



**HAL**  
open science

# Etude théorique et expérimentale des propriétés magnétiques des oxydes de métaux de transition quasi-bidimensionnels du type AB<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

Edgar Gonzaga Souza dos Santos

► **To cite this version:**

Edgar Gonzaga Souza dos Santos. Etude théorique et expérimentale des propriétés magnétiques des oxydes de métaux de transition quasi-bidimensionnels du type AB<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Autre [cond-mat.other]. Université de Grenoble; Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Porto Alegre, Brésil), 2012. Français. NNT : 2012GRENY047 . tel-00771466v2

**HAL Id: tel-00771466**

**<https://theses.hal.science/tel-00771466v2>**

Submitted on 8 Jan 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE**

Spécialité : **doctorat physique /physique des matériaux**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Edgar Gonzaga Souza dos Santos**

Thèse dirigée par **Olivier ISNARD**

et codirigée par **Miguel GUSMÃO**

préparée au sein de l'**Institut Néel**

et de l'**École Doctorale de Physique**

dans le cadre d'une cotutelle avec l'**Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Brésil)**

**Étude théorique et expérimentale des propriétés magnétiques des oxydes de métaux de transition quasi-bidimensionnels du type  $AB_2O_6$**

Thèse soutenue publiquement le **27 septembre 2012**,

devant le jury composé de :

**M. Pierre BONVILLE**

Chercheur, CEA-Saclay, France, Rapporteur

**M. Alberto GUIMARÃES**

Professeur, CBPF, Rio de Janeiro, Brésil, Rapporteur

**M. Octavio PEÑA**

Directeur de recherches, Université de Rennes, France, Examineur

**M. Paulo PUREUR**

Professeur, UFRGS, Porto Alegre, Brésil, Examineur

**M. Olivier ISNARD**

Professeur, UJF, Grenoble, France, Directeur de thèse

**M. Miguel GUSMÃO**

Professeur, UFRGS, Porto Alegre, Brésil, Co-Directeur de thèse





PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Estudo teórico e experimental das  
propriedades magnéticas de óxidos de metais  
de transição quase-bidimensionais do tipo  
 $AB_2O_6$

Edgar Gonzaga Souza dos Santos

Tese realizada no âmbito de uma cotutela entre a UFRGS e a Université de Grenoble, França, sob orientação do Prof. Miguel A. C. Gusmão e co-orientação do Prof. Olivier Isnard, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Porto Alegre

Setembro de 2012

---

Trabalho financiado pelo CNPq, programa CAPES-COFECUB e programa ARCUS-Brésil da região Rhone-Alpes (França).

Este trabalho é dedicado

à minha mãe, Marli,  
e ao meu avô, Basílio.

# Agradecimentos

★ Aos Profs. Miguel A. C. Gusmão e Olivier Isnard, pela orientação.

★ Aos Profs. João B. M. da Cunha e Claudine Lacroix, pela co-orientação.

★ Aos meus amigos e colegas, pelas sugestões e/ou críticas construtivas.

★ À minha família, pelo incentivo.

★ Aos professores e funcionários do IF-UFRGS e UJF/NÉEL, que de alguma forma contribuíram para a minha formação e para a realização deste trabalho.

*Muito Obrigado!*

## Resumo

Este trabalho tem por objetivo contribuir para o estudo do magnetismo em óxidos isolantes do tipo  $AB_2O_6$  ( $A = \text{Fe, Co, Ni}$ ;  $B = \text{Ta, Sb}$ ). Esses compostos cristalizam-se numa estrutura trirutilo e apresentam uma variedade muito rica de fases magnéticas. Todos os ordenamentos observados podem ser classificados como antiferromagnéticos, embora difiram de uma ordem simples do tipo Néel. Além disso, substituições como  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$  e  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$  produzem regiões de coexistência de fases e pontos bicríticos nos diagramas de fases  $T$  vs.  $x$ . Uma característica particularmente interessante desses compostos é a natureza quase-bidimensional do seu magnetismo, pois os íons de metais de transição  $A$  aparecem em planos de rede separados por dois planos de íons não magnéticos  $B$ . Também se observa uma forte anisotropia de campo cristalino sobre os sítios magnéticos devido à orientação e distorção axial dos octaedros de oxigênio que cercam os íons  $A$ . Nossa abordagem envolve dois aspectos complementares: teórico e experimental. Do ponto de vista teórico, reformulamos o modelo bidimensional até aqui utilizado para descrever a susceptibilidade paramagnética, de forma a compatibilizá-lo com todos os ordenamentos magnéticos planares observados. Considerando que o caráter tridimensional das estruturas magnéticas reveladas por difração de nêutrons indica a importância do acoplamento entre planos, ainda que fraco, a baixas temperaturas, propomos um modelo tridimensional consistente com os ordenamentos observados tanto no plano  $ab$  como ao longo do eixo  $c$ . Do ponto de vista experimental, fazemos substituições no sítio não magnético, buscando alterar de forma sistemática o espaçamento entre planos e, conseqüentemente, o acoplamento entre eles. Em particular, sintetizamos compostos do tipo  $\text{ANb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  com  $A = \text{Fe, Ni}$  e  $\text{Co}$ , procurando permanecer na região de estabilidade da fase tetragonal, pois a presença de  $\text{Nb}$  favorece uma fase ortorrômbica. A caracterização estrutural e magnética é feita via difração de raios-X e de nêutrons, bem como medidas de susceptibilidade magnética, calor específico e magnetização em função do campo aplicado. Estudamos, ainda, séries com  $\text{Sb}$  no lugar de  $\text{Nb}$ , nas quais fazemos substituições também no sítio magnético.

## Résumé

Ce travail a pour objectif de contribuer à l'étude du magnétisme dans les oxydes isolants de type  $AB_2O_6$  ( $A = \text{Fe, Co, Ni}$ ;  $B = \text{Ta, Sb}$ ). Ces composés cristallisent dans une structure trirutile et présentent une variété très riche de phases magnétiques. Tous les ordres observés peuvent être classés comme antiferromagnétiques mais diffèrent d'un ordre simple de type Néel. En outre, les substitutions comme  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$  et  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$  conduisent à des domaines de coexistence de phases magnétiques et à des points bicritiques dans les diagrammes de phases  $T_N(x)$ . Une caractéristique particulièrement intéressante de ces composés est le caractère quasi-bidimensionnel de leur magnétisme, puisque les ions de métaux de transitions  $A$  apparaissent dans des réseaux plans séparés par deux plans d'ions non magnétiques  $B$ . Une forte anisotropie de champ cristallin est observée sur les sites magnétiques, résultant de la distorsion axiale des octaèdres d'oxygènes qui entourent ces ions  $A$ . Nous avons abordé deux aspects complémentaires: théorique et expérimental. Du point de vue théorique, une reformulation du modèle bidimensionnel jusqu'à présent utilisée pour décrire la susceptibilité paramagnétique nous a permis d'obtenir des constants d'échange compatibles avec les types d'ordre magnétique planaire observés. Considérant que le caractère tridimensionnel des structures magnétiques révélées par diffraction neutronique indique l'importance du couplage entre plans, quoique faible, à basse température, nous proposons un modèle tridimensionnel cohérent avec les ordres observés dans le plan  $ab$  ainsi que le long de l'axe  $c$ . Du point de vue expérimental, nous faisons des substitutions sur le site non magnétique pour modifier de façon systématique l'espacement entre les plans magnétiques et, en conséquence, le couplage entre eux. En particulier, nous avons synthétisé des composés du type  $\text{ANb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  avec  $A = \text{Fe, Ni et Co}$ , tout en restant dans le domaine de stabilité de la phase quadratique, puisque la présence de Nb favorise une phase orthorhombique. Une caractérisation structurale et magnétique de ces systèmes est faite par diffraction de rayons X et de neutrons, complétées par des mesures de susceptibilité magnétique, chaleur spécifique et aimantation en fonction du champ appliqué. Nous étudions également des séries avec Sb à la place de Nb où nous avons également effectué des remplacements sur le site magnétique.

## Abstract

This work aims to contribute to the study of magnetism in insulating oxides of the type  $AB_2O_6$  ( $A = \text{Fe, Co, Ni, Ta} = B, \text{Sb}$ ). These compounds crystallize in a trirutile structure and present a rich variety of magnetic phases. All the observed orderings can be classified as antiferromagnetic, but they differ from a simple Néel type order. Moreover, substitutions such as  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$  and  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$  produce several regions of phase coexistence and bicritical points in the phase diagram  $T$  vs.  $x$ . A particularly interesting characteristic of these compounds is the quasi-two-dimensional nature of their magnetism, since the transition-metal ions  $A$  appear in layers separated by two planes of the non-magnetic ions  $B$ . They also show strong crystal-field anisotropy on the magnetic sites due to axial distortion of the oxygen octahedra surrounding the  $A$  ions. Our approach involves two complementary aspects: theoretical and experimental. From the theoretical point of view, a reformulation of the two-dimensional model used until now to describe the paramagnetic susceptibility allows us to obtain exchange parameters compatible with the observed planar magnetic orderings. Considering that the three-dimensional character the magnetic structures revealed by neutron diffraction indicates that the coupling between planes, although weak, plays an important role to low temperatures, we propose a three-dimensional model consistent with the observed orderings both in the  $ab$  plane and along the  $c$  axis. From the experimental point of view, we make substitutions on the non-magnetic sites, in order to systematically modify the spacing between planes and, consequently, the coupling between them. In particular, we have synthesized compounds of type  $\text{ANb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  with  $A = \text{Fe, Ni and Co}$ , remaining in the stability region of tetragonal phase, since the presence of Nb favors an orthorhombic phase. The structural and magnetic characterization of the systems is done via the X-ray and neutron diffraction as well as measurements of magnetic susceptibility, specific heat, and magnetization as a function of the applied field. We also study series with Sb in place of Nb where we additionally include substitutions in the magnetic site.



# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
	<b>Introduction</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Revisão Bibliográfica</b>	
	<b>Revue Bibliographique</b>	<b>9</b>
2.1	Propriedades estruturais . . . . .	10
2.2	Propriedades magnéticas . . . . .	12
2.2.1	Estruturas magnéticas . . . . .	15
2.3	Séries . . . . .	16
2.3.1	Propriedades estruturais . . . . .	16
2.3.2	Propriedades magnéticas . . . . .	17
2.3.3	Séries com Nb no sítio não magnético . . . . .	23
2.4	Modelos teóricos . . . . .	25
<b>3</b>	<b>Técnicas Experimentais</b>	
	<b>Techniques Expérimentales</b>	<b>30</b>
3.1	Síntese das Amostras . . . . .	31
3.2	Difração de raios-X . . . . .	33
3.3	Medidas Magnéticas . . . . .	35
3.3.1	Magnetômetro de Extração BS2 . . . . .	36
3.3.2	Magnetômetro SQUID . . . . .	37
3.4	Medidas de Calor Específico . . . . .	39

3.5	Difração de nêutrons . . . . .	42
<b>4</b>	<b>Resultados Experimentais</b>	
	<b>Résultats Expérimentaux</b>	<b>45</b>
4.1	A série $\text{FeNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$ . . . . .	47
4.1.1	Caracterização estrutural . . . . .	47
4.1.2	Susceptibilidade magnética . . . . .	49
4.1.3	Determinação da temperatura de Néel . . . . .	51
4.1.4	Magnetização em função do campo aplicado . . . . .	53
4.1.5	Difração de nêutrons . . . . .	54
4.2	Séries $\text{CoNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$ e $\text{NiNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$ . . . . .	56
4.3	Séries $\text{NiSb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$ e $\text{CoSb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$ . . . . .	59
4.4	Série $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Sb}_2\text{O}_6$ . . . . .	60
<b>5</b>	<b>Modelos Teóricos</b>	
	<b>Modèles Théoriques</b>	<b>62</b>
5.1	Ordenamentos magnéticos planares . . . . .	64
5.1.1	Crítica ao modelo usual . . . . .	64
5.1.2	Modelo alternativo . . . . .	66
5.1.3	Ajustes da susceptibilidade . . . . .	68
5.2	Ordenamentos magnéticos tridimensionais . . . . .	73
5.2.1	Modelo tridimensional . . . . .	74
5.2.2	Análise das estruturas magnéticas . . . . .	78
5.2.3	Estruturas magnéticas para planos desacoplados . . . . .	78
5.2.4	Efeito do acoplamento entre planos . . . . .	81
<b>6</b>	<b>Conclusões</b>	<b>86</b>
	<b>Conclusion</b>	<b>89</b>
	<b>Apêndice A</b>	<b>92</b>
A.1	Série de altas temperaturas da susceptibilidade . . . . .	92

# Capítulo 1

## Introdução

Efeitos de baixa dimensionalidade no comportamento magnético de uma vasta gama de sistemas têm sido foco de pesquisa intensa nas últimas décadas [1]. Neste contexto, nosso interesse se volta para a família de óxidos isolantes do tipo  $AB_2O_6$  ( $A = \text{Fe, Co, Ni}$ ;  $B = \text{Ta, Sb}$ ), que tem sido objeto de vários estudos, os quais determinaram as principais propriedades cristalográficas e magnéticas desses compostos [2–12].

Esse sistema cristaliza-se na estrutura trirutilo, a qual é tetragonal, classificada no grupo espacial  $P4_2/mnm$  [2–4]. Nessa estrutura, os íons  $A^{2+}$  (magnéticos) estão localizados nos vértices e centro de cada célula primitiva, ou seja, nas posições  $(0,0,0)$  e  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . Esses planos magnéticos são separados por dois planos de íons  $B^{5+}$  (não magnéticos), nas posições  $z \sim 1/6$  e  $z' \sim 1/3$  ao longo da direção  $c$ . Todos os íons estão colocados no centro de octaedros cujos vértices são ocupados por anions  $O^{2-}$ . Os octaedros de oxigênio são distorcidos, tendo um eixo principal mais curto no plano  $ab$ , e girados de  $90^\circ$  sob uma translação de  $(1/2, 1/2, 1/2)$ .

A estrutura de camadas desse sistema contribui para um caráter quase-bidimensional do seu magnetismo [5–8]. Essa característica pode ser claramente observada nas medidas de susceptibilidade magnética [5], que mostram um máximo alargado um pouco acima da temperatura de Néel  $T_N$ , que é associado a correlações de curto alcance e reconhecido como uma assinatura experimental de baixa dimensionalidade. A temperatura de Néel corresponde a um sutil ponto de inflexão nessas curvas [9]. Os valores de  $T_N$  nesses compostos

são confirmados por medidas de calor específico  $C_p$  [6] e se distribuem em uma faixa não muito larga em torno de 10 K. Suficientemente acima da temperatura de ordenamento a susceptibilidade magnética segue a lei de Curie-Weiss. Além disso, medidas de susceptibilidade magnética e magnetização em função do campo realizadas em um monocristal de  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  confirmam a forte anisotropia entre o plano  $ab$  e a direção  $c$  [10].

Apesar de compartilharem a mesma estrutura cristalina e a natureza quase-bidimensional do magnetismo, esses compostos apresentam estruturas magnéticas distintas. Os ordenamentos magnéticos de  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  e  $\text{NiTa}_2\text{O}_6$ , determinados através de medidas de difração de nêutrons a baixas temperaturas, são indexados pelos vetores de propagação  $(\pm 1/4, 1/4, 1/4)$  [13] e  $(\pm 1/4, 1/4, 1/2)$  [14], respectivamente. Para  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  [2], bem como para os compostos  $\text{NiSb}_2\text{O}_6$  e  $\text{CoSb}_2\text{O}_6$  [3, 4], os vetores de propagação reportados são  $(1/2, 0, 1/2)$  e  $(0, 1/2, 1/2)$ , associados aos íons magnéticos do centro e vértices da célula primitiva estrutural.

As características de baixa dimensionalidade e a riqueza de fases antiferromagnéticas impulsionaram o Laboratório de Espectroscopia Mössbauer do IF-UFRGS, sob a liderança do Prof. Carlos Alberto dos Santos e do Prof. João Batista Marimon da Cunha, na década de 1990, a sistematizar o estudo das competições magnéticas presentes nesse tipo de compostos através da síntese de amostras do tipo  $A_x A'_{1-x} \text{Ta}_2\text{O}_6$ , isto é, envolvendo substituições no sítio magnético. Inicialmente, foram feitas caracterizações estruturais [15, 16] e os primeiros estudos de propriedades magnéticas [17, 18]. Posteriormente, já envolvendo a colaboração com o Prof. Olivier Isnard e pesquisadores de sua equipe no Institut Néel, de Grenoble, França, e com o Prof. Miguel Gusmão, foram desenvolvidos estudos mais aprofundados das propriedades magnéticas das séries  $\text{Fe}_x \text{Co}_{1-x} \text{Ta}_2\text{O}_6$  [13, 19, 20],  $\text{Fe}_x \text{Ni}_{1-x} \text{Ta}_2\text{O}_6$  e  $\text{Co}_x \text{Ni}_{1-x} \text{Ta}_2\text{O}_6$  [14, 21, 22]. Em particular, esses estudos revelaram que essas substituições produzem várias regiões de coexistência de fases e pontos bicríticos nos diagramas de fases  $T$  vs.  $x$ . Também descobriu-se uma nova estrutura magnética, indexada pelos vetores de propagação  $(\pm 1/4, 1/4, 0)$ , que é observada nas três séries, em determinadas faixas de composição.

No que se refere a modelos teóricos, Muraoka e colaboradores [23] propuseram um

modelo de Heisenberg bidimensional, suficiente para comparação com resultados experimentais de susceptibilidade paramagnética, pois os efeitos de interação entre planos são secundários na região de altas temperaturas. O modelo contém explicitamente a anisotropia de eixo fácil e leva em conta interações de troca de primeiros e segundos vizinhos. Os mesmos autores apresentam a série de altas temperaturas para a susceptibilidade calculada com esse modelo, que é usada para ajustar os dados de susceptibilidade e, assim, obter as constantes de troca e de anisotropia, além dos fatores giromagnéticos [20,23]. Conforme é discutido mais adiante, esse modelo, na forma originalmente proposta, é inconsistente com os ordenamentos magnéticos planares observados, além de haver dificuldades práticas para a sua aplicação devido ao número excessivo de parâmetros ajustáveis frente ao número de coeficientes da série de altas temperaturas. Outros autores [24] propuseram extensões do modelo no sentido de levar em conta dois tipos de acoplamento com segundos vizinhos, dependendo das posições destes em relação ao eixo de anisotropia. Até o momento, não foram propostos modelos teóricos incluindo acoplamento entre planos.

Dando continuidade ao estudo do magnetismo de compostos  $AB_2O_6$ , nossa abordagem envolve dois aspectos complementares: **teórico** e **experimental**. Do ponto de vista teórico, iniciamos com a constatação (Sec. 2.4) de que o modelo bidimensional até aqui utilizado para descrever a susceptibilidade paramagnética não é compatível com o ordenamento planar observado nos compostos tetragonais ricos em cobalto. Propomos, então, um modelo alternativo, recalculando a série de altas temperaturas para a susceptibilidade. Em um segundo momento, vamos introduzir acoplamento entre planos no modelo, buscando reproduzir os ordenamentos tridimensionais observados nas fases magnéticas de baixa temperatura através da difração de nêutrons. O estudo das fases ordenadas no modelo será feito através de uma aproximações do tipo campo médio.

Em conexão com o último aspecto, isto é, no intuito de investigar o acoplamento entre planos magnéticos, nosso estudo experimental envolverá substituições no sítio não magnético, buscando alterar, de forma sistemática, o espaçamento entre planos e, assim, seu acoplamento ao longo da direção  $c$ . Inicialmente, isso será feito através da síntese de compostos do tipo  $A(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_6$  com  $A = \text{Fe}, \text{Ni}$  e  $\text{Co}$ , procurando permanecer na

região de estabilidade da fase tetragonal, pois, conforme comentamos na subseção 2.3.3, a presença de Nb favorece uma estrutura ortorrômbica. Adicionalmente, utilizaremos Sb em lugar de Nb para substituição de Ta, o que facilita a manutenção da estrutura tetragonal e permite, inclusive, sintetizar compostos que também apresentem substituições no sítio *A*. A metodologia aqui envolve preparação e caracterização de amostras, medidas magnéticas com diversos campos e temperaturas, e experimentos de difração de nêutrons a baixas temperaturas.

Os capítulos subsequentes deste trabalho estão organizados como segue. No capítulo 2, apresentamos uma revisão da literatura, mostrando o *estado da arte* na pesquisa do magnetismo de compostos  $AB_2O_6$ . O capítulo 3 descreve a preparação das amostras e as técnicas experimentais utilizadas neste trabalho. O capítulo 4 trata dos resultados do estudo experimental do papel do acoplamento entre planos, através das propriedades observadas nas amostras com substituições no sítio não magnético. O capítulo 5 é voltado ao estudo de modelos teóricos que permitam uma melhor interpretação dos dados experimentais existentes: propomos um modelo bidimensional alternativo buscando a compatibilidade com os ordenamentos planares observados e, através da inclusão do acoplamento entre planos, apresentamos também o primeiro modelo tridimensional para descrever o magnetismo desses compostos. As conclusões e perspectivas são apresentadas no capítulo 6. No intuito de tornar este trabalho mais completo, no Apêndice A mostramos os detalhes envolvidos no cálculo para obtenção da série de altas temperaturas para susceptibilidade magnética.

