{eff}}$ , sont modifiés d'une façon significative en fonction du contenu en Bi et confirment le phénomène de saturation dû à la non-solubilité du bismuth dans la structure cristalline cubique. A partir des données structurales et magnétiques, une équation d'équilibre de charges du type  $(\text{Co}^{2+})[\text{Co}^{2+}_x(\text{Bi}^{3+}, \text{Co}^{\text{III}})_{1-x}\text{Mn}^{3+}_{1-x}\text{Mn}^{4+}_x]\text{O}_4$  est proposée, où l'ion  $\text{Co}^{2+}$ , responsable des interactions antiferromagnétiques, se situe en position tétraédrique « (.) » et tous les autres cations, responsables des interactions ferromagnétiques, en positions octaédriques « [.] ». Les cations  $\text{Co}^{\text{III}}$ , de configuration bas-spin ( $S = 0$ ) et non-magnétique, sont substitués par le Bi, également non-magnétique, ce qui résulte en un moment effectif  $\mu_{\text{eff}}$  de  $8,2\mu_B$  par unité de formule, presque invariant avec la substitution du Co par le Bi.

**Mots-clés :** Structure spinelle. Distribution cationique. Matériaux multiferroïques. Fluctuation de valence. Ferrimagnétisme.

## ABSTRACT

Structural and magnetic properties of  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ , an inverse spinel structure with spatial group  $Fd3m$  and cubic symmetry, were investigated by X-Ray Diffraction (DRX) and using a SQUID magnetometer.  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  is a multiferroic compound presenting electrical and magnetic properties due to the presence of the Co and Mn elements, which are distributed on tetrahedral and octahedral sites of the  $\text{AB}_2\text{O}_4$  structure. Valence fluctuations of Co and Mn ( $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ) can easily occur and depend on the synthesis procedures and thermal processes, which can change the oxidation states of the metallic cations. In this work, samples of  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0.0 \leq x \leq 0.3$ ) were synthesized, partially replacing Co by Bi, a non magnetic element. A soft chemical route, the modified polymeric precursors method (MPPM) was used. All samples were heat-treated in similar conditions, under a temperature of  $1100^\circ\text{C}$  (24h). DRX results, associated with Rietveld refinements, showed crystalline materials with similar crystallographic data. The cell parameter of the cubic structure increased with the Bi content. SEM images showed that Bi presence altered the grains sizes ( $\sim 0,5 - 1,7 \mu\text{m}$ ). A spurious phase, rich in Bi, was formed due to both the solubility limit of Bi and the ionic radii of Co ( $0,65\text{\AA}$ ) and Bi ( $1,17\text{\AA}$ ). In order to solve these questions, synthesis of a new solid solution, the  $\text{Co}_x\text{Bi}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0.0 \leq x \leq 1.7$ ), by the MPPM route was attempted. In parallel, a novel elaboration method, the mechanochemical route (MS), was used to synthesize the  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  ( $0.0 \leq x \leq 0.3$ ) series. The magnetic results,  $M_xT$  (*Zero-Field-Cooled / Field-Cooled*) cycles,  $1/\chi$ -versus- $T$  curves and  $M_xH$  hysteresis loops, revealed important information about the magnetic nature and oxidation states of the Co and Mn cations. The ferrimagnetic behavior of  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  was preserved, with the  $ZFC/FC$  curves exhibiting well-defined magnetic transitions and strong irreversibility below  $T_C$ . Several magnetic parameters, such as  $T_C$ ,  $T_{\text{max}}$ ,  $M_{\text{FC}}$  (extrapolation of the  $FC$  curve to  $T=0$ ), the coercive field  $H_C$  and  $M_S$  (saturation magnetization to  $H=50$  kOe) changed significantly with the Bi content. According to the structural and magnetic results, a charge balance is proposed,  $(\text{Co}^{2+})[\text{Co}^{2+}_x(\text{Bi}^{3+}, \text{Co}^{\text{III}})_{1-x}\text{Mn}^{3+}_{1-x}\text{Mn}^{4+}_x]\text{O}_4$ , where  $\text{Co}^{2+}$  occupies the tetrahedral positions "(.)" and is responsible of the antiferromagnetic interactions, all others cations occupying the octahedral sites "[.]" and are responsible of ferromagnetism. The  $\text{Co}^{\text{III}}$  cations at the octahedral sites are on a low-spin non-magnetic configuration ( $S = 0$ ) and they are partially substituted by Bi, also a non-magnetic ion, resulting on an effective moment  $\mu_{\text{eff}} = \sim 8,2 \mu_B$  per formula unit, with no change as a function of the Bi content.

**Key-words:** Spinel structures. Cation distribution. Multiferroics. Valence fluctuation. Ferrimagnetism.