Salientamos que este trabalho de doutorado foi desenvolvido em cotutela entre a Universidade Federal do Rio Grande do Sul, de Porto Alegre, Brasil, e a Université Joseph Fourier, de Grenoble, França. Por esse motivo, o presente capítulo e as conclusões são seguidos de uma versão em francês e os demais capítulos são acompanhados de resumos em francês.

# Introduction

Les effets de basse dimensionnalité sur le comportement magnétique ont fait l'objet de nombreuses études ces dernières décades et ceci sur une vaste gamme de systèmes magnétiques. Dans ce contexte, notre intérêt se tourne vers les composés oxydes isolants de la famille  $AB_2O_6$  ( $A = \text{Fe, Co, Ni}$ ;  $B = \text{Ta, Sb}$ ) qui a fait l'objet d'études variées qui ont été consacrées principalement à déterminer la structure cristalline et les propriétés magnétiques de ces composés.

Ce système cristallin cristallise dans la structure dite trirutile selon le groupe d'espace quadratique  $P42/mnm$  [2,4] et selon la formule générale  $AB_2O_6$ . Dans cette structure, les ions (magnétiques) sont localisés aux coins et au centre de chaque cellule élémentaire c'est-à-dire aux positions  $(0, 0, 0)$  et  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . Ces plans magnétiques sont séparés par deux plans des autres ions (non magnétiques), qui sont en positions  $z \sim 1/6$  et  $1/3$  selon la direction  $c$ . Tous les cations sont localisés au centre d'octaèdres dont les sommets sont formés d'atomes d'oxygène. Ces octaèdres déformés présentent un axe principal plus court dans le plan  $ab$  dont l'orientation tourne de  $90^\circ$  lorsque l'on applique la translation  $(1/2, 1/2, 1/2)$ .

La structure en couches de ces systèmes leur confère un caractère quasi-unidimensionnel de leur magnétisme [5-8]. Cette caractéristique peut être vue clairement dans les mesures de susceptibilité magnétique qui présentent un large maximum légèrement au dessus de la température de Néel, caractéristique de l'existence de corrélation à courte portée, qui est une signature expérimentale de la faible dimensionnalité. La température d'ordre magnétique correspond au point d'inflexion dans ces courbes [9] comme indiqué par mesure de la chaleur spécifique  $C_p$ , elle est distribuée dans une gamme assez restreinte autour de 10 K environ pour ces composés. Dans une gamme suffisamment supérieure à

la température d'ordre, la susceptibilité magnétique présente un comportement de type Curie-Weiss. De plus, des mesures de susceptibilité magnétique et d'aimantation en fonction du champ réalisées sur un monocristal de  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  confirment l'existence d'une forte anisotropie magnétocristalline entre le plan  $ab$  et la direction  $c$  [10].

Bien que possédant la même structure et caractérisés par un comportement magnétique quasi-bidimensionnel, ces composés présentent des structures magnétiques différentes. Les structures magnétiques des composés  $\text{NiTa}_2\text{O}_6$  et  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  ont été déterminées par diffraction neutronique à basse température et indexées à l'aide des vecteurs de propagation  $(\pm 1/4, 1/4, 1/4)$  [13] et  $(\pm 1/4, 1/4, 1/2)$  [14] respectivement. Pour  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  [2], ainsi que pour les composés  $\text{NiSb}_2\text{O}_6$  et  $\text{CoSb}_2\text{O}_6$  [3,4], les vecteurs de propagation rapportés sont  $(1/2, 0, 1/2)$  et  $(0, 1/2, 1/2)$ , associées aux ions magnétiques au coins et au centre de la structure primitive.

Dès 1990, la richesse des caractéristiques de basses dimensions de la phase antiferromagnétique non triviale a stimulé les Prof. Carlos Alberto dos Santos et le Prof. Jean-Baptiste Marimon da Cunha du laboratoire de spectroscopie Mössbauer de IF-UFRGS à synthétiser des échantillons du type  $A_x A'_{1-x} \text{Ta}_2\text{O}_6$ . La démarche entreprise consistait à substituer le cation dans le site magnétique afin d'étudier la compétition entre les structures magnétiques présentes dans ce type de composés. Ce sont les propriétés structurales qui ont été initialement caractérisées [15, 16] puis les premières propriétés magnétiques [17, 18]. Par la suite, une collaboration impliquant le professeur Olivier Isnard et son équipe de chercheurs à l'Institut Néel, Grenoble, et le professeur Miguel Gusmão, s'est concentrée sur des études approfondies des propriétés de magnétiques des séries  $\text{Fe}_x \text{Co}_{1-x} \text{Ta}_2\text{O}_6$  [13,19,20],  $\text{Fe}_x \text{Ni}_{1-x} \text{Ta}_2\text{O}_6$  et  $\text{Co}_x \text{Ni}_{1-x} \text{Ta}_2\text{O}_6$  [14, 21, 22]. En particulier, ces études ont révélé que le remplacement des cations magnétiques produit une région de coexistence de phases ainsi que la présence de points de bicritique dans le diagramme de phase  $T$  vs.  $x$ . En outre, ils ont mis à jour une nouvelle structure magnétique qui peut être indexée par les vecteurs de propagation  $(\pm 1/4, 1/4, 0)$ .

En ce qui concerne les modèles théoriques, Muraoka *et al.* [23] ont proposé un modèle bidimensionnel de Heisenberg suffisant pour être comparé aux résultats expérimentaux de



susceptibilité paramagnétique, mais ne prenant pas en compte les interactions magnétiques entre seconds voisins selon l'axe  $c$ . Le modèle prend en compte explicitement l'anisotropie magnétique de l'axe facile, ainsi que les interactions d'échange entre premier et second voisins. Ces mêmes auteurs ont présenté un calcul de série de haute température pour la susceptibilité magnétique basée sur ce modèle permettant d'extraire des constantes d'échanges et d'anisotropie ainsi que le facteur gyromagnétique de l'ajustement de la susceptibilité expérimentale [20,23]. Comme il sera discuté plus tard, ce modèle tel que proposé initialement est incompatible avec certaines structures magnétiques observées et en particulier les arrangements entre plans (a,b). De plus, il s'avère qu'en raison du nombre excessif de paramètres ajustables il est pratiquement difficile d'extraire les données physiques de l'ajustement de la susceptibilité. D'autres auteurs [24] ont proposé une extension de ce modèle afin de prendre en compte deux types de couplage avec les seconds voisins, en fonction des positions de ces cations par rapport à l'axe d'anisotropie. Nous proposons donc ici de développer un modèle théorique comprenant les couplages entre les plans.

Dans la continuité des travaux des recherches sur le magnétisme des composés  $AB_2O_6$ , nous nous sommes proposés de travailler pour contribuer à cette étude. Notre approche comporte deux aspects complémentaires: théorique et expérimental. Du point de vue théorique, nous avons commencé en remarquant (Sec. 2.5) que le modèle à deux dimensions utilisé jusqu'ici pour décrire la susceptibilité paramagnétique n'est pas compatible avec l'arrangement observé des moments magnétiques dans les composés planaires quadratiques riches en cobalt. Nous proposerons ensuite un modèle alternatif de calcul de la série haute température de la susceptibilité. Dans une deuxième étape, nous introduisons un couplage entre plans dans le modèle pour chercher à reproduire les trois types d'ordre magnétique observés par diffraction de neutrons à basse température dans ces phases. L'étude des phases ordonnées sera fait dans un modèle basé sur l'approximation du champ moyen.

Notre étude expérimentale est connectée avec le dernier point, ainsi afin d'étudier le couplage entre plans magnétiques, nous nous sommes attachés à réaliser des substitutions sur le site non magnétique pour modifier l'espace entre les plans magnétiques et donc modifier le couplage le long de la direction  $c$ . Initialement, cette démarche a été effectuée

via l'élaboration de composés  $A(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_6$  avec  $A = \text{Fe}, \text{Ni}$  et  $\text{Co}$ , en essayant de rester dans la région de stabilité de la phase quadratique, parce que, comme cela sera discuté dans la suite, cf. 2.4.6, la présence de Nb favorise une structure orthorhombique. Une autre possibilité sera de substituer Sb à la place de Nb, ce qui devrait faciliter le maintien de la structure quadratique et permettre y compris le remplacement de cations dans le site  $A$ . La méthodologie utilisée est la même que celle des travaux antérieurs à savoir la préparation puis la détermination des caractéristiques des échantillons, mesures magnétiques à divers champs appliqués et dans une large gamme de températures, complétées par des expériences de diffraction des neutrons réalisées à basses températures.

Les chapitres ultérieurs de ce manuscrit sont organisés comme suit. Dans le chapitre deux, nous présentons une revue de la littérature montrant l'état de l'art de la recherche sur le magnétisme des composés  $AB_2\text{O}_6$ . Le chapitre 3 consiste en une présentation des méthodes d'élaboration ainsi que des techniques de caractérisations mises en jeu dans notre travail. Le chapitre 4 présente une étude expérimentale dans laquelle le rôle du couplage entre plans sera étudié au travers d'une pression chimique. Le chapitre 5 est consacré à une étude théorique du système : proposer un modèle alternatif à deux dimensions qui soit compatible avec les ordres magnétiques planaires observés expérimentalement, puis grâce à l'inclusion d'un couplage interplan, nous proposons alors le premier modèle tridimensionnel pour décrire le magnétisme de ces composés. Les conclusions et perspectives sont présentées dans le chapitre 6. Afin de rendre ce travail plus complet, l'annexe A présente les détails des calculs pour l'obtention de la série de la susceptibilité magnétique à haute températures.

Nous soulignons que ce travail de doctorat a été développé en cotutelle entre l'Université Fédérale du Rio Grande du Sud, Porto Alegre, au Brésil, et l'université Joseph Fourier, Grenoble, France. Par conséquent, chaque chapitre est accompagné d'un résumé en français tandis que le présent chapitre ainsi que celui des conclusions sont écrits en portugais et en français.

# Capítulo 2

## Revisão Bibliográfica

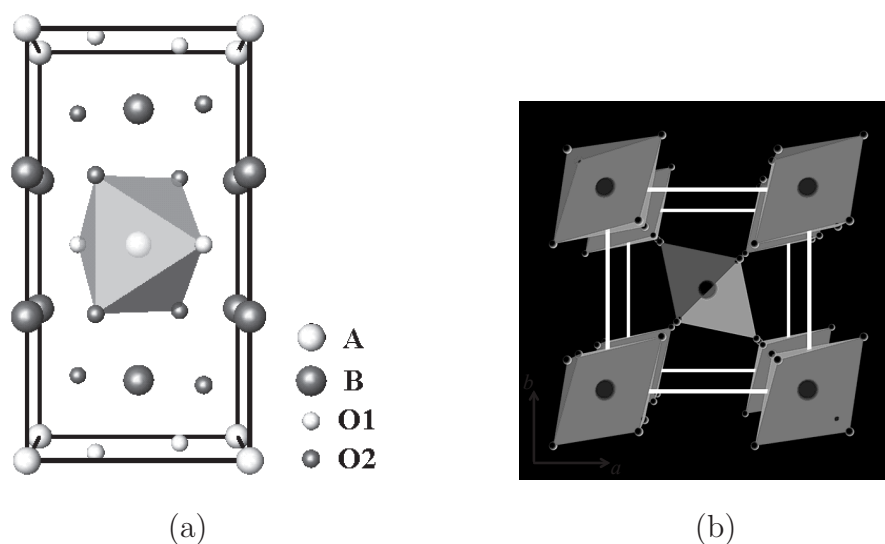
## Revue Bibliographique

Ce chapitre rassemble l'essentiel des connaissances de base et indispensables sur les matériaux étudiés. Il consiste en une revue de la littérature et de l'état de l'art des recherches sur le magnétisme des composés  $AB_2O_6$ . L'objectif est ici d'effectuer une description historique détaillée des contributions majeures dans ce domaine de recherche en précisant successivement les caractéristiques générales sur les structures cristallines et les propriétés structurales des phases  $AB_2O_6$ . Puis en se concentrant sur les séries  $A_{1-x}A'_xTa_2O_6$  ( $A = Fe, Co, Ni$ ) qui ont fait l'objet de travaux précédents dans cette collaboration franco-brésilienne, nous présentons l'état des connaissances à leur sujet en faisant une synthèse des travaux issus de la littérature. Les composés dérivés par substitution de Nb sur le site Ta sont aussi brièvement présentés. La dernière partie de ce chapitre décrit les grandes lignes des modèles théoriques développés pour décrire le magnétisme de ces matériaux  $A_{1-x}A'_xTa_2O_6$  en partant du modèle de Heisenberg bidimensionnel et en mettant l'accent sur le développement d'une série de haute température obtenue par Muraoka et collaborateurs [23]. Une brève présentation de l'approche de Hague et collaborateurs [24], prenant en compte la diversité des interactions de superéchange, conclut cette partie.

Neste capítulo, apresentamos uma revisão da literatura mostrando o *estado da arte* na pesquisa do magnetismo de compostos  $AB_2O_6$ . Não é nosso objetivo fazer uma revisão histórica detalhada de todas as contribuições nessa linha de investigação. No que segue, vamos apresentar, de forma resumida, os principais resultados obtidos em estudos anteriores, discutindo apenas os aspectos básicos, que servirão de subsídio para o nosso trabalho.

## 2.1 Propriedades estruturais

O sistema  $AB_2O_6$  ( $A = \text{Fe, Co, Ni}$ ;  $B = \text{Ta, Sb}$ ) cristaliza-se na estrutura trirutilo, com grupo espacial  $P4_2/mnm$  [2–4], conforme ilustrado na Fig. 2.1(a). Em torno dos sítios catiônicos estão localizados seis íons  $O^{2-}$ , dispostos de forma octaédrica. Essa estrutura possui quatro posições não equivalentes na célula unitária, como mostrado na tabela 2.1. Os íons  $A^{2+}$  (magnéticos) ocupam o vértice  $(0,0,0)$  e o centro  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  da célula primitiva tetragonal, enquanto os íons  $B^{5+}$  (não magnéticos) ocupam as posições  $(0,0,\pm z)$  e  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \pm z)$ , com  $z \sim 1/3$ . Isso produz uma estrutura de camadas, com dois planos  $B$  separando os planos  $A$ , o que contribui para o caráter quase-bidimensional do magnetismo nesses sistemas. Os parâmetros de rede reportados na literatura para alguns compostos são



**Figura 2.1:** (a) Estrutura trirutilo  $AB_2O_6$ . (b) Representação esquemática dos octaedros  $O^{2-}$  cercando cada íon  $A^{2+}$  (por simplicidade, os íons  $B^{5+}$  não são mostrados).

mostrados na tabela 2.2.

É conveniente analisar mais detalhadamente os octaedros de  $O^{2-}$  cercando os íons  $A^{2+}$  (magnéticos). A posição central na célula unitária não é equivalente a um vértice porque os octaedros em torno dessas posições têm, em ambos os casos, um eixo principal no plano  $ab$ , porém esses eixos são perpendiculares entre si, como mostra a Fig. 2.1(b). Devido à simetria tetragonal, esses eixos no plano são mais curtos do que os outros, definindo eixos de anisotropia magnética (eixos fáceis) com direções ortogonais para os spins dos íons do vértice e do centro. Essa anisotropia é bastante intensa, e a característica de forte anisotropia magnética tem papel fundamental nos ordenamentos magnéticos observados.

**Tabela 2.1:** Coordenadas cristalográficas dos átomos da estrutura trirutilo  $AB_2O_6$ .

Sítio	Posição de Wickoff	$x$	$y$	$z$
A	2a	0	0	0
B	4e	0	0	0.33 <sup>‡</sup>
O1	4f	0.3 <sup>‡</sup>	0.3 <sup>‡</sup>	0
O2	8j	0.3 <sup>‡</sup>	0.3 <sup>‡</sup>	0.32 <sup>‡</sup>

<sup>‡</sup> - valores típicos

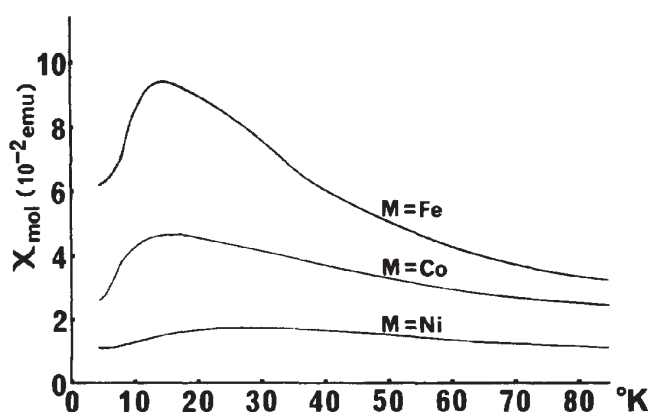
**Tabela 2.2:** Parâmetros de rede para alguns compostos  $AB_2O_6$  tetragonais.

Composto	$a = b$ (Å)	$c$ (Å)	$T$ (K)	Ref.
FeTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	4.749(2)	9.192(4)	300	[2]
CoTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	4.7358(3)	9.1708(7)	300	[3]
CoSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	4.6495(2)	9.2763(6)	300	[3]
NiTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	4.71581(4)	9.11627(11)	50	[4]
NiSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	4.62957(7)	9.19811(20)	50	[4]

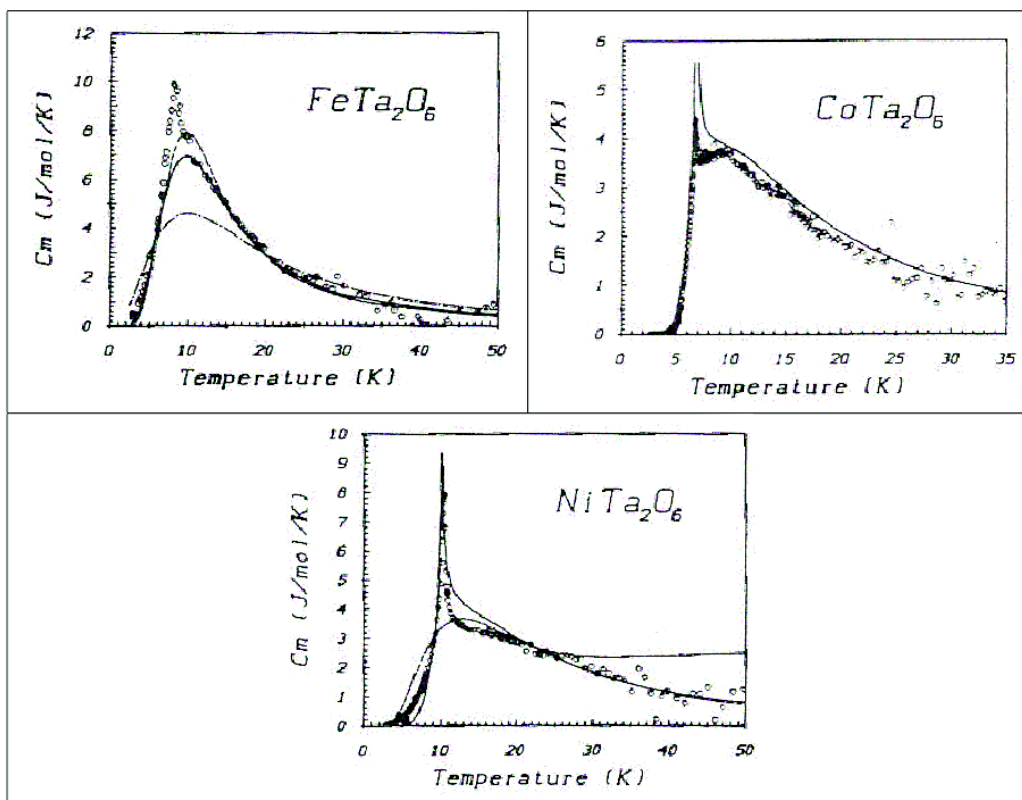
## 2.2 Propriedades magnéticas

Estudos das propriedades magnéticas do sistema  $AB_2O_6$  realizados por diversos autores [5–8] evidenciam um comportamento magnético quase-bidimensional. Esse comportamento pode ser observado, por exemplo, nas medidas de susceptibilidade magnética realizadas por Takano e Takada [5], mostradas na Fig. 2.2. Nessas curvas, observam-se máximos alargados um pouco acima da temperatura de Néel ( $T_N$ ), que são um sinal característico de baixa dimensionalidade, indicando a existência de correlações de curto alcance. Suficientemente acima da temperatura de ordenamento a susceptibilidade magnética segue a lei de Curie-Weiss. A temperatura de Néel corresponde a um ponto de inflexão nessas curvas [9], cuja posição em temperatura, um pouco abaixo do máximo da susceptibilidade, é consistente com a posição do pico observado nas medidas de calor específico.

A Fig. 2.3 exhibe os resultados experimentais (círculos) e ajustes (linhas) da contribuição magnética ( $C_m$ ) para o calor específico obtidos por Kremer *et al.* [6] para os compostos  $FeTa_2O_6$ ,  $CoTa_2O_6$  e  $NiTa_2O_6$ . Os autores separaram a contribuição magnética subtraindo a curva de calor específico do composto  $MgTa_2O_6$ , uma vez que este último não é magnético e sua estrutura cristalina é bastante similar. As temperaturas de Néel, determinadas pela posição do pico de  $C_m$ , foram 8.1, 6.67 e 10.55 K, respectivamente para  $FeTa_2O_6$ ,  $CoTa_2O_6$  e  $NiTa_2O_6$ . Para todos os compostos nota-se um decaimento lento nas curvas de  $C_m$  vs.  $T$



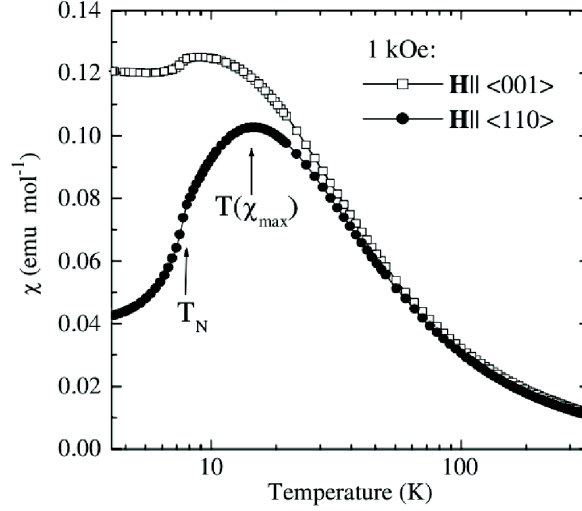
**Figura 2.2:** Curvas de susceptibilidade magnética dos compostos  $MTa_2O_6$ ,  $M = Fe$ ,  $Co$  e  $Ni$ , sob campos aplicados de 8.2 kOe, 5.4 kOe e 8.2 kOe, respectivamente. [5]



**Figura 2.3:** Contribuições magnéticas  $C_m$  do calor específico para os compostos  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ ,  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  e  $\text{NiTa}_2\text{O}_6$ , respectivamente. [6].

acima do pico, o que é atribuído ao efeito das correlações de curto alcance e caracteriza o comportamento magnético de baixa dimensionalidade em medidas de calor específico.

Mais recentemente, um estudo das propriedades magnéticas em um monocristal de  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  foi realizado por Chung *et al.* [10]. Medidas de susceptibilidade com campo magnético aplicado de 1 kOe ao longo das direções [110] e [001] são mostrados na Fig. 2.4. A diferença entre as curvas para  $\mathbf{H} \parallel [110]$  e  $\mathbf{H} \parallel [001]$  indica uma alta anisotropia entre o plano  $ab$  e a direção  $c$ , ficando claro que o ordenamento magnético se dá no plano  $ab$ , compatível com a existência de um eixo fácil nesse plano. Além de observar a existência do máximo alargado acima da temperatura de ordenamento, como nas amostras em pó, os autores calcularam a razão  $T_N/T(\chi_{max})$  a fim de estimar a extensão das correlações de curto alcance. Para  $\mathbf{H} \parallel [110]$ , foi encontrado  $T_N/T(\chi_{max}) = 0.54 \pm 0.02$ , enquanto que



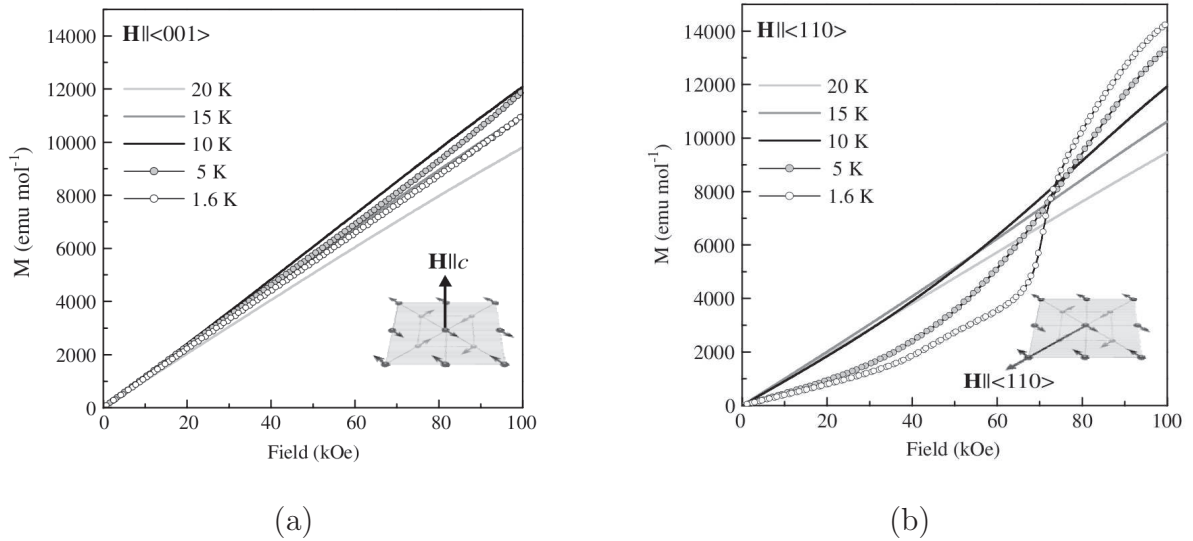
**Figura 2.4:** Susceptibilidade magnética de um monocristal de  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  sob campo aplicado de 1kOe nas direções  $[110]$  e  $[001]$ . [10] Note que a temperatura de Néel está mais abaixo do máximo de  $\chi(T)$ .

para  $\mathbf{H} \parallel [001]$ , foi obtido  $T_N/T(\chi_{max}) = 0.92 \pm 0.03$ . Isto fornece evidências de que as interações de curto alcance planares prevalecem.

As curvas  $M$  vs.  $H$  obtidas [10] para temperaturas entre 1.6 e 20 K com  $\mathbf{H} \parallel [001]$  e  $\mathbf{H} \parallel [110]$ , apresentadas nas Figs. 2.5 (a) e (b), respectivamente, também confirmam a forte anisotropia entre o plano  $ab$  e a direção  $c$ . Conforme ressaltado na Ref. [10], as curvas de magnetização obtidas com  $\mathbf{H}$  aplicado ao longo de direções perpendiculares dentro do plano  $ab$  são idênticas, dentro dos limites experimentais. Isto confirma que existe um número de momentos magnéticos perpendiculares aproximadamente iguais e é consistente com o fato de que os eixos de anisotropia de dois planos magnéticos mais próximos são ortogonais. Para campo aplicado na direção  $[001]$ ,  $M(H)$  é aproximadamente linear (Fig. 2.5 (a)) mesmo a baixa temperatura, consistente com uma magnetização de subrede perpendicular a essa direção. Por outro lado, no caso de campo na direção  $[011]$  observa-se, para  $T < T_N$ , uma transição *spin-flop* em um campo crítico  $H_{SF} = 69 \pm 1$  kOe (Fig. 2.5 (b)).

Cabe ainda mencionar que medidas de susceptibilidade magnética nos compostos  $\text{NiSb}_2\text{O}_6$  e  $\text{CoSb}_2\text{O}_6$  [3, 11, 12] também apresentam indícios de efeitos de baixa dimensionalidade e as temperaturas de Néel obtidas são de 2.5 e 13.0 K, respectivamente.





**Figura 2.5:** Variação da magnetização com campo aplicado para um monocristal de  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  orientado com  $\mathbf{H} \parallel [001]$  (a) e  $\mathbf{H} \parallel [110]$  (b). Dados obtidos em temperaturas de 1.5, 5, 10, 15 e 20 K, com o cristal sendo aquecido até no mínimo 20 K e resfriado em campo nulo entre cada medida. Os dados mostrados incluem ambos, os ciclos virgem e de retorno de cada curva. [10]

## 2.2.1 Estruturas magnéticas

Apesar de que os compostos  $A\text{Ta}_2\text{O}_6$  aqui citados ( $A = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) possuam a mesma estrutura cristalina e de vários trabalhos confirmarem seu caráter bidimensional, eles apresentam estruturas magnéticas distintas, determinadas através de experimentos de difração de nêutrons a baixa temperatura. Já na Fig. 2.5 é possível ver que o composto  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  apresenta uma estrutura *super-antiferromagnética* no plano  $ab$ , constituída por cadeias ferromagnéticas ordenadas antiferromagneticamente. A orientação dos momentos magnéticos é ao longo do eixo fácil em cada plano, enquanto a orientação das cadeias é ao longo dos eixos  $a$  ou  $b$ , alternando-se essas direções entre as duas famílias de planos magnéticos não equivalentes. O ordenamento ao longo do eixo  $c$  é alternado para cada família de planos, de forma que a estrutura magnética tridimensional pode ser descrita por dois vetores de propagação,  $(0, 1/2, 1/2)$  e  $(1/2, 0, 1/2)$ , cada um associado a uma família de planos magnéticos [2]. Esta estrutura magnética foi também observada nos compostos  $\text{CoSb}_2\text{O}_6$  [3]

e  $\text{NiSb}_2\text{O}_6$  [4].

Para  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$ , foi inicialmente proposta uma estrutura mais complexa, com momentos magnéticos dispostos de forma helicoidal, apresentando componentes não nulas fora do plano  $ab$  [3]. Entretanto, mais recentemente foi confirmada uma estrutura com momentos magnéticos alinhados com os eixos de anisotropia, mas com um ordenamento descrito pelos vetores de propagação  $(\pm 1/4, 1/4, 1/4)$  [13]. Já o composto  $\text{NiTa}_2\text{O}_6$  é melhor descrito pelos vetores  $(\pm 1/4, 1/4, 1/2)$  [4, 14], isto é, também com um ordenamento no qual os momentos magnéticos estão alinhados ao longo dos eixos de anisotropia.

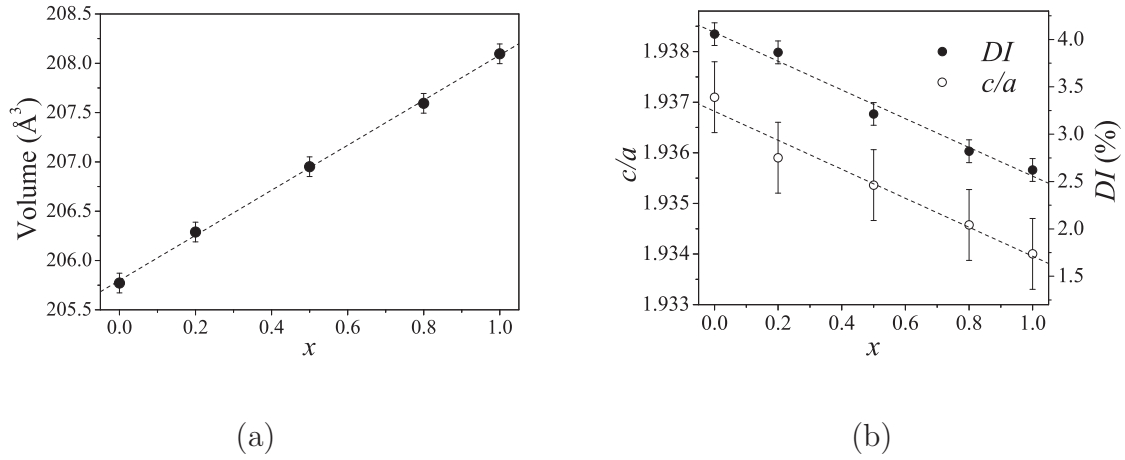
Deve-se notar que todos os ordenamentos observados podem ser classificados como antiferromagnéticos, embora difiram de uma ordem simples do tipo Néel.

## 2.3 Séries

Motivados pelas propriedades magnéticas interessantes dos compostos  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ ,  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  e  $\text{NiTa}_2\text{O}_6$ , o grupo Mössbauer do IF-UFRGS iniciou a síntetização de amostras do tipo  $AB_2\text{O}_6$  que envolvessem substituições de átomos magnéticos nos sítios  $A$ , para estudo de competições magnéticas presentes nesses tipos de compostos. Posteriormente, esse estudo passou a envolver a colaboração do Prof. Olivier Isnard do Laboratoire Néel, de Grenoble, França, e do Prof. Miguel Gusmão. No restante desta seção, vamos apresentar os principais resultados obtidos antes do início deste trabalho de doutorado.

### 2.3.1 Propriedades estruturais

A caracterização estrutural via difração de raios-X, confirmada por resultados de difração de nêutrons, mostra que todas amostras analisadas nas séries  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$  e  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$  apresentam fase única, com estrutura tetragonal classificada no grupo espacial  $P4_2/mnm$ , ou seja, cristalizam-se na estrutura trirutilo. Além disso, o sistema pode ser considerado uma solução sólida, uma vez que a variação linear do volume da célula unitária com o parâmetro de composição  $x$  (lei de Vegard) é verificada [17, 18] (ver Fig. 2.6(a)). Note a diminuição do volume da célula unitária com a adição



**Figura 2.6:** (a) Variação do volume da célula unitária com a concentração de Fe na série  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ . (b) Razão  $c/a$  entre os parâmetros de rede e índice de distorção dos octaedros de oxigênios,  $DI$ , em função de  $x$  para a mesma série. [19]

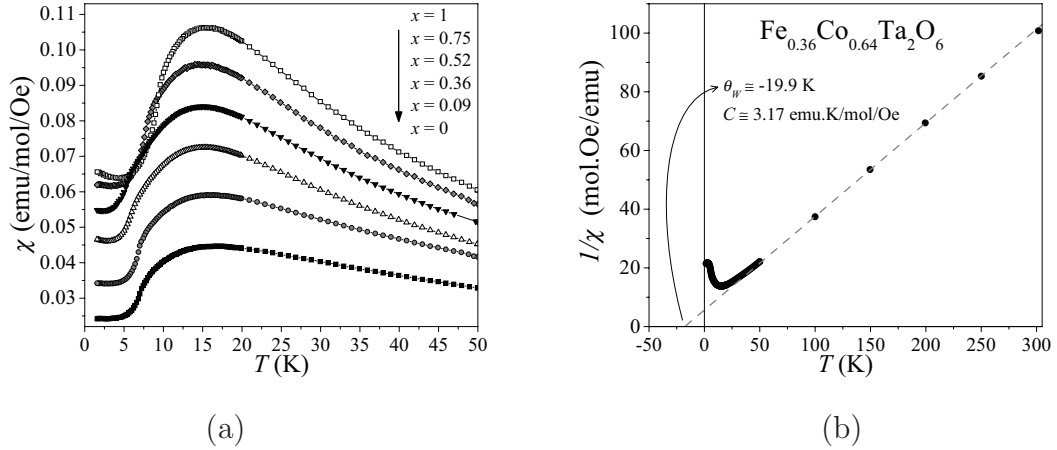
de Fe. Isto pode ser compreendido com base na substituição por um íon com raio iônico maior, como é o caso de  $\text{Fe}^{2+}$  (78 pm) comparativamente ao íon  $\text{Co}^{2+}$  (74.5 pm).

A determinação precisa das posições dos íons de oxigênio na célula permite obter o *índice de distorção* (“distortion index”)  $DI$  dos octaedros de oxigênios, definido como a diferença percentual entre os comprimentos dos eixos principais. As medidas de  $DI$  indicam uma redução do comprimento do eixo principal contido no plano  $ab$  em relação aos dois eixos perpendiculares, e seu valor mostra uma dependência com a composição. Por exemplo, para a série  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$  o  $DI$  varia linearmente de 4.0% a 2.5% quando a concentração de Fe muda de  $x = 0$  até  $x = 1$ , conforme mostra a Fig. 2.6(b).

## 2.3.2 Propriedades magnéticas

### Susceptibilidade magnética

Medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura,  $\chi(T)$ , revelam uma dependência térmica similar para toda a série, como mostra a Fig. 2.7(a). Todos os compostos estudados exibem o máximo alargado da susceptibilidade um pouco acima da temperatura de Néel, refletindo o caráter de baixa dimensionalidade. Suficientemente acima da tem-

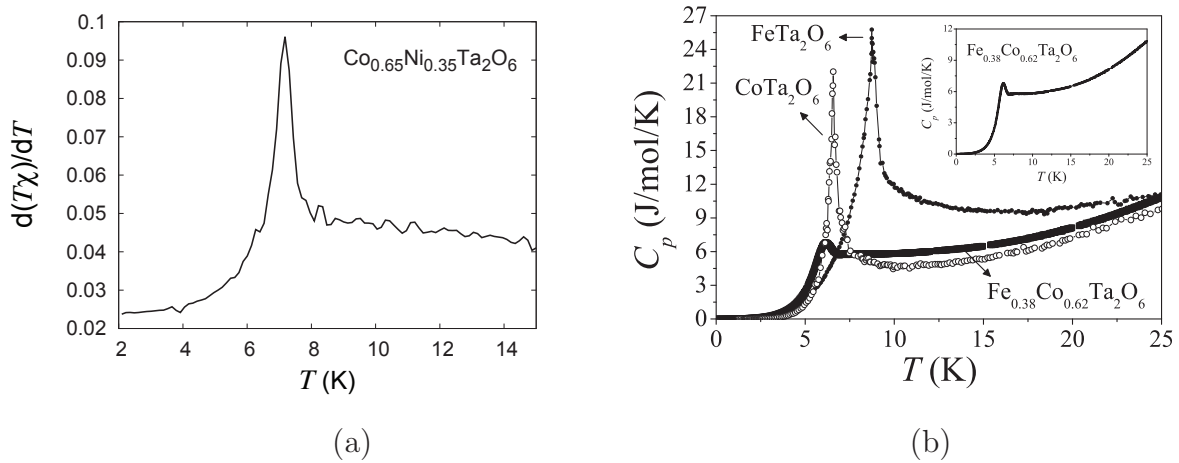


**Figura 2.7:** (a) Susceptibilidade em função da temperatura para diferentes concentrações de Fe ( $x$ ) nas amostras  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ . (b) Exemplo de comportamento Curie-Weiss da susceptibilidade paramagnética. [19]

peratura de ordenamento  $\chi(T)$  segue a lei de Curie-Weiss,  $\chi(T) = C/(T - \theta_W)$ , como ilustrado na figura Fig. 2.7(b). Usando a série de alta temperatura proposta na Ref. [23] (discutida em detalhe na seção 2.4), foi possível ajustar os dados de susceptibilidade até temperaturas muito próximas  $T_N$ , obtendo que as constantes de troca do modelo (medidas em unidades de temperatura, isto é, a menos de um fator  $k_B$ ) têm valores absolutos da ordem de 1 K, enquanto a constante de anisotropia axial é uma ordem de grandeza maior.

### Determinação da temperatura de Néel

Observando que  $T_N$  é marcada apenas por uma sutil inflexão da curva  $\chi(T)$  abaixo do máximo, a determinação dessa temperatura foi feita através da derivada numérica do produto  $T\chi(T)$  em relação a  $T$ . Essa quantidade, que pode ser relacionada ao calor específico magnético [9], apresenta um pico bastante acentuado em  $T_N$ , como exemplificado na Fig. 2.8(a). Em algumas amostras foram feitas medidas de calor específico em função da temperatura. A Fig. 2.8(b) mostra os resultados para os dois compostos “puros” e para uma composição intermediária, podendo-se observar os picos nas respectivas temperaturas de transição de fase. A concordância no valor de  $T_N$  determinado pelo calor específico e pela derivada do produto  $T\chi(T)$  é bastante boa.

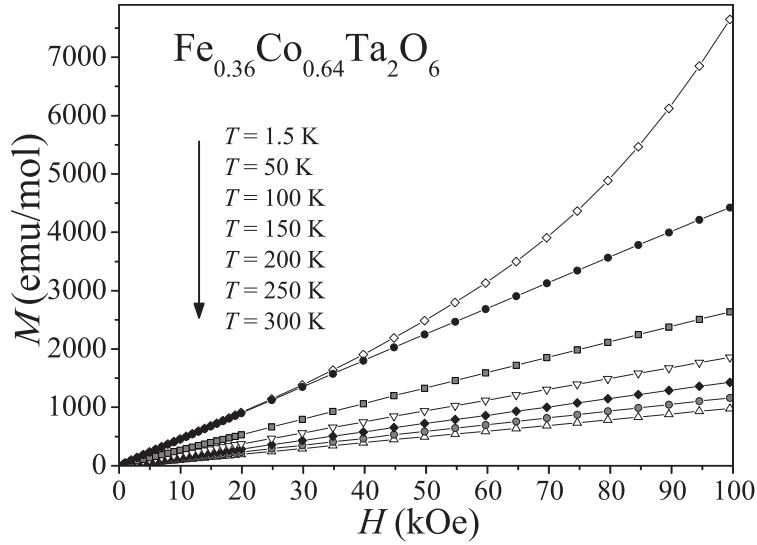


**Figura 2.8:** (a) Exemplo do comportamento da derivada  $d[T\chi(T)]/dT$  para uma amostra da série  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$  [21], mostrando um pico acentuado na temperatura de Néel. (b) Calor específico em função da temperatura para  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ ,  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$ , e uma composição intermediária,  $\text{Fe}_{0.38}\text{Co}_{0.62}\text{Ta}_2\text{O}_6$ , para a qual a curva é repetida no *inset* usando uma escala reduzida [19].

Pode-se ter uma visão mais geral da variação dos valores de  $T_N$  com a composição na série  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$  através de um diagrama de fases que será apresentado na seção 2.3.2.

### Magnetização em função do campo aplicado

Uma curva típica de magnetização em função do campo aplicado, em diversas temperaturas, para uma das amostras estudadas é apresentada na Fig. 2.9. Resultados similares são obtidos para todas as amostras. A curva de mais baixa temperatura mostra uma mudança na inclinação para  $H$  em torno de 65–70 kOe, em contraste com o comportamento linear dos gráficos de alta temperatura. Uma assinatura experimental de anisotropia magnética de eixo fácil é um súbito aumento em  $M(H)$  no campo para o qual uma transição *spin-flop* ocorre. Entretanto, a variação rápida só é observada em monocristais [10]. Aqui, como estamos tratando de amostras em pó, a transição é arredondada devido à distribuição aleatória dos eixos de anisotropia. Mas o valor de campo é compatível com o observado na Ref. [10]. Este campo relativamente alto confirma que a anisotropia é forte.

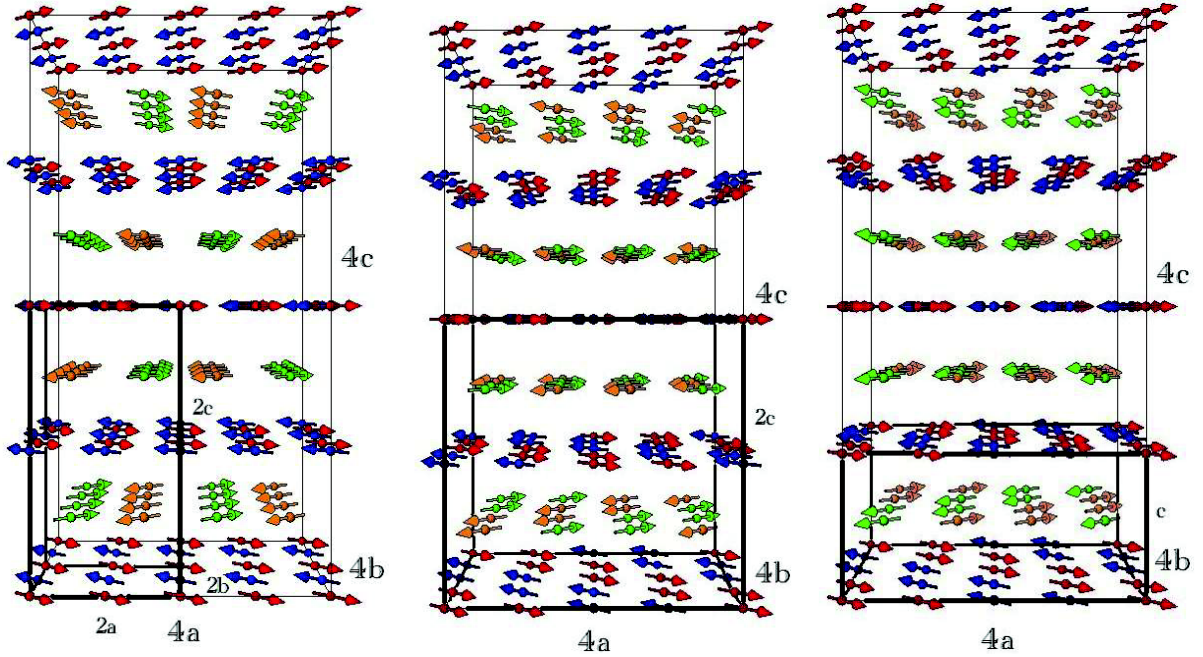


**Figura 2.9:** Comportamento típico da magnetização em função do campo aplicado para varias temperaturas. Note a mudança súbita na inclinação da curva, para qual  $T < T_N$ . [19]

## Difração de nêutrons

Através de medidas de difração de nêutrons (DN) abaixo de  $T_N$ , com refinamento dos dados pelo método de Rietveld, foram determinadas as estruturas magnéticas para diferentes composições nas três séries já estudadas,  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$  e  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$  [14, 20, 21]. Todas as estruturas obtidas são caracterizadas por pares de vetores de propagação devido à existência de dois sítios magnéticos não equivalentes na célula unitária, com eixos de anisotropia perpendiculares entre si.

Conforme comentamos na seção 2.2.1, a estrutura magnética do  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$ , que passaremos a denominar **AFC**, é descrita pelos vetores  $(\pm 1/4, 1/4, 1/4)$ , enquanto a do  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ , que denominaremos **AFF**, é caracterizada pelos vetores  $(1/2, 0, 1/2)$  e  $(0, 1/2, 1/2)$ . A primeira estrutura é estável para composições muito ricas em Co, com menos de 1% de Fe na série  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ . Já a última é estável em toda a região de composições ricas em Fe, para  $x > 0.46$ . A série apresenta, ainda, uma terceira estrutura, **AFI**, estável na região intermediária, sendo caracterizada pelos vetores de propagação  $(\pm 1/4, 1/4, 0)$ .

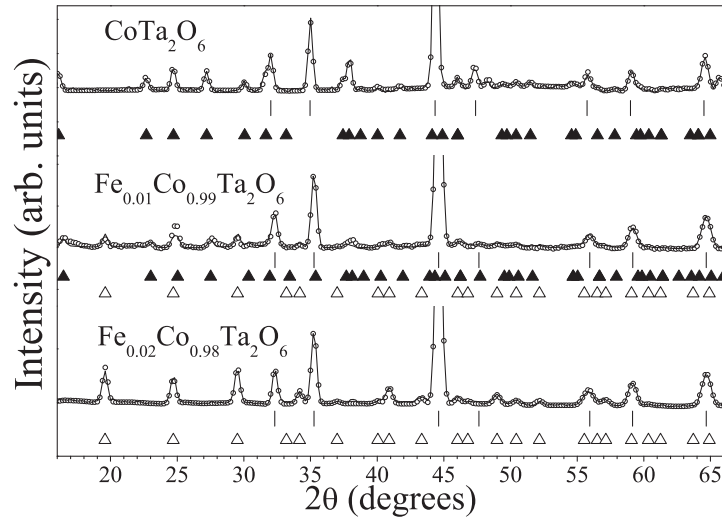


**Figura 2.10:** Estruturas de spins para as fases AFF (esquerda), AFC (centro) e AFI (direita), como determinadas a partir de dados de difração de nêutrons [21].

Para composições próximas às fronteiras entre duas regiões de estabilidade de fases distintas, o espectro de difração de nêutrons mostra claramente a coexistência dessas duas fases [20]. Isso é exemplificado na Fig. 2.11 para  $x = 0.01$ .

A série  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$  apresenta uma riqueza ainda maior, com quatro fases distintas. Para  $x$  decrescendo entre 1 e 0, tem-se [14, 21, 22]: a fase AFF, para  $x \geq 0.60$ ; a fase AFI, para  $0.26 \leq x \leq 0.60$ ; uma fase **AFI'** (descrita a seguir), para  $0.15 \leq x \leq 0.26$ ; uma fase **AFN**, caracterizada pelos vetores  $(\pm 1/4, 1/4, 1/2)$ , na região rica em Ni,  $x \leq 0.15$ . Deve-se notar a presença de duas das fases já observadas para  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$  (já seria de esperar a fase AFF na região rica em Fe) e o aparecimento de duas novas fases quando aumenta a concentração de Ni. A nova fase intermediária, AFI', é descrita pelos **mesmos** vetores de propagação da fase AFI, mas o espectro de DN mostra intensidade não nula em um valor de  $2\theta$  para o qual há supressão na fase AFI, o que pode ser atribuído a diferenças de fator de forma entre Fe e Ni.

A série  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$  também apresenta quatro fases magnéticas [14]: a fase AFN, para  $x \leq 0.20$ ; uma fase **AFN'** (descrita a seguir), para  $0.20 \leq x \leq 0.60$ ; a fase AFI, na



**Figura 2.11:** Espectro de difração de nêutrons mostrando coexistência de fases em  $x = 0.01$  para a solução sólida  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ . As reflexões correspondentes a cada uma das fases magnéticas são indicadas por triângulos de tonalidades distintas. As barras verticais localizam as reflexões do grupo espacial  $P4_2/mnm$ . [21]

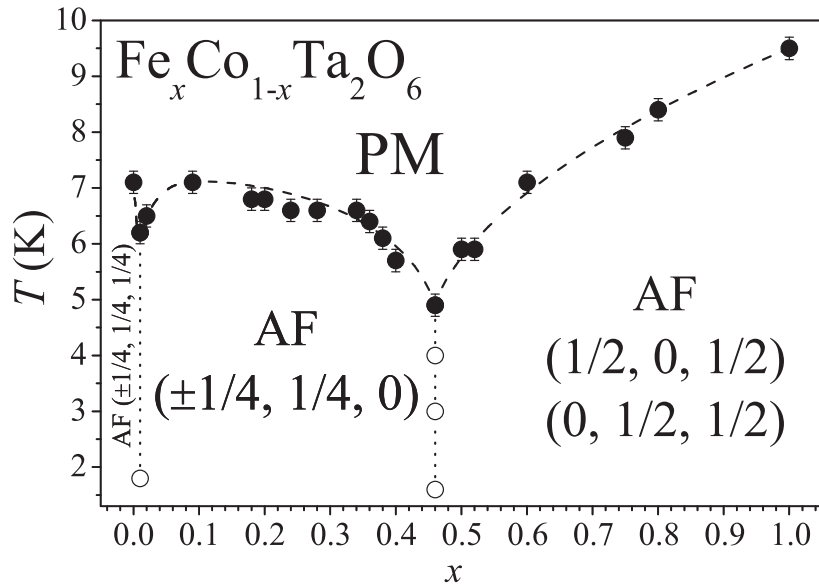
região  $0.60 \leq x \leq 0.98$ ; a fase AFC, para  $x \geq 0.98$ . De forma similar ao observado entre as fases AFI e AFI' na série  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ , a nova fase AFN' é descrita pelos mesmos vetores de propagação da fase AFN, mas observam-se alterações de intensidade relativa entre picos do espectro de DN.

Cabe observar que o conjunto de **cinco** fases magnéticas observadas apresenta apenas **dois** ordenamentos distintos no plano  $ab$ . Somente a fase AFF apresenta uma estrutura planar caracterizada pelo vetor de propagação  $(1/2, 0)$ , enquanto as demais fases apresentam ordem planar do tipo  $(1/4, 1/4)$  (além de rotações de  $90^\circ$  desses vetores, dependendo do plano específico). O restante das diferenças entre as fases está associado à periodicidade ao longo do eixo  $c$ . Voltaremos a discutir esses ordenamentos planares na seção 5.1.

## Diagramas de fases

A reunião das informações sobre temperaturas de Néel, obtidas das medidas de susceptibilidade, e sobre estruturas magnéticas a baixa temperatura, reveladas pela difração de nêutrons, permitiu a construção de diagramas de fases  $T$  vs.  $x$  [20, 21]. O diagrama cor-





**Figura 2.12:** Diagrama de fases  $T$  vs.  $x$  para a série  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ . Círculos cheios são os valores de  $T_N$  obtidos de medidas de susceptibilidade magnética e círculos vazios foram obtidos via difração de nêutron sobre as amostras que mostram coexistência de fases. As diversas fases magnéticas são identificadas por seus vetores de propagação.

respondente à série  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$  é mostrado na Fig. 2.12. É interessante notar que dois pontos **bicríticos** podem ser vistos nesse diagrama, nas concentrações de Fe ao redor das quais a coexistência de fases foi observada, isto é,  $x = 0.01$  e  $x = 0.46$ .

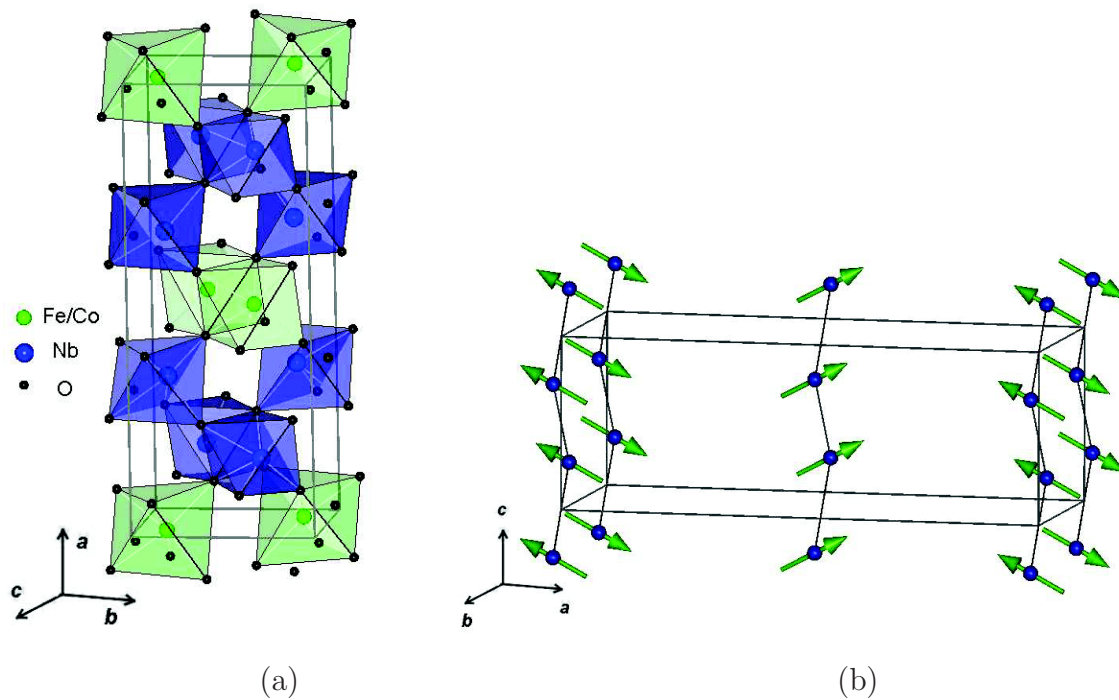
### 2.3.3 Séries com Nb no sítio não magnético

Ainda no contexto geral de investigação sistemática de compostos  $AB_2O_6$ , existem diversos trabalhos envolvendo outro elemento (que não o Ta e Sb) no sítio não magnético  $B$ . [25–29] Em particular, na tese de doutorado de Paulo Sarvezuk, [30] finalizada recentemente, investigou-se as séries  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  e  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ . É importante mencionar que para  $B = \text{Nb}$  o sistema passa a ter simetria ortorrômbica, com grupo espacial  $Pbcn$ , ou seja, cristaliza-se na estrutura columbita. Essa estrutura também apresenta um caráter de baixa dimensionalidade, mas é caracterizada pela presença de

cadeias ferromagnéticas fracamente acopladas [31–34], apresentando, portanto, comportamento quase unidimensional. Nas Figs. 2.13(a) e 2.13(b) são ilustradas, respectivamente, a estrutura cristalina e uma das estruturas magnéticas encontradas nesses compostos. As temperaturas de Néel reportadas para os compostos  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  e  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$  são 4.9, 5.7, 1.97 e 2.95 K, respectivamente. [25,26]

A estrutura columbita com grupo espacial  $Pbcn$  possui cinco sítios não equivalentes na célula unitária, como mostrado na tabela 2.1. Os parâmetros de rede encontrados por alguns autores para compostos  $\text{ANb}_2\text{O}_6$  são mostrados na tabela 2.2.

Cabe mencionar que existem trabalhos envolvendo substituições, também, no sítio não magnético. Em especial, algumas caracterizações estruturais das séries  $\text{FeNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$ ,  $\text{NiNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  e  $\text{CoNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$ , foram feitas em décadas passadas. [35–38]



**Figura 2.13:** (a) Estrutura cristalina ortorrômbica do sistema  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  [34]. (b) Representação esquemática da estrutura magnética com vetor de propagação  $(0, 1/2, 0)$ , a qual é fase ordenada dominante nos compostos  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  [34].

**Tabela 2.3:** Coordenadas cristalográficas dos átomos da estrutura columbita  $ANb_2O_6$ .

Sítio	Posição de Wickoff	$x/a$	$y/b$	$z/c$
A	4c	0	$0.16^\ddagger$	0.25
B	8d	$0.16^\ddagger$	$0.32^\ddagger$	$0.74^\ddagger$
O1	8d	$0.09^\ddagger$	$0.39^\ddagger$	$0.43^\ddagger$
O2	8d	$0.08^\ddagger$	$0.11^\ddagger$	$0.9^\ddagger$
O3	8d	$0.25^\ddagger$	$0.12^\ddagger$	$0.6^\ddagger$

$^\ddagger$  - valores típicos

**Tabela 2.4:** Parâmetros de rede para os compostos  $ANb_2O_6$ , com  $A = \text{Fe, Ni, Co}$ .

Composto	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	T (K)	Ref.
$\text{FeNb}_2\text{O}_6$	14.2367(16)	5.7322(3)	5.0433(3)	1.3	[25]
$\text{NiNb}_2\text{O}_6$	14.0140(19)	5.6825(3)	5.0244(3)	1.3	[25]
$\text{CoNb}_2\text{O}_6$	14.1337(4)	5.7019(2)	5.0382(1)	2.5	[26]

## 2.4 Modelos teóricos

O primeiro modelo que obteve um razoável sucesso na interpretação do comportamento da susceptibilidade em compostos do tipo  $AB_2O_6$  foi proposto por Muraoka *et al.* [23] e aplicado para o  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ . Trata-se de um modelo de Heisenberg bidimensional, com anisotropia de partícula única e interações de troca entre primeiros (n.n.) e segundos vizinhos (n.n.n.), sendo descrito pelo hamiltoniano

$$\begin{aligned}
\mathcal{H} = & -2J_1 \sum_{\langle ij \rangle}^{\text{n.n.}} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - 2J_2 \sum_{\langle ij \rangle}^{\text{n.n.n.}} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \\
& - D \sum_i S_{iz}^2 - \mu_B \sum_i (g_{\parallel} H_z S_{iz} + g_{\perp} H_x S_{ix}).
\end{aligned} \tag{2.1}$$

A notação é a usual para operadores de spin, que são associados aos átomos magnéticos (todos idênticos) pertencentes a um dos planos  $ab$  do composto real.  $J_1$  e  $J_2$  são as constantes de troca entre primeiros e segundos vizinhos, respectivamente. No terceiro termo do lado direito, onde  $D$  mede a intensidade da anisotropia, a direção do eixo fácil  $z$  é determinada pela orientação do eixo principal do octaedro de oxigênios em torno do íon magnético, conforme comentamos anteriormente. Note que, apesar da notação, esse eixo  $z$  não corresponde à direção  $c$ , mas está contido no plano  $ab$ . O último termo (onde aparece o magneton de Bohr,  $\mu_B$ ) leva em conta o efeito Zeeman, com fator  $g$  anisotrópico.

A partir deste modelo, usando o método de expansão em séries de altas temperaturas, Muraoka e colaboradores [23] determinaram as componentes paralela,  $\chi_{\parallel}$ , e perpendicular,  $\chi_{\perp}$ , da susceptibilidade magnética até ordem  $\beta^4$ , onde  $\beta = 1/k_B T$ . Escrevendo as séries para as duas componentes da susceptibilidade até essa ordem, tem-se

$$\chi_{\parallel} = c_{\parallel} \beta (1 + a_1 \beta + a_2 \beta^2 + a_3 \beta^3) , \quad (2.2)$$

com os coeficientes

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{1}{15} \{40J_1 (1 + \alpha) Y + D (4Y - 3)\} , \\ a_2 &= \frac{4}{3} (1 + \alpha^2) J_1^2 Y (4Y - 1) + \frac{128}{9} \alpha J_1^2 Y^2 \frac{D}{630} (4Y - 3) \{224 (1 + \alpha) J_1 Y + D (4Y - 15)\} , \\ a_3 &= P_1 + P_2 + P_3 + P_4 , \end{aligned} \quad (2.3)$$

onde se definem

$$\begin{aligned} P_1 &= \frac{16}{45} (1 + \alpha^3) J_1^3 Y (28Y^2 - 17Y + 2) + \frac{32}{27} \alpha J_1^3 Y^2 \{34Y - 9 + \alpha (40Y - 6)\} , \\ P_2 &= \frac{4}{225} (1 + \alpha^2) J_1^2 D Y (4Y - 3) (64Y - 13) + \frac{128}{45} \alpha J_1^2 D Y^2 (4Y - 3) , \\ P_3 &= \frac{128}{1575} (1 + \alpha) J_1 D^2 Y (4Y - 3) (Y - 2) , \\ P_4 &= - \frac{D^3}{9450} (4Y - 3) (8Y^2 + 54Y - 105) , \end{aligned} \quad (2.4)$$

sendo  $\alpha = J_1/J_2$ ,  $c_{\parallel} = (g_{\parallel}\mu_B)^2Y/3$  e  $Y = S(S+1)$ .

De forma semelhante,

$$\chi_{\perp} = c_{\perp}\beta (1 + b_1\beta + b_2\beta^2 + b_3\beta^3) , \quad (2.5)$$

com

$$\begin{aligned} b_1 &= \frac{1}{30} \{80(1+\alpha)J_1Y - D(4Y-3)\} , \\ b_2 &= \frac{4}{3} (1+\alpha^2) J_1^2Y (4Y-1) + \frac{128}{9}\alpha J_1^2Y^2 \\ &\quad + -\frac{D}{630} (4Y-3) \{112(1+\alpha)J_1Y + D(2Y+3)\} , \\ b_3 &= Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 \end{aligned} \quad (2.6)$$

e as definições

$$\begin{aligned} Q_1 &= \frac{16}{135} J_1^3Y \{ (1+\alpha^3) (84Y^2 - 51Y + 6) + 10\alpha Y (34Y - 9) + 20\alpha^2 Y (20Y - 3) \} , \\ Q_2 &= -\frac{2}{225} J_1^2DY (4Y-3) \{ (1+\alpha^2) (64Y + 17) + 160\alpha Y \} , \\ Q_3 &= -\frac{2}{1575} (1+\alpha) J_1D^2Y (4Y-3) (4Y+27) , \\ Q_4 &= \frac{D^3}{37800} (4Y-3) (16Y^2 + 48Y + 15) , \end{aligned} \quad (2.7)$$

sendo  $c_{\perp} = (g_{\perp}\mu_B)^2Y/3$ .

A utilização destes resultados na análise de uma amostra em pó ou policristalina merece um comentário adicional. Em geral, o campo aplicado fará algum ângulo  $\phi$  com a direção do eixo fácil de um cristalito. A susceptibilidade pode ser calculada considerando as componentes paralela e perpendicular do campo em relação ao eixo fácil, respectivamente  $H \cos \phi$  e  $H \sin \phi$ . Se as correspondentes componentes da magnetização induzida em um cristalito são  $M_{\parallel}$  e  $M_{\perp}$ , a susceptibilidade magnética desse cristalito é dada por

$$\chi_c = \frac{\mathbf{M} \cdot \mathbf{H}}{H^2} = \frac{M_{\parallel} \cos \phi + M_{\perp} \sin \phi}{H}. \quad (2.8)$$

Como  $M_{\parallel} = \chi_{\parallel}H \cos \phi$  e  $M_{\perp} = \chi_{\perp}H \sin \phi$ , temos que

$$\chi_c = \chi_{\parallel} \cos^2 \phi + \chi_{\perp} \sin^2 \phi. \quad (2.9)$$

Pode-se assumir que as direções do eixo de fácil magnetização de cada cristalito estejam distribuídas aleatoriamente em relação à direção do campo aplicado. Dessa forma, para materiais policristalinos, a susceptibilidade é dada pela média de  $\chi_c$ ,

$$\chi_p = \chi_{\parallel} \overline{\cos^2 \phi} + \chi_{\perp} \overline{\sin^2 \phi}, \quad (2.10)$$

ou seja, a susceptibilidade de um material policristalino, sem orientação preferencial, é dada por

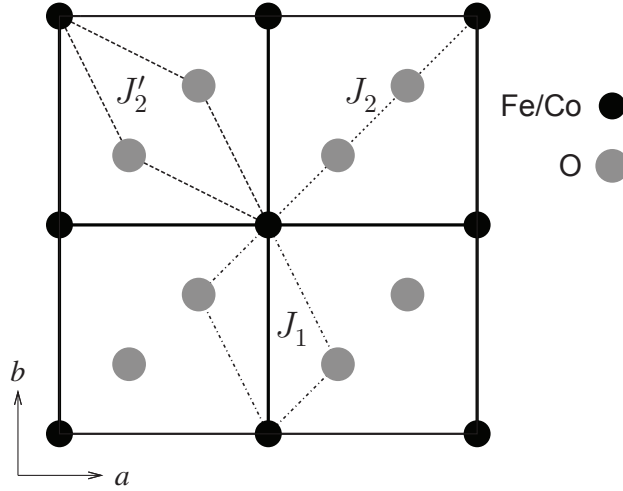
$$\chi = \frac{1}{3}\chi_{\parallel} + \frac{2}{3}\chi_{\perp}. \quad (2.11)$$

Usando as séries (2.2) e (2.5) na Eq. (2.11) para ajustar dados de susceptibilidade magnética de uma amostra em pó de  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ , Muraoka *et al.* [23] obtiveram os seguintes parâmetros microscópicos do modelo:  $J = -0.41$  K,  $\alpha = 0.78$ ,  $D = 6.8$  K,  $g_{\parallel} = 2.98$  e  $g_{\perp} = 1.13$ . No que concerne aos parâmetros calculados, os autores argumentam que para determiná-los de modo mais preciso seria necessária uma análise conjunta com outras quantidades, como o calor específico, para o qual também se podem obter os coeficientes da série de alta temperatura. Discutiremos mais adiante, detalhadamente, essa questão da precisão dos valores obtidos e a relação com o número elevado de parâmetros de ajuste determinados apenas a partir da susceptibilidade magnética.

Como o modelo considera spins idênticos, a análise de compostos com substituições tem sido feita da forma mais simples, isto é, utilizando um spin médio determinado pelas concentrações dos íons magnéticos. Considerando que as configurações de alto spin são normalmente verificadas para a simetria octaedral, utilizam-se os valores de  $S = 2, 3/2$  e  $1$ , respectivamente para  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ .

Deve-se notar que o modelo (2.12) leva em conta um único  $J_2$ . Entretanto, conforme esboçado na Fig. 2.14, os átomos de oxigênio que participam dos processos de *superexchange* apresentam duas configurações distintas, dependendo das posições relativas dos segundos vizinhos. Isso foi observado por Hague *et al.* [24] e levou a uma alteração do modelo. Essa modificação consiste em dividir o termo de interação entre segundos vizinhos em duas partes,

$$\mathcal{H}^{\text{n.n.n.}} = -2J_2 \sum_{\langle ij \rangle_{\parallel}} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - 2J'_2 \sum_{\langle ij \rangle_{\perp}} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (2.12)$$



**Figura 2.14:** Caminhos das interações de troca entre primeiros e segundos vizinhos (respectivamente,  $J_1$  e  $J_2, J_2'$ ) sobre o plano magnético  $ab$  (adaptada da Ref. [24]).

isto é, interações ao longo do eixo de anisotropia estão relacionadas a  $J_2$  enquanto que interações na direção perpendicular a esse eixo envolvem a constante de troca  $J_2'$ . Hague e colaboradores [24] estudaram as excitações magnéticas de baixa temperatura em um monocristal de  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  através de medidas de difração inelástica de nêutrons. Com base na teoria linear de ondas de spin eles deduziram uma relação de dispersão para determinar, através dos ajuste do dados experimentais, os parâmetros de troca planares e a magnitude da anisotropia. Os valores determinados para  $J_1$  e  $D$  são próximos dos obtidos anteriormente por Muraoka *et al.* [23]. Já os valores de  $J_2$  e  $J_2'$  são significativamente dependentes da orientação escolhida para o vetor de onda da onda de spin e apenas duas orientações são investigadas, o que torna o resultado inconclusivo neste aspecto.

# Capítulo 3

## Técnicas Experimentais

## Techniques Expérimentales

Ce chapitre décrit les principales méthodes expérimentales mises en jeu pour la synthèse et la caractérisation des matériaux étudiés dans cette thèse.

Les échantillons ont été élaborés par réaction à l'état solide des oxydes précurseurs qui ont été mélangés stoechiométriquement dans l'éthanol pour assurer l'homogénéisation. Nous avons réalisé les composés de la série  $\text{FeNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$ ), ainsi que ceux de la série  $\text{CoNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7$ ) et de la série  $\text{NiNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.8, 1.0$ ). Puis ils ont été pressés sous forme de pastille et recuits à température élevée pour une trentaine d'heures, soit à 1100 °C sous vide pour les échantillons de Fe, à 1300 °C sous air pour ceux de Ni et à 1100 °C sous air pour ceux de cobalt. Nous nous sommes aussi intéressés aux séries suivantes  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Sb}_2\text{O}_6$ , élaborées avec  $x$  compris entre 0 et 1 et un pas de 0.1, ainsi que la série  $A\text{Sb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  ( $A = \text{Ni}, \text{Co}$ ) synthétisée pour  $x$  compris entre 0 et 2.0 avec un pas de 0.4.

⇒ La diffraction de rayons X (XRD) et la diffraction neutronique ont été mises en œuvre pour identifier les phases présentes, confirmer la pureté des échantillons et leur homogénéité. Les équipements et les méthodes d'analyses des données seront brièvement décrites ci-dessous.



- ⇒ Les caractéristiques magnétiques sont au cœur de notre étude. Elles ont été réalisées avec diverses méthodes : magnétométrie à extraction et/ou à partir d'un SQUID entre 1.5 et 300K ce qui a permis de caractériser les échantillons dans l'état ordonné comme dans l'état paramagnétique. En complément, des mesures de chaleur spécifiques ont été menées par la méthode de relaxation.
- ⇒ Nous nous sommes largement appuyés sur la diffraction neutronique pour réaliser la détermination des structures magnétiques, leur évolution thermique et leur dépendance en fonction de la composition chimique. Les mesures ont été faites sur l'instrument D1B de l'Institut Laue Langevin (ILL) à Grenoble. Les mesures effectuées en dessous de la température de Néel ont été analysées par la technique de Rietveld pour en extraire l'amplitude et l'orientation des moments magnétiques.
- 

Apresentamos, neste capítulo, uma breve descrição dos procedimentos envolvidos na síntese e caracterização (estrutural e magnética) das amostras estudadas. São descritos os princípios básicos de cada técnica experimental e algumas características dos respectivos dispositivos. Também são comentados os métodos utilizados na análise dos dados.

### 3.1 Síntese das Amostras

Foram preparadas sete amostras (policristalinas) da série  $\text{FeNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$ ), seis amostras da série  $\text{CoNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7$ ) e sete amostras da série  $\text{NiNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.8, 1.0$ ), cobrindo as regiões de composição nas quais foi possível estabilizar a fase tetragonal. Para concentrações maiores de Nb as amostras resultaram ortorrômbicas ( $1.3 < x \leq 2.0$  para as séries  $\text{ANb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  com  $A=\text{Fe}, \text{Co}$  e  $1.7 < x \leq 2.0$  para  $\text{NiNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$ ) ou apresentaram mistura dessas duas fases estruturais. Por exemplo, três amostras preparadas na série  $\text{FeNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$ , com  $x = 0.9, 1.0$  e  $1.1$ , apresentaram coexistência das fases tetragonal e

ortorrômbica, o que está em boa concordância com estudos anteriores sobre o limite de solubilidade tetragonal nessa família [37].

As amostras da série  $\text{FeNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  foram preparadas a partir de misturas estequiométricas de Fe metálico,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Estes pós, imersos em etanol, foram misturados e moídos em almofariz de ágata até atingirem homogeneidade. Pastilhas, em forma cilíndrica (raio  $\approx 0.5$  cm), obtidas por compactação com aplicação de 40 GPa, foram submetidas a um tratamento térmico em vácuo secundário (pressão de aproximadamente  $10^{-5}$  Torr em um tubo de quartzo) a uma temperatura de  $1100^\circ\text{C}$ , durante um intervalo de tempo de 24 h, finalizando com um resfriamento de  $50^\circ\text{C}/\text{h}$ .

Já as amostras da família  $\text{CoNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  foram preparadas a partir de misturas estequiométricas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Após a moagem e o empastilhamento, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico a uma temperatura de  $1100^\circ\text{C}$  tal como para  $\text{FeNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$ , porém ao ar. As amostras da família  $\text{NiNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  foram preparadas a partir de misturas estequiométricas de NiO,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . O procedimento envolvido na preparação é análogo ao do sistema  $\text{CoNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$ , exceto pelo fato de que a temperatura de tratamento é  $1300^\circ\text{C}$  nesse caso.

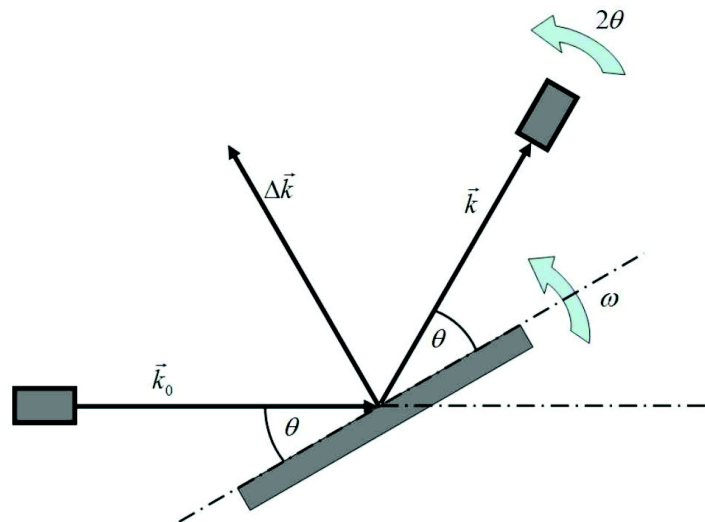
Como um comentário geral acerca dos procedimentos de preparação de amostras nesses sistemas, vale destacar, como já mencionamos, a tendência a formar amostras com coexistência das fases tetragonal e ortorrômbica para uma ampla faixa de concentrações de Nb. Na tentativa de obter uma fase única, no caso, a fase tetragonal, um método que se mostrou eficaz foi o resfriamento abrupto a partir da temperatura de tratamento térmico. Isso foi feito, por exemplo, mergulhando a amostra em nitrogênio líquido ou, na maioria dos casos, pela exposição direta ao ar. Além disso, é importante ressaltar, também, que todos os precursores utilizados na síntese das amostras são da Sigma-Aldrich e apresentam pureza entre 99,99 e 99,999 %.

Com o objetivo de investigar sistemas com Sb no sítio não magnético, foram preparadas, também, amostras em pó das séries  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Sb}_2\text{O}_6$ , com  $x$  indo de 0 até 1 em passos de 0.1, e  $\text{ASb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  ( $A = \text{Ni}, \text{Co}$ ), com  $x$  indo de 0 até 2.0 em passos de 0.4. Esta séries foram preparadas a partir de misturas estequiométricas, adequadas a cada sistema, de

NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O procedimento envolvido na preparação é análogo ao dos sistemas ANb<sub>x</sub>Ta<sub>2-x</sub>O<sub>6</sub> (A = Fe, Co, Ni), exceto pelo tratamento térmico. Essas amostras foram submetidas a um tratamento térmico de 1300°C durante um intervalo de tempo de 60 h, finalizando com um resfriamento abrupto em ar. Cabe salientar que em geral a temperatura de tratamento térmico de todos os sistemas foi atingida a uma taxa média de 200°C/h.

## 3.2 Difração de raios-X

A caracterização estrutural, de todas as amostras sintetizadas, foi feita através da técnica de difração de raios-X. As medidas de difração de raios-X nesses compostos foram realizadas num difratômetro Siemens D5000 R (modo de reflexão), instalado no Laboratório Néel do CNRS, Grenoble, França. Este difratômetro está configurado em uma geometria Bragg-Bretano  $\theta - 2\theta$  (cobertura angular máxima de 150,00° em  $2\theta$  e passo mínimo de 0.01°) e utiliza radiação do cobalto com  $\lambda(K_{\alpha 1})=1.78897 \text{ \AA}$  e  $\lambda(K_{\alpha 2})=1.79285 \text{ \AA}$ . Uma representação esquemática do difratômetro de raios-X mostrando a configuração de medida (geometria Bragg-Bretano) é apresentada na Fig. 3.1. Nessa geometria o feixe de radiação



**Figura 3.1:** Representação esquemática do difratômetro de raios-X mostrando a configuração de medida (geometria Bragg-Bretano).

monocromático incide na amostra em forma de pó, que é rotacionada de um ângulo  $\theta$  em relação ao feixe incidente, enquanto os dados são coletados pelo detector, que se move de  $2\theta$  para manter a condição de reflexão.

O princípio básico da técnica de difração de raios-X é a condição de interferência dada pela Lei de Bragg,

$$2d_{hkl}\sin(\theta_{hkl}) = n\lambda \quad (n \text{ inteiro}), \quad (3.1)$$

que permite determinar a distância  $d_{hkl}$  entre os planos atômicos com índices de Miller  $hkl$ , que contribuem para uma interferência construtiva a um ângulo de espalhamento  $2\theta_{hkl}$ , sendo conhecido o comprimento de onda. Por sua vez, a determinação das distâncias e orientações de todas as famílias de planos que contribuem para interferência construtiva permite, em princípio, acessar todos os pontos da rede e portanto, determinar os parâmetros de rede e também o grupo espacial (simetria cristalina).

Assim, as posições das reflexões de Bragg dependem unicamente de parâmetros estruturais. Por outro lado, a largura não nula de um pico difratado bem como sua intensidade dependem tanto das características da amostra (distribuição dos elétrons no interior do átomo, distribuição dos átomos na célula elementar, forma da amostra, se é mono ou policristalina, etc.) quanto das características do dispositivo experimental (feixe incidente mono ou policromático, características do detector, etc.).

De uma forma simplificada, a intensidade de um pico de Bragg pode ser descrita por uma expressão da forma

$$I_{hkl} = s\{mLpA\}_{hkl}|F_{hkl}|^2, \quad (3.2)$$

onde

- $s$  é um fator de escala, que depende da intensidade do feixe incidente, comprimento de onda, distância da amostra ao detector, parâmetros ligados à geometria do dispositivo experimental, etc.;
- $m$  é fator de multiplicidade, que depende essencialmente da simetria do cristal e é introduzido devido à superposição de reflexões provenientes de diferentes famílias de planos  $hkl$  correspondentes a um mesmo espaçamento  $d$ ;

- $Lp$  é referente aos fatores de Lorentz e de polarização. O fator de Lorentz serve para corrigir a variação da intensidade difratada em função de  $2\theta$  gerada pelo fato de que o feixe incidente não é perfeitamente monocromático, nem completamente focalizado devido à sua divergência. A polarização faz a correção do decréscimo da amplitude do feixe difratado em função da polarização da componente normal ao ângulo de incidência na amostra;
- $A$  é o fator de absorção, que depende do coeficiente de absorção linear do material bem como do ângulo de Bragg;
- $F_{hkl}$  é o fator de estrutura, que pode ser representado pela expressão

$$F_{hkl} = \sum_j f_j(\mathbf{q}_{hkl}) e^{-W_j} e^{i\mathbf{q}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_j}, \quad (3.3)$$

onde  $W_j$  é o fator de temperatura de Debye-Waller,  $\mathbf{r}_j$  é o vetor posição do átomo (espalhador)  $j$  na célula elementar e  $f_j(\mathbf{q}_{hkl})$  é o fator de forma atômico (transformada de Fourier da densidade eletrônica).

Cabe salientar que outros fatores podem influenciar na intensidade, largura e forma de um pico difratado, como, por exemplo, orientação preferencial de grãos em amostras policristalinas.

### 3.3 Medidas Magnéticas

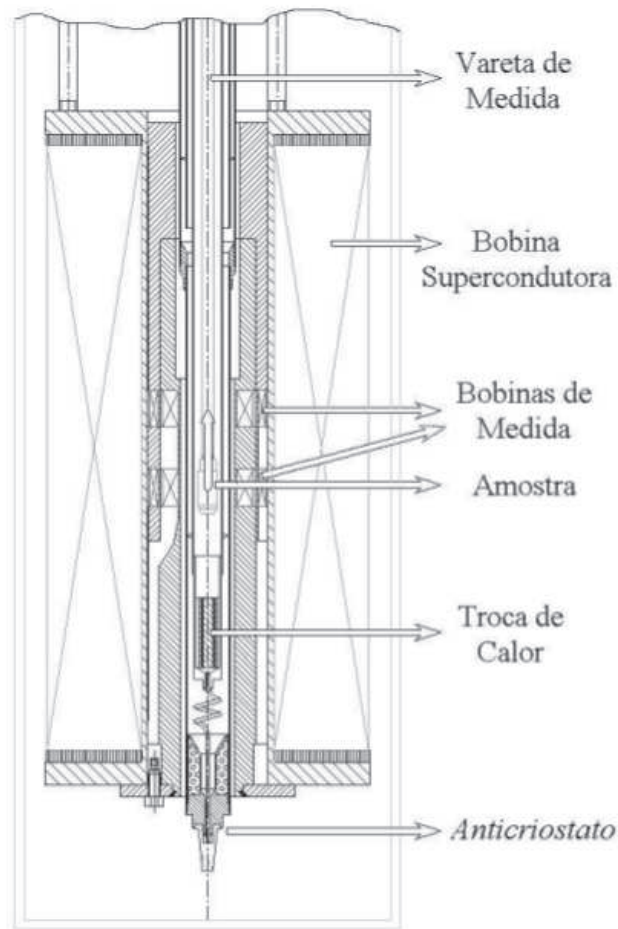
As medidas magnéticas foram realizadas em dois magnetômetros distintos, conforme será descrito a seguir, que utilizando um campo magnético independente do tempo determinam o valor de equilíbrio do momento magnético resultante da amostra, associado à magnetização global. De forma geral, foram feitas medidas para vários campos aplicados, a temperatura fixa, determinando-se curvas  $M(H)$ , ou com campo aplicado mantido constante foram realizadas medidas para várias temperaturas, obtendo-se curvas  $M(T)$ . No que segue, vamos descrever brevemente os princípios básicos de funcionamento e as características destes magnetômetros.

### 3.3.1 Magnetômetro de Extração BS2

Um dos equipamentos utilizados para determinar a magnetização e a susceptibilidade das amostras foi o magnetômetro BS2 construído no Instituto Néel por P. Lethuillier. O BS2 utiliza o método de extração para medir o momento magnético total das amostras. Um esquema do magnetômetro é mostrado na Fig. 3.2. Basicamente, no método de extração a amostra magnetizada (em geral, por um campo magnético aplicado  $\mu_0\vec{H}$ ) é removida unidirecionalmente ao longo do eixo de uma ou mais bobinas detectoras. O movimento da amostra magnetizada induz uma força eletromotriz na bobina. A integral temporal da força eletromotriz em uma bobina  $\int V(t)dt$  é igual ao fluxo magnético total que a atravessa:  $\phi = \int \vec{B} \cdot d\vec{S}$ , onde  $\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M})$  é a indução magnética. Portanto, para um dado valor de  $\mu_0H$ , medindo-se  $\phi$ , obtém-se  $M$ .

No BS2, especificamente, conforme pode-se ver na Fig. 3.2, uma outra bobina detectora é colocada em série e “oposição” com a bobina principal, de modo que a amostra é extraída do centro de uma das bobinas detectoras em direção ao centro da outra. Esta configuração é bastante usual e tem por objetivo eliminar as contribuições à  $\phi$  causadas por flutuações do campo aplicado ou que não sejam oriundas da amostra. O campo magnético é produzido por uma bobina externa supercondutora com fios de Nb-Ti, que é alinhada no mesmo eixo das bobinas de medida, e também aparece ilustrada na figura. Essa bobina permite obter uma indução magnética de aproximadamente 11 T.

As medidas foram feitas em amostras em pó colocado dentro de um porta-amostra cilíndrico de plástico com diâmetro interno de aproximadamente 5 mm e profundidade média de 1 cm, preso à extremidade de uma vara que é movida por um braço mecânico com um movimento cíclico uniforme. É importante notar que a amostra é posicionada em um anticriostato interno a um criostato de He e ligado a ele através de um capilar, o qual permite o fluxo de He líquido. O gás obtido passa por entre sondas de cobre que ficam com a sua temperatura regulada por um termômetro e um pequeno aquecedor. A amostra passa a ter a temperatura da sonda que a envolve. Esse procedimento juntamente com o bombeamento do anticriostato permite efetuar medidas entre 1.8 e 300 K. A sensibilidade desse aparelho está na faixa de  $10^{-7}$  Am<sup>2</sup>, ou seja, é da ordem de  $10^{-4}$  emu, sendo usado

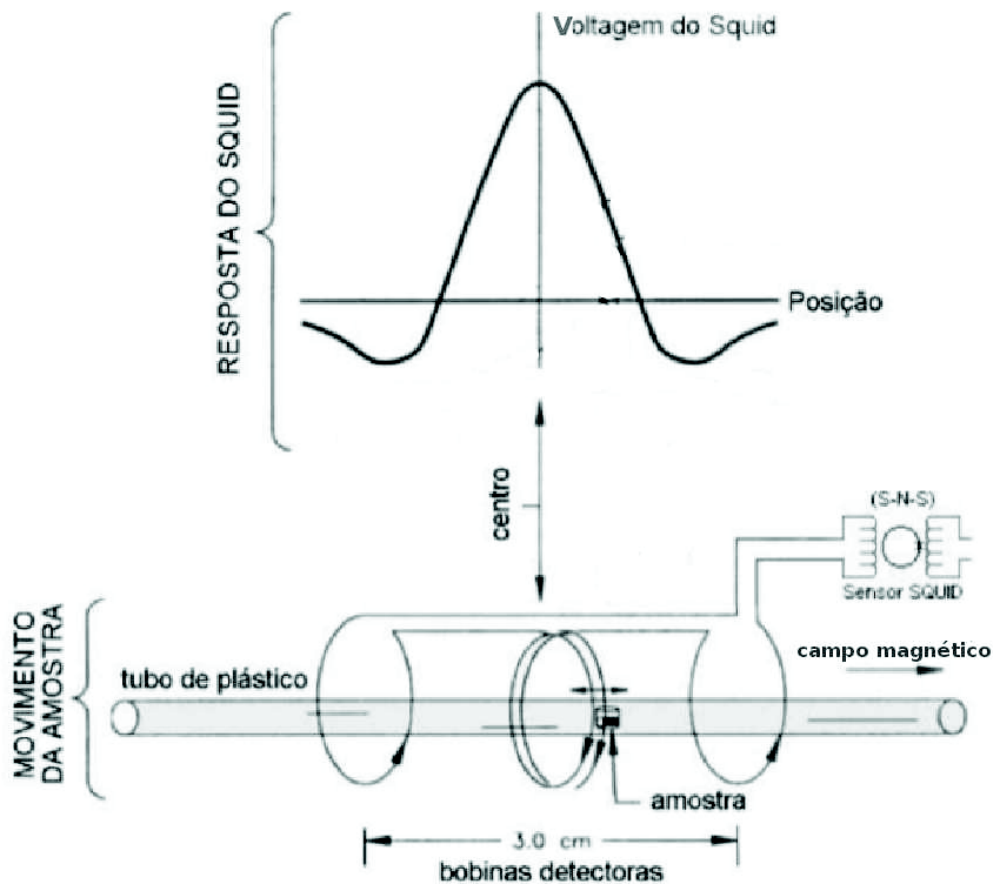


**Figura 3.2:** Esquema do magnetômetro de extração BS2. [19]

principalmente com amostras que possuem forte magnetização.

### 3.3.2 Magnetômetro SQUID

O outro tipo de equipamento utilizado para se determinar a magnetização e susceptibilidade das amostras foi um magnetômetro SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) instalado no Instituto Néel. Trata-se de um aparelho comercial da Quantum Design, modelo MPMS-XL (*Magnetic Properties Measurements System*). Este equipamento apresenta características similares as do BS2 no que refere-se aos dispositivos empregados no controle de temperatura (criostato, anticriostato e capilar) e geração do campo externo (bobina supercondutora). É possível efetuar medidas em uma faixa de temperaturas en-



**Figura 3.3:** Esquema do sistema de detecção do magnetômetro SQUID (modo RSO). Observe a curva típica de tensão *vs.* posição da amostra. Adaptado da ref. [30].

tre 1.8 e 400 K com campo aplicado máximo de 5 T. Por outro lado, a medida do fluxo magnético é diferente. O elemento chave na detecção do fluxo é um SQUID RF cuja sensibilidade é da ordem  $10^{-12} \text{ Am}^2$  ( $10^{-9} \text{ emu}$ ).

O SQUID é um dispositivo que consiste em um anel supercondutor interrompido por uma (SQUID RF) ou duas (SQUID DC) junções Josephson. Seu princípio de funcionamento é baseado no efeito Josephson e na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado. [39] Funcionalmente podemos descrevê-lo como um conversor de variação de fluxo magnético em variação de tensão. Em um sistema completamente calibrado, essa medida da variação de tensão permite obter o momento magnético total da



amostra com alta precisão.

O movimento da amostra no interior das bobinas de detecção pode ser feito seguindo dois protocolos diferentes. No protocolo DC, a amostra faz um movimento de extração simples do centro da bobina inferior em direção ao centro da bobina superior, como no BS2. No protocolo RSO (*Reciprocating Sample Option*), a amostra oscila, com frequência e amplitude definidas, entre as bobinas de detecção em torno da posição central, onde a tensão medida é máxima. Um esquema do sistema de detecção do magnetômetro juntamente com uma curva típica de resposta do SQUID à mudança de posição da amostra (modo RSO) é mostrado na Fig. 3.2.

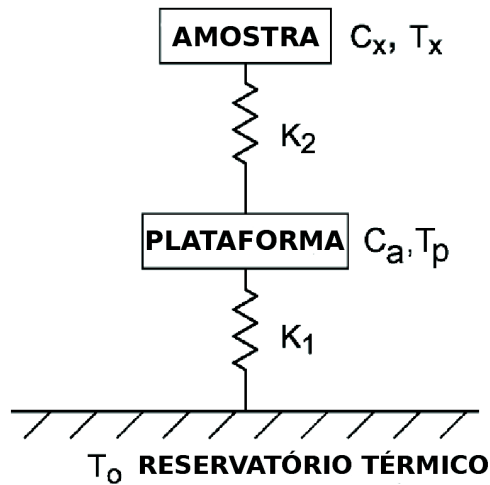
Segundo o procedimento padrão, as amostras são colocados em um canudo feito de plástico, que não produz sinal magnético. É importante que essas amostras sejam fixadas adequadamente de modo a não vibrarem internamente durante as medidas. Assim, as amostras são enroladas por uma fita de PVC (ou teflon) antes de serem colocadas no canudo e para garantir a fixação, muitas vezes, usa-se graxa de vácuo. No interior do canudo esse “pacote” fica numa posição pré-estabelecida, de modo que a amostra fique numa região homogênea de campo magnético.

### 3.4 Medidas de Calor Específico

O equipamento utilizado para determinar a dependência térmica do calor específico das amostras, e conseqüentemente a temperatura de ordenamento das mesmas, foi um PPMS (*Physical Property Measurements System*), instalado no Instituto Néel. O PPMS também é um aparelho comercial da Quantum Design e possibilita medidas em uma faixa de temperaturas entre 0.4 e 400 K. Precisamente, esse aparelho mede a capacidade térmica da amostra à pressão constante ( $p \approx 10^{-6}$  Torr), ou seja,

$$C_p(T) = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p. \quad (3.4)$$

O PPMS mede a capacidade térmica via análise do tempo de relaxação da temperatura da amostra com relação a um certo reservatório de calor. Um esquema simplificado do sistema de medidas é ilustrado na Fig. 3.4. A amostra de capacidade térmica  $C_x$ , não



**Figura 3.4:** Diagrama esquemático do dispositivo experimental para medidas de calor específico por relaxação térmica.  $K_1$  e  $K_2$  são, respectivamente, a condutância térmica entre a amostra e a plataforma e entre o reservatório térmico e a plataforma. Adaptado da ref. [40]

conhecida, é fixada sobre uma plataforma (disco de safira) com uma graxa de contato térmico (Apiezon). A condutância térmica resultante é denominada  $K_2$ . A plataforma de capacidade calorífica  $C_a$ <sup>1</sup> está ligada a um termômetro e um “aquecedor” (resistor) por meio de fios. Estes fios também têm a função de criar uma conexão térmica, de condutância  $K_1$ , entre a plataforma e o reservatório térmico.

Supomos o sistema inicialmente a uma temperatura uniforme. Através do “aquecedor” dissipamos uma potência  $P$ , constante e conhecida, durante um intervalo de tempo finito na plataforma (pulso de calor). Parte dessa potência é conduzida, pelo vínculo térmico, para o reservatório térmico e a outra parte é absorvida pela plataforma. Assim, usando a equação de resfriamento de Newton ( $P = K\Delta T$ ) e a derivada temporal da eq. (3.4), que é

<sup>1</sup>Precisamente,  $C_a$  é a capacidade calorífica do conjunto: plataforma, sensor de temperatura, “aquecedor” e graxa térmica

a definição de capacidade térmica, temos que

$$\begin{aligned} P &= C_a \frac{dT_p}{dt} + K_2(T_p - T_x) + K_1(T_p - T_0), \\ 0 &= C_x \frac{dT_x}{dt} + K_2(T_x - T_p), \end{aligned} \quad (3.5)$$

que são, respectivamente, o resultado do balanço das energias da plataforma e da amostra.  $T_x$ ,  $T_p$ , e  $T_0$  são as temperaturas da amostra, da plataforma e do reservatório térmico (criostato), respectivamente. No caso onde o acoplamento térmico entre a amostra e a plataforma é forte ( $K_2 \gg K_1$ ), pode-se considerar que  $T_p \simeq T_x$ , e o balanço de energias torna-se

$$P = (C_a + C_x) \frac{dT_p}{dt} + K_1(T_p - T_0). \quad (3.6)$$

Com a aplicação do pulso de calor  $P$ , após um tempo suficientemente longo, o sistema plataforma-amostra atinge uma temperatura máxima  $T_0 + \Delta T_{max}$  com  $\Delta T_{max} = P/K_1$ , pois toda a potência dissipada no “aquecedor” passa a ser conduzida para o reservatório térmico. Dessa forma, conhecendo-se  $P$  e medindo-se  $\Delta T_{max}$  determinamos  $K_1$ . Uma vez “desligado” o pulso de calor ( $t = 0$ , por escolha), o sistema plataforma-amostra busca termalizar-se na temperatura  $T_0$ , segundo a expressão

$$T_p(t) = T_0 + \Delta T_{max} \exp^{-t/\tau}, \quad (3.7)$$

que é a solução da eq. 3.6 para  $P = 0$  onde  $\tau = (C_a + C_x)/K_1$ .

Com o ajuste dos dados experimentais,  $\Delta T$  vs.  $t$ , à expressão (3.7) determinamos  $\tau$ , ou seja, por medidas de relaxação temos acesso à  $C_x$ . A capacidade térmica  $C_a$  pode ser obtida por medidas realizadas sem a amostra. Nós temos, então, por medidas de relaxação, acesso à  $\tau$  e dele à capacidade calorífica  $C_x$  da amostra. Conhecendo-se a massa da amostra a determinação do calor específico em unidades apropriadas é direta. No que segue, utilizaremos, por simplicidade, o simbolo  $C_p$  para nos referirmos, diretamente, ao calor específico. É importante mencionar que frequentemente o acoplamento térmico entre a amostra e a plataforma não é suficiente para se considerar  $K_2 \gg K_1$  o que torna o tratamento mais complexo.

### 3.5 Difração de nêutrons

O princípio básico da difração (elástica) de nêutrons continua sendo a Lei de Bragg, como no caso de raios-X, porém, surgem algumas diferenças significativas. São utilizados nêutrons térmicos ( $E \sim 5\text{-}100$  meV), cujo comprimento de onda fica na faixa de  $1\text{-}4$  Å, sendo, portanto, da ordem de grandeza das distâncias interatômicas típicas. No caso de um sistema não magnético ou na fase paramagnética, o espalhamento de nêutrons é equivalente ao de raios-X e determina a estrutura cristalina através do espalhamento pelos núcleos atômicos (nêutrons não possuem carga elétrica e, portanto, interagem diretamente com os núcleos). Por outro lado, quando o sistema apresenta ordem magnética, além da contribuição nuclear, há uma contribuição devida à interação magnética do nêutron com os spins atômicos. Nêutrons possuem spin  $S = 1/2$ , como os elétrons, mas a diferença de massa faz com que seu momento magnético seja cerca de  $1.042 \times 10^{-3} \mu_B$ . Como a periodicidade do ordenamento dos momentos magnéticos no sólido não é necessariamente a mesma da rede, a comparação entre os espectros de difração a temperaturas altas (só nuclear) e baixas (nuclear e magnético) permite caracterizar a ordem magnética.

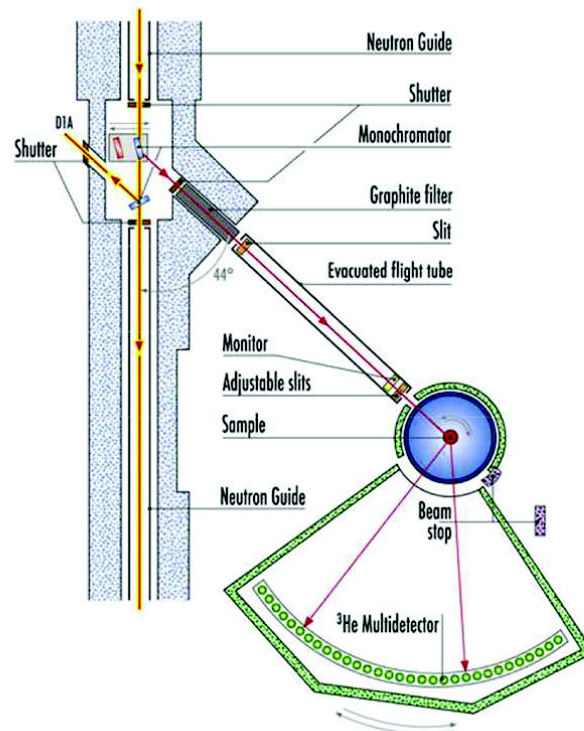
A expressão para a intensidade de um pico de difração de nêutrons deve ser similar à Eq. 3.2 (para raios-X). Porém, o fator de estrutura deve conter as contribuições nuclear e magnética. Os fatores de estrutura nuclear e magnético são, respectivamente,

$$\begin{aligned} F_N &= \sum_j b_j e^{-W_j} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j}, \\ F_M &= \sum_j \frac{r_0\gamma}{2} f_j(\mathbf{q}) (\mathbf{M}_j^\perp \cdot \mathbf{S}) e^{-W_j} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j}, \end{aligned} \quad (3.8)$$

onde  $\mathbf{q}$  é o vetor de onda transferido e  $\mathbf{r}_j$  é a posição do centro espalhador (átomo ou íon)  $j$ . Na expressão para  $F_N$ ,  $b_j$  é o comprimento de espalhamento do núcleo  $j$  (característica do isótopo considerado e independente de  $\mathbf{q}$ ) e  $W_j$  é o fator térmico de Debye-Waller. Já na expressão de  $F_M$ ,  $f_j(\mathbf{q})$  é o fator de forma magnético do átomo (ou íon) considerado,  $\mathbf{M}_j^\perp$  é a componente do momento magnético eletrônico do átomo perpendicular a  $\mathbf{q}$ ,  $r_0 = e^2/m_e c^2$  é o “raio clássico” do elétron e  $\gamma$  vale 1.913, que é o valor do momento magnético do nêutron em magnetons nucleares e  $\mathbf{S}$  representa o spin do nêutron. É importante mencionar que as amplitudes de espalhamento nuclear,  $b$  (independente de  $\mathbf{q}$ ) e magnética,  $\frac{r_0\gamma}{2} f(\mathbf{q}) \mathbf{M}^\perp \cdot \mathbf{S}$ ,

possuem a mesma ordem de grandeza ( $10^{-12}$  cm). Além disso, a diferença entre o fator de forma magnético  $f(\mathbf{q})$  e aquele observado em difração de raios-X, é que para este a transformada de Fourier refere-se apenas a densidade de elétrons não “emparelhados”. Assim, nêutrons permitem determinar não somente as periodicidades nuclear e magnética, mas também a orientação dos momentos magnéticos através da dependência de  $\mathbf{M}^\perp$ .

Amostras específicas, isto é, em concentrações previamente escolhidas, de todas as séries sintetizadas neste trabalho [ver sec. 3.1], tiveram suas características cristalográficas e magnéticas investigadas através da técnica de difração de nêutrons. As medidas foram realizadas no difratômetro **D1B** do Institut Laue Langevin (ILL), de Grenoble, França, em projeto do Institut Néel (CNRS). Uma representação esquemática do difratômetro de nêutrons **D1B** do ILL é mostrada na Fig. 3.5. O **D1B** é um difratômetro de dois eixos (monocromador-amostra) com alto fluxo ( $\sim 6.5 \times 10^6$  n/cm<sup>2</sup> /s) e específico para amostras



**Figura 3.5:** Representação esquemática do difratômetro de dois eixos (monocromador-amostra) **D1B** do ILL. [41]

em pó. O comprimento de onda utilizado foi 2.52 Å. A detecção foi feita por um multi-detector semicircular, cobrindo uma faixa angular de 80° com passo de 0,2° em  $2\theta$ . Em geral, foram realizadas pelo menos duas medidas por amostra, uma abaixo de  $T_N$  e outra acima.

Todos os dados obtidos, tanto os espectros de difração de raios-X bem como os de nêutrons, foram refinados através do método Rietveld, usando o programa FULLPROF [42].

# Capítulo 4

## Resultados Experimentais

### Résultats Expérimentaux

Ce chapitre est consacré à la partie la plus expérimentale de ce travail. Nous présentons ici les résultats des études des propriétés structurales et magnétiques des séries de composés synthétisés dans cette thèse. Nous apporterons une attention particulière à la série  $\text{FeNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  ce qui permettra d'illustrer la procédure suivie dans la caractérisation des propriétés structurales et magnétiques des composés étudiés. Pour les autres séries étudiées, nous ne ferons pas une présentation exhaustive des résultats obtenus mais nous sélectionnerons certains résultats afin de pouvoir faire des comparaisons et d'illustrer les particularités de chaque famille de matériaux.

Le paragraphe 4.1 est consacré à une présentation de l'évolution de la structure cristalline en fonction de la teneur en niobium de la série  $\text{FeNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  à la lumière de la diffraction sur poudre. Il ressort que la limite de solubilité dans la structure trirutile quadratique est inférieure à  $x = 0.9$ . Jusqu'à cette limite on observe un comportement de solution solide. Par ailleurs, le remplacement du tantale par un atome de niobium conduit à une réduction significative du paramètre  $c$  de la structure trirutile selon une loi linéaire en  $x$ . Si dans l'état paramagnétique tous les composés de la série suivent un comportement similaire de type Curie-Weiss, nous montrons que leur température d'ordre est particulièrement sensible à la substitution de Nb au Ta. Ainsi pour  $x$  inférieur ou égal à 0.8, les composés  $\text{FeNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  présentent

une susceptibilité magnétique typique d'un comportement de basse dimensionnalité avec une température de Néel qui diminue de 9.5 à moins de 8 K pour  $x = 0$  et 0.7, respectivement. Ce sont les résultats de mesures d'aimantation et de diffraction neutronique qui sont ensuite discutés démontrant un comportement similaire à celui de  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  tant que les composés restent dans la symétrie quadratique. Ainsi les mesures magnétiques isothermes montrent l'existence d'une anisotropie magnétique forte dans ces systèmes. Les diffractogrammes neutroniques sont caractérisés par la présence de deux vecteurs de propagations à basse température :  $(1/2, 0, 1/2)$  et  $(0, 1/2, 1/2)$ . Pour les fortes concentrations en niobium  $1.3 < x \leq 2.0$ , la structure retenue n'est plus quadratique type trirutile mais de type colombite de groupe d'espace orthorhombique  $Pbnc$ .

Nous décrivons alors au paragraphe 4.2 les principaux résultats concernant les deux séries  $\text{CoNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  et  $\text{NiNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  dont les limites de solubilité dans la structure quadratique sont respectivement  $x < 0.9$  et  $x < 1.2$ . Cette substitution s'accompagne d'une réduction du paramètre  $a$  et d'une augmentation le long de l'axe  $c$  selon une loi de Vegard. La température de Néel de ces séries de composés s'avère être notablement moins sensible à la teneur en niobium que pour la série au Fe. Signalons que les composés au nickel s'ordonnent à plus haute température typiquement 10 K contre seulement 6 K pour ceux au cobalt. Comme pour les composés au fer, nous relierons la réduction de la température de Néel à la modification de l'espace interplan magnétique.

Ce sont les séries  $\text{NiSb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  et  $\text{CoSb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  qui font l'objet du paragraphe 4.3. Dans ce cas le domaine de solubilité est nettement plus étendu puisque la structure trirutile ( $P4_2/mnm$ ) peut-être conservée jusqu'à remplacement complet du Ta par le Sb. Tandis que le paramètre  $a$  diminue avec  $x$ , le paramètre  $c$  varie, lui, à l'inverse. Signalons que si les modifications de la maille cristalline sont semblables pour les deux séries,  $\text{NiSb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  et  $\text{CoSb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$ , la température de mise en ordre magnétique varie de manière différente. Ainsi, dans le système  $\text{CoSb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$ , l'addition de Sb conduit à une élévation de  $T_N$ , à l'inverse, dans le système  $\text{NiSb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$ , on assiste à une réduction de  $T_N$ . Cela indique clairement le rôle secondaire ici de la distance interplan magnétique et la prépondérance probable de l'effet de la distorsion des



octaédres environnant les cations magnétiques.

Ce chapitre se termine par un paragraphe consacré à la série  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Sb}_2\text{O}_6$ . Dans ce cas la substitution chimique est réalisée sur le site cationique magnétique contrairement aux études précédentes. Il ressort que la température de Néel décroît de manière régulière lorsque le composé est plus riche en Ni. La structure magnétique de ces composés s'indexe avec les vecteurs de propagations  $(1/2, 0, 1/2)$  et  $(0, 1/2, 1/2)$  cette diminution peut être corrélée à la réduction progressive du paramètre  $c$  et donc à la réduction des distances entre plans magnétiques.

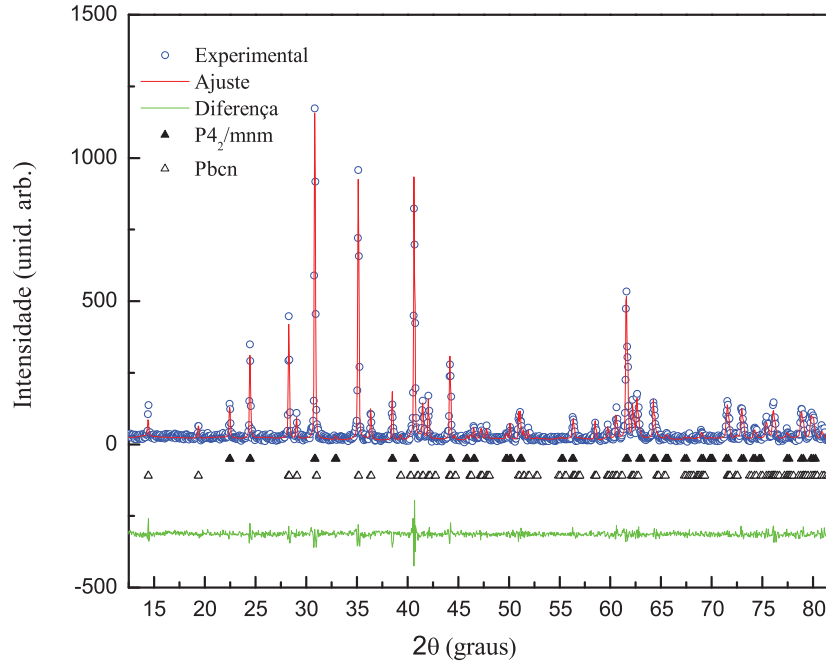
Este capítulo refere-se à parte mais diretamente experimental do trabalho. Apresentaremos, aqui, alguns resultados do estudo das propriedades cristalográficas e magnéticas das novas séries sintetizadas, envolvendo substituições dos cátions não magnéticos. Daremos atenção especial à série  $\text{FeNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$ , como forma didática de ilustrar o procedimento padrão seguido na caracterização estrutural e magnética dos compostos estudados. Para as demais séries, selecionaremos resultados específicos, com o objetivo de fazer comparações e/ou ilustrar peculiaridades de uma determinada família.

## 4.1 A série $\text{FeNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$

### 4.1.1 Caracterização estrutural

Após a preparação das amostras da série  $\text{FeNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$ , procedemos à sua caracterização estrutural através da técnica de difração de raios-X. Conforme comentado na seção 3.2, as medidas de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro instalado no Instituto Néel (Grenoble, França), que opera em modo de reflexão e utiliza radiação de cobalto. Todas as medidas foram realizadas em uma faixa angular de  $10.00^\circ$  a  $80.00^\circ$  com passo de  $0.02^\circ$ .

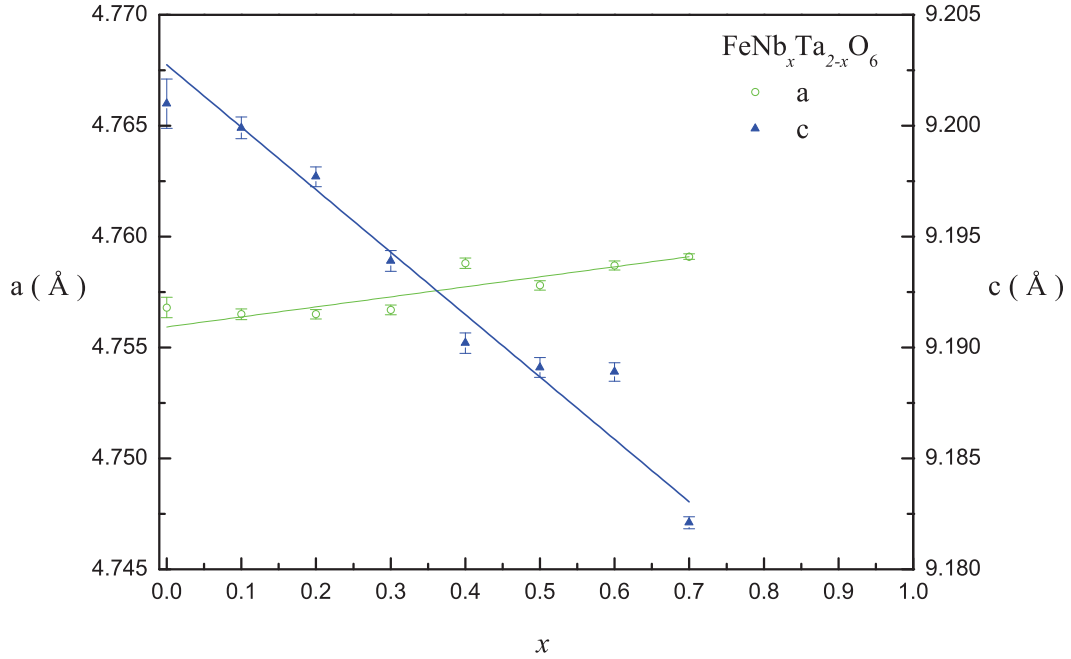
Um difratograma típico, obtido à temperatura ambiente (300 K) em uma das amostras estudadas, é apresentado na Fig. 4.1. A análise desse espectro, através do método



**Figura 4.1:** Refinamento estrutural do difratograma de raios-X em temperatura ambiente para a amostra  $\text{FeNb}_{0.9}\text{Ta}_{1.1}\text{O}_6$ .

Rietveld via FULLPROF, evidenciou que a amostra (no caso,  $\text{FeNb}_{0.9}\text{Ta}_{1.1}\text{O}_6$ ) não apresenta fase única. Foram identificadas as estruturas tetragonal e ortorrômbica classificadas, respectivamente, nos grupos espaciais  $P4_2/mnm$  e  $Pbcn$ , ou seja, as estruturas trirutilo e columbita. A análise das sete amostras sintetizadas com concentrações de Nb na faixa de  $x < 0.9$  indica que elas apresentam fase única, com estrutura tetragonal classificada no grupo espacial  $P4_2/mnm$ . A evolução dos parâmetros de rede dessas sete amostras em função da concentração  $x$  é mostrada na Fig. 4.2. Pela variação dos parâmetros de rede com a composição pode-se constatar que o sistema é uma solução sólida, pois a lei de Vegard é verificada. Essa conclusão também foi confirmada por difração de nêutrons a baixas temperaturas, não sendo observadas alterações estruturais com a redução da temperatura.

Nas amostras que apresentaram coexistência das fases tetragonal e ortorrômbica, uma quantificação precisa ainda é necessária. Porém, o estudo estrutural feito até aqui mostrou que o limite de solubilidade da fase tetragonal na série  $\text{FeNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  é  $x < 0.9$ , o que está em boa concordância com estudos anteriores sobre o limite de solubilidade tetragonal nessa



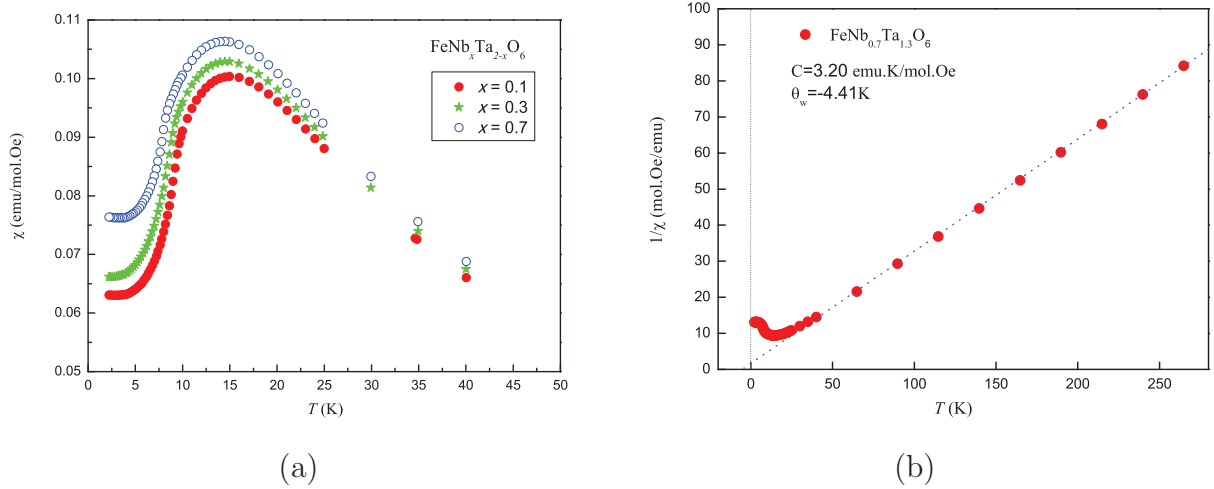
**Figura 4.2:** Evolução dos parâmetros de rede em função da concentração para as amostras da série  $\text{FeNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  ( $x < 0.9$ ) que apresentam a estrutura trirutilo.

família [37]. Cabe, ainda, mencionar que a coexistência dessas fases estruturais também foi encontrada nas amostras  $\text{FeNb}_{1.0}\text{Ta}_{1.0}\text{O}_6$  e  $\text{FeNb}_{1.1}\text{Ta}_{0.9}\text{O}_6$ . Já para concentrações de Nb maiores ( $1.3 < x \leq 2.0$ ) a análise de raios-X revelou que as amostras apresentam fase única com a estrutura ortorrômbica (grupo  $Pbnc$ ).

#### 4.1.2 Susceptibilidade magnética

A partir de medidas de  $M(T)$ , foram determinadas as susceptibilidades magnéticas das sete amostras que, conforme comentado na subseção anterior, apresentam estrutura trirutilo. As medidas foram realizadas em um magnetômetro de extração do Institut Néel, do CNRS, em Grenoble, França, com um campo magnético aplicado de 5 kOe<sup>1</sup> foram obtidos em um intervalo de temperaturas entre 2 e 300 K [ver subseção 3.3.1, para descrição do equipamento]. Os resultados são exibidos na Fig. 4.3(a), onde escolhemos uma faixa

<sup>1</sup>Também foram realizadas algumas medidas no magnetômetro SQUID com campo aplicado de 50 Oe, com resultados equivalentes.



**Figura 4.3:** (a) Susceptibilidade em função da temperatura para três concentrações distintas de Nb ( $x = 0.1, 0.3$  e  $0.7$ ) nas amostras  $\text{FeNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$ . (b) Exemplo de comportamento Curie-Weiss da susceptibilidade paramagnética. Os pontos são valores experimentais e a reta corresponde à lei de Curie-Weiss com os parâmetros listados.

de temperatura não muito extensa ( $T < 50$  K) para permitir uma melhor visualização das diferenças, pois as curvas são muito próximas. Pode-se ver na Fig. 4.3(a) que o valor da susceptibilidade nos máximos bem como a posição destes dependem fracamente da concentração de Nb.

Todas as amostras estudadas apresentam curvas  $\chi(T)$  essencialmente similares, isto é, com um máximo alargado um pouco acima da temperatura de Néel, o qual, conforme comentamos na seção 2.2, pode ser visto como a assinatura experimental do caráter de baixa dimensionalidade. Isto pode ser compreendido considerando-se que para um sistema de spins, as flutuações no campo efetivo “sentido” por cada um dos spins devido aos seus vizinhos é notavelmente maior em baixa dimensão onde o número de vizinhos é menor. Assim, percebe-se um efeito significativo de correlações (antiferromagnéticas) ainda acima da temperatura de ordem.

A Fig. 4.3(b) apresenta uma curva típica evidenciando o comportamento da susceptibilidade paramagnética de acordo com a lei de Curie-Weiss,  $\chi(T) = C/(T - \theta_W)$ , para uma das amostras estudadas. Todas as amostras exibem comportamento similar suficientemente acima da temperatura de ordenamento. Ajustando os dados de susceptibilidade

**Tabela 4.1:** Parâmetros da lei de Curie-Weiss, momento magnético efetivo e fator  $g$  para todas as amostras da família  $\text{FeNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  sintetizadas na estrutura tetragonal. Para comparação, foram incluídos os valores correspondentes a  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  [19].

Amostra	$\theta_W$ (K)	$C$ (emu.K/mol.Oe)	$\mu_{\text{eff}}$ ( $\mu_B$ )	$g$
$\text{FeTa}_2\text{O}_6$	-3.61	3.37	5.19	2.59
$\text{FeNb}_{0.1}\text{Ta}_{1.9}\text{O}_6$	-5.53	3.17	5.03	2.51
$\text{FeNb}_{0.2}\text{Ta}_{1.8}\text{O}_6$	-6.40	3.28	5.12	2.56
$\text{FeNb}_{0.3}\text{Ta}_{1.7}\text{O}_6$	-4.50	3.17	5.03	2.51
$\text{FeNb}_{0.4}\text{Ta}_{1.6}\text{O}_6$	-5.51	3.26	5.11	2.55
$\text{FeNb}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$	-5.20	3.25	5.10	2.55
$\text{FeNb}_{0.6}\text{Ta}_{1.4}\text{O}_6$	-3.97	3.18	5.04	2.52
$\text{FeNb}_{0.7}\text{Ta}_{1.3}\text{O}_6$	-4.41	3.20	5.06	2.53

entre 80 e 250 K à lei Curie-Weiss, obtivemos a constante de Curie  $C$  e a temperatura de Weiss  $\theta_W$ , bem como o momento magnético efetivo por íon, em unidades do magneton de Bohr, calculado a partir da constante de Curie [43,44]. Os valores encontrados para todas as amostras são listados na Tabela 4.1. Note que os valores obtidos para o fator  $g$ , em todas as amostras, são diferentes de 2, o que está associado ao efeito de campo cristalino em conjunto com o acoplamento spin-órbita.

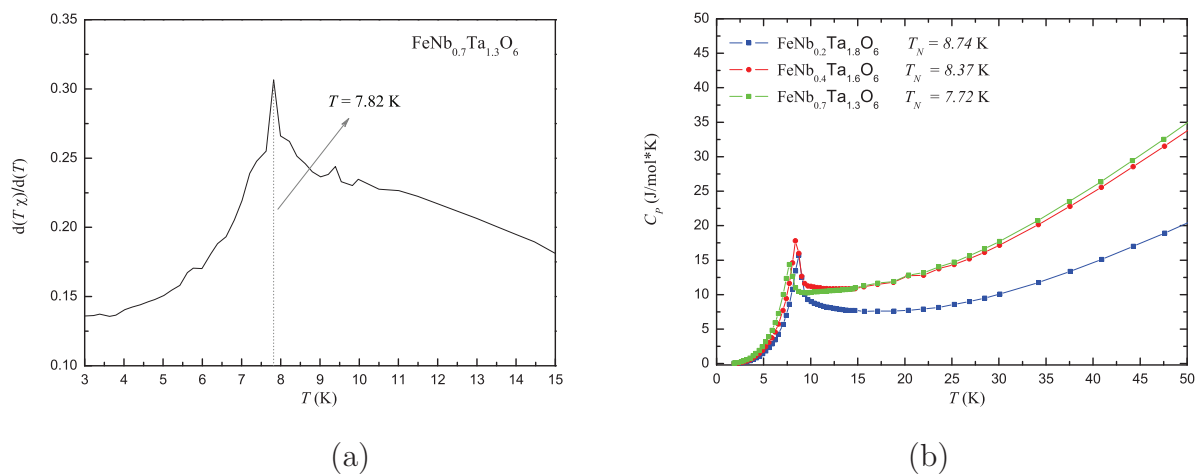
### 4.1.3 Determinação da temperatura de Néel

As amostras do sistema  $\text{FeNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  ( $0 \leq x \leq 0.7$ ) ordenam-se em uma estrutura antiferromagnética em baixas temperaturas. Determinamos as temperaturas de Néel calculando numericamente a derivada  $\partial(T \chi(T))/\partial T$ . Esta quantidade, como discutido na subseção 2.3.2, está relacionada ao calor específico magnético [9], apresentando um pico em  $T_N$ . Um gráfico de  $\partial(T \chi(T))/\partial T$  vs.  $T$  para uma das amostras estudadas, onde é indicado o valor correspondente a  $T_N$ , é exemplificado na Fig. 4.4(a). Resultados de medidas de calor específico em função da temperatura, realizadas em um PPMS pertencente ao Insti-

tuto Néel [ver seção 3.4, para descrição do equipamento], para três concentrações distintas de Nb ( $x = 0.2, 0.4$  e  $0.7$ ) na família  $\text{FeNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$ , são mostrados na Fig. 4.4(b). As medidas de calor específico foram realizadas em uma faixa de temperaturas entendendo-se de 1.8 a 300 K, mas escolhemos uma faixa mais estreita ( $T < 50$  K) na figura para melhor visualização da evolução de  $T_N$ . A concordância entre os valores de  $T_N$  estimados pelo calor específico e pela derivada do produto  $T\chi(T)$  é bastante boa para  $\text{FeNb}_{0.7}\text{Ta}_{1.3}\text{O}_6$ .

A Fig. 4.5 mostra o comportamento de  $T_N$  com a concentração de Nb para as amostras aqui estudadas. Pode-se ver claramente que existe uma redução aproximadamente linear da temperatura de Néel com a concentração de Nb.

Neste ponto, é importante lembrar que a verificação do efeito de alterações no espaçamento entre planos causados por substituições do cátion não magnético foi a motivação principal do estudo dessas substituições. A redução observada em  $T_N$  deve estar indicando uma redução do acoplamento entre planos. Entretanto, é interessante observar que esse efeito não parece ter origem em um aumento do espaçamento entre planos, pois a Fig. 4.2 indica um decréscimo do parâmetro de rede  $c$ . Então, é possível que as interações de *superex-*

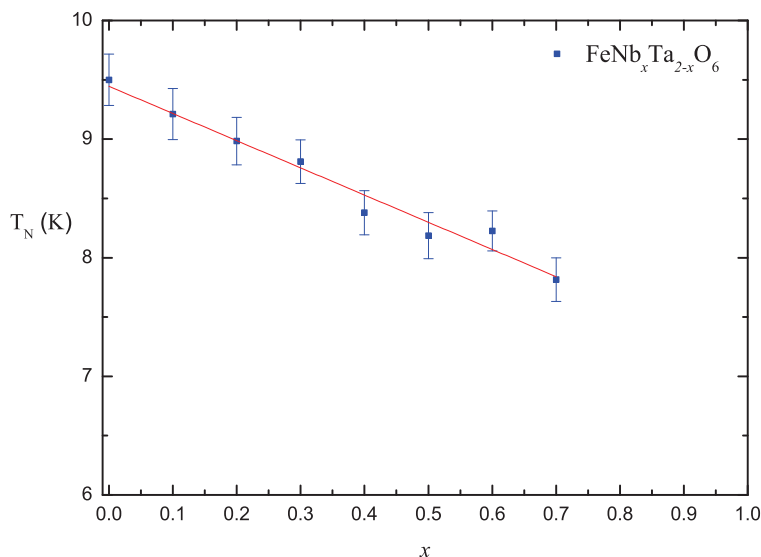


**Figura 4.4:** (a) Exemplo do comportamento da derivada  $d[T\chi(T)]/dT$  para o composto  $\text{FeNb}_{0.7}\text{Ta}_{1.3}\text{O}_6$ , mostrando um pico acentuado na temperatura de Néel. (b) Calor específico em função da temperatura para as amostras  $\text{FeNb}_{0.2}\text{Ta}_{1.8}\text{O}_6$ ,  $\text{FeNb}_{0.4}\text{Ta}_{1.6}\text{O}_6$  e  $\text{FeNb}_{0.7}\text{Ta}_{1.3}\text{O}_6$ . Note a redução de  $T_N$  em função do aumento da concentração de Nb ( $x$ ).

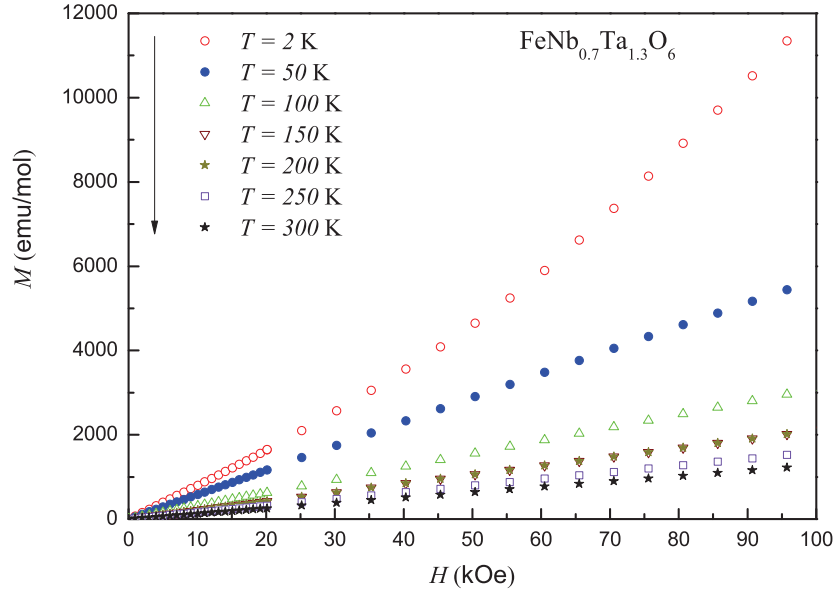
*change* entre planos envolvam não somente os oxigênios, mas também os próprios cátions não magnéticos dos planos intermediários. Por outro lado, é bastante plausível que o efeito mais importante venha de alterações na distorção dos octaedros de oxigênio, que podem ser inferidas do comportamento oposto dos parâmetros  $a$  e  $c$  com a concentração de Nb, visível na Fig. 4.2. Essa distorção afeta os ângulos de ligação, que têm papel significativo nos valores das interações de *superexchange* mediadas pelos íons de oxigênio.

#### 4.1.4 Magnetização em função do campo aplicado

As medidas de magnetização em função do campo nas amostras tetragonais da família  $\text{FeNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  ( $0 < x \leq 0.7$ ) também foram realizadas no magnetômetro de extração BS2. Curvas de magnetização em função do campo aplicado, relativas à amostra  $\text{FeNb}_{0.7}\text{Ta}_{1.3}\text{O}_6$ , para diversas temperaturas, são mostradas na Fig. 4.6. A curva de mais baixa temperatura mostra uma mudança na inclinação ao redor de  $H = 55$  kOe, em contraste com o comportamento linear dos gráficos de alta temperatura. Conforme discutido na subseção 2.3.2



**Figura 4.5:** Variação de  $T_N$  com  $x$  para a série  $\text{FeNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$ . Os quadrados marcam os valores de  $T_N$  obtidos de medidas de susceptibilidade magnética nas sete amostras estudadas. O valor de  $T_N$  para  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  foi retirado da ref. [20]



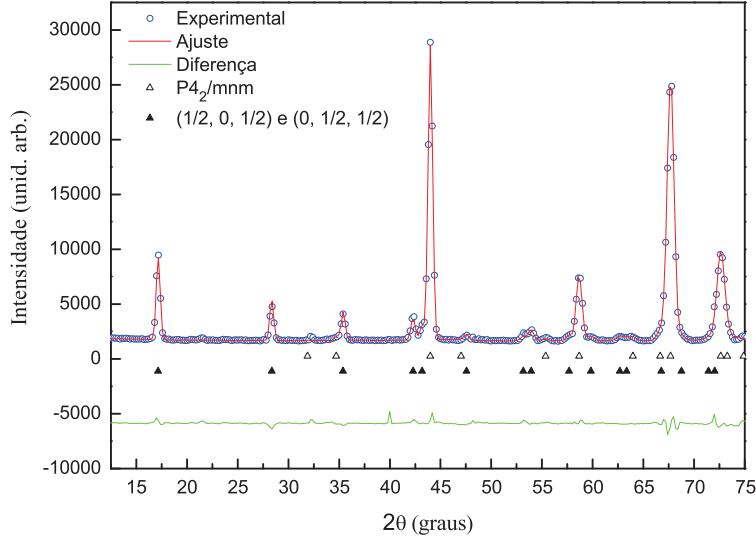
**Figura 4.6:** Comportamento típico da magnetização em função do campo aplicado para várias temperaturas na amostra  $\text{FeNb}_{0.7}\text{Ta}_{1.3}\text{O}_6$ . Note a mudança súbita na inclinação da curva, para qual  $T < T_N$ .

[ver também Fig. 2.5(b) para um monocristal de  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  [10]], é uma assinatura experimental de anisotropia magnética de eixo fácil. Este campo relativamente alto confirma que a anisotropia é forte. As demais amostras apresentam comportamentos similares.

#### 4.1.5 Difração de nêutrons

As mesmas sete amostras da série  $\text{FeNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  analisadas na subseções anteriores tiveram suas características cristalográficas e magnéticas investigadas através da técnica de difração de nêutrons. As medidas foram realizadas no difratômetro **D1B** do Institut Laue Langevin (ILL), que é um difratômetro específico para amostras em pó [ ver seção 3.5 para maiores detalhes], usando comprimento de onda de  $2.52 \text{ \AA}$ . Um espectro típico de difração de nêutrons para uma temperatura  $T < T_N$ , em uma das amostras estudadas, é mostrado na Fig. 4.7. Com o refinamento deste difratograma, através do método Rietveld, determinamos os vetores de propagação indexando as reflexões magnéticas como sendo  $(1/2, 0, 1/2)$  e  $(0, 1/2, 1/2)$ , isto é, a estrutura AFF da amostra  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  [ ver subseção 2.3.2]. Todas as

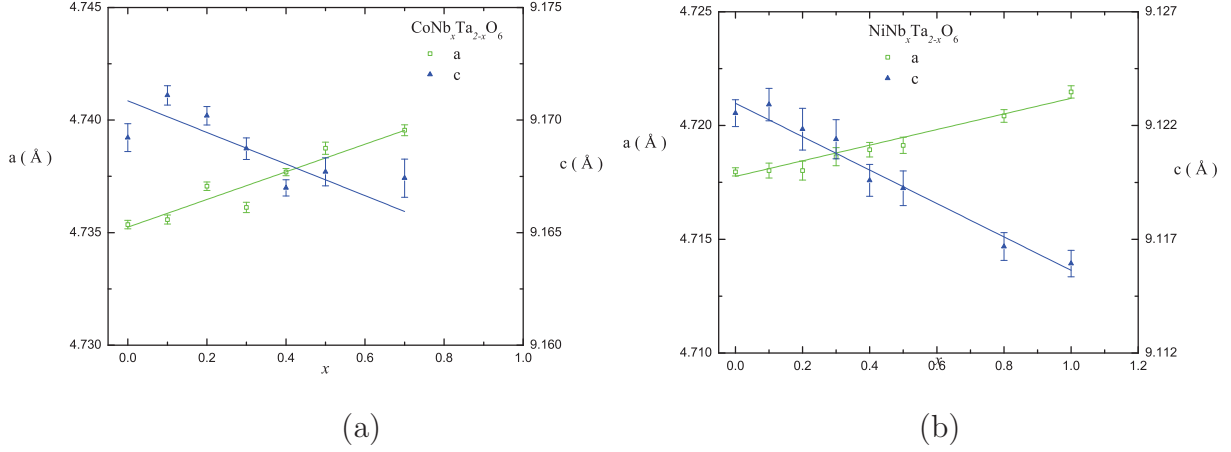




**Figura 4.7:** Espectro de difração de nêutrons e ajuste Rietveld para a amostra  $\text{FeNb}_{0.7}\text{Ta}_{1.3}\text{O}_6$  a 2 K. Reflexões magnéticas, triângulos “cheios”, são indexadas com os vetores de propagação  $(1/2, 0, 1/2)$  e  $(0, 1/2, 1/2)$ . Os triângulos “vazios” localizam as reflexões nucleares do grupo espacial  $P4_2/mnm$ .

outras amostras apresentam espectros similares, com reflexões nos mesmos ângulos, o que tornou possível refiná-los com os mesmos vetores de propagação, isto é, todas as amostras apresentam a mesma estrutura magnética de baixa temperatura. Além disso, esse resultado é consistente com o ordenamento planar obtido através da análise da susceptibilidade via série de altas temperaturas, conforme será discutido mais adiante na subseção 5.1.3.

Cabe, ainda, comentar que em geral foram feitas medidas de difração de nêutrons em duas temperaturas distintas ( 2 e 20 K) para cada uma das amostras. Assim, os parâmetros de rede bem com o grupo espacial foram determinados, inicialmente, a partir do espectro correspondente à 20 K. Esses valores foram usados como ponto de partida para refinar o difratograma de 2K, isto é, o difratograma apresentando a contribuição magnética além da nuclear. Finalizando, não foram encontradas alterações estruturais a baixas temperaturas nessas amostras.

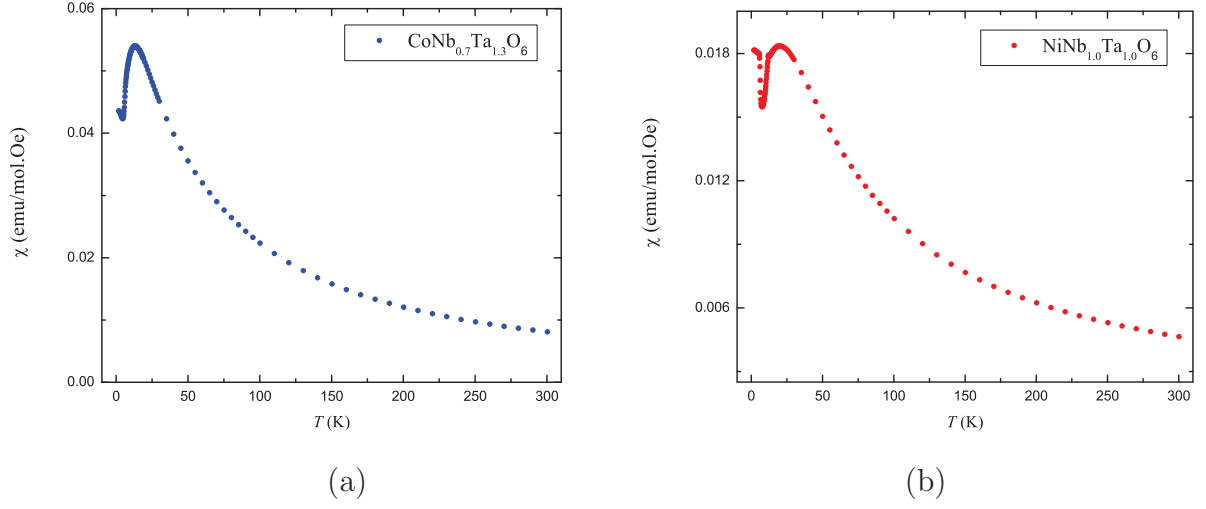


**Figura 4.8:** Evolução dos parâmetros de rede em função da concentração  $x$  para as amostras tetragonais da série  $\text{CoNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  (a) e  $\text{NiNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  (b).

## 4.2 Séries $\text{CoNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$ e $\text{NiNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$

De forma similar ao estudo realizado com a família  $\text{FeNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$ , também caracterizamos as propriedades estruturais e magnéticas das famílias  $\text{NiNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  e  $\text{CoNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$ . Os limites de solubilidade da fase tetragonal nas séries  $\text{CoNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  e  $\text{NiNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$ , determinados a partir de medidas difração de raios-X, são, respectivamente,  $x < 0.9$  e  $x < 1.2$ . Para concentrações maiores de Nb as amostras resultaram ortorrômbicas ( $1.3 < x \leq 2.0$  para  $\text{CoNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  e  $1.7 < x \leq 2.0$  para  $\text{NiNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$ ) ou apresentaram mistura dessas duas fases estruturais. A evolução dos parâmetros de rede em função da concentração de Nb ( $x$ ) para as amostras tetragonais das séries  $\text{NiNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  e  $\text{CoNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$ , são mostradas, respectivamente, na Fig. 4.8(a) e Fig. 4.8(b). Note que ambos os sistemas são soluções sólidas, o que também foi confirmado por medidas de difração de nêutrons a 20 K. Além disso, as medidas a 20 K não mostram evidências de alterações estruturais devido a redução da temperatura.

No que refere-se às medidas magnéticas, tanto as curvas  $M(H)$  quanto as  $\chi(T)$ , determinadas para as amostras tetragonais de ambas as famílias,  $\text{CoNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  e  $\text{NiNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$ , são qualitativamente similares a aquelas obtidas para o sistema  $\text{FeNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  ( $x < 0.9$ ). Isto é, as susceptibilidades apresentam efeitos de correlações de curto alcance, enquanto as magnetizações em função do campo aplicado mostram efeitos de forte aniso-



**Figura 4.9:** Susceptibilidade magnética da amostra  $\text{CoNb}_{0.7}\text{Ta}_{1.3}\text{O}_6$  (a) e  $\text{NiNb}_{1.0}\text{Ta}_{1.0}\text{O}_6$  (b) com um campo magnético aplicado de 50 Oe. Estas duas curvas exemplificam o comportamento geral observado nas suas respectivas famílias.

**Tabela 4.2:** Parâmetros da lei de Curie-Weiss, momento magnético efetivo e fator  $g$  para todas as amostras da família  $\text{CoNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$ .

Amostra	$\theta_W$ (K)	$C$ (emu.K/mol.Oe)	$\mu_{\text{eff}}$ ( $\mu_B$ )	$g$	$T_N$ (K)
$\text{CoTa}_2\text{O}_6$	-28.86	3.17	5.03	3.35	6.84
$\text{CoNb}_{0.1}\text{Ta}_{1.9}\text{O}_6$	-33.33	3.45	5.25	3.50	6.59
$\text{CoNb}_{0.2}\text{Ta}_{1.8}\text{O}_6$	-29.23	2.84	4.76	3.17	6.53
$\text{CoNb}_{0.3}\text{Ta}_{1.7}\text{O}_6$	-31.14	3.16	5.02	3.34	6.54
$\text{CoNb}_{0.4}\text{Ta}_{1.6}\text{O}_6$	-26.94	2.86	4.78	3.18	6.63
$\text{CoNb}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$	-20.96	2.50	4.47	2.98	6.49
$\text{CoNb}_{0.7}\text{Ta}_{1.3}\text{O}_6$	-28.14	3.09	4.97	3.31	6.20

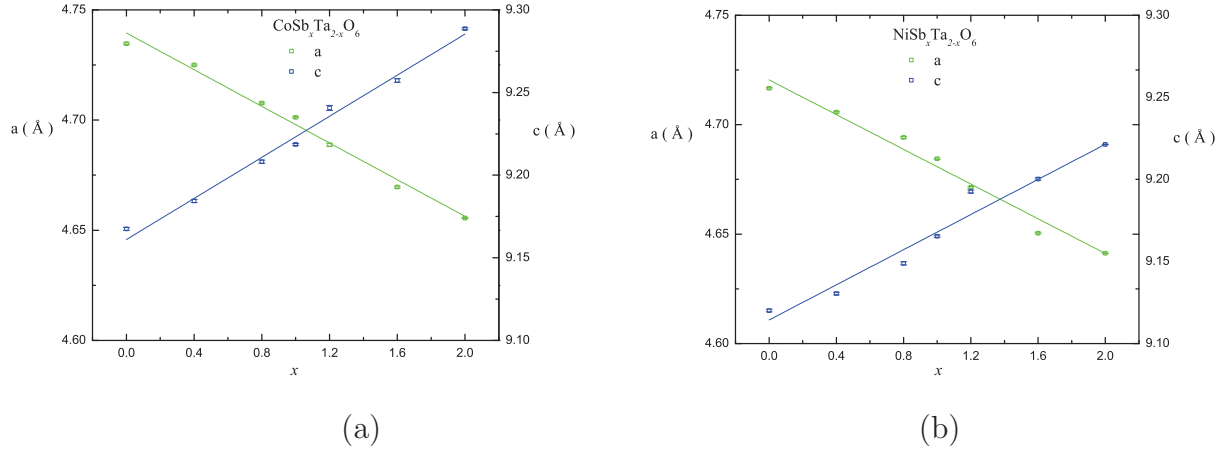
**Tabela 4.3:** Parâmetros da lei de Curie-Weiss, momento magnético efetivo e fator  $g$  para todas as amostras da família  $\text{NiNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$ .

Amostra	$\theta_W$ (K)	$C$ (emu.K/mol.Oe)	$\mu_{\text{eff}}$ ( $\mu_B$ )	$g$	$T_N$
$\text{NiTa}_2\text{O}_6$	-25.7	1.14	3.02	3.02	10.59
$\text{NiNb}_{0.1}\text{Ta}_{1.9}\text{O}_6$	-26.8	1.16	3.04	3.04	10.42
$\text{NiNb}_{0.2}\text{Ta}_{1.8}\text{O}_6$	-27.5	1.45	3.40	3.40	10.65
$\text{NiNb}_{0.3}\text{Ta}_{1.7}\text{O}_6$	-30.8	1.39	3.33	3.33	10.72
$\text{NiNb}_{0.4}\text{Ta}_{1.6}\text{O}_6$	-28.5	1.36	3.30	3.30	10.66
$\text{NiNb}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$	-27.3	1.41	3.36	3.36	10.73
$\text{NiNb}_{0.8}\text{Ta}_{1.2}\text{O}_6$	-29.4	1.31	3.24	3.24	10.65
$\text{FeNb}_{1.0}\text{Ta}_{1.0}\text{O}_6$	-29.3	1.25	3.16	3.16	10.68

tropia. Duas curvas de susceptibilidade magnética, uma para  $\text{CoNb}_{0.7}\text{Ta}_{1.3}\text{O}_6$  e outra para  $\text{NiNb}_{1.0}\text{Ta}_{1.0}\text{O}_6$  são apresentadas nas Figs. 4.9(a)<sup>2</sup> e 4.9(b), respectivamente. Nas tabelas 4.2 e 4.3, são listados os valores da constante de Curie, temperatura de Weiss e momento magnético efetivo local (calculado) obtidos para os sistemas  $\text{CoNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  e  $\text{NiNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$ , respectivamente. Além disso, também são indicadas as correspondentes temperaturas de Néel, obtidas via medidas de calor específico. Note, em particular, que a redução de  $T_N$  na série  $\text{CoNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$ , a exemplo do que ocorre para o sistema  $\text{FeNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$ , não pode ser compreendida em termos de um simples aumento do espaçamento entre planos [ver Fig. 4.8(a)], o qual não foi verificado.

Medidas de difração de nêutrons, realizadas a 2 K, mostraram que ao longo da região de estabilidade da fase tetragonal na série  $\text{CoNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$ , a fase magnética AFC também é estável, ou seja, a estrutura magnética de todas amostras é caracterizada pelos vetores de propagação  $(\pm 1/4, 1/4, 1/4)$ . Um comportamento similar também foi encontrado para a série  $\text{NiNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  porém, a estrutura magnética estável é, obviamente, AFN, que é

<sup>2</sup>A mudança de comportamento observada na curva de  $\chi(T)$  próximo de 2 K não foi estudada em detalhe. Deve-se observar que isso ocorre abaixo de  $T_N$  e que a curva não é realmente de susceptibilidade, mas representa a razão entre a magnetização global da amostra e o campo aplicado.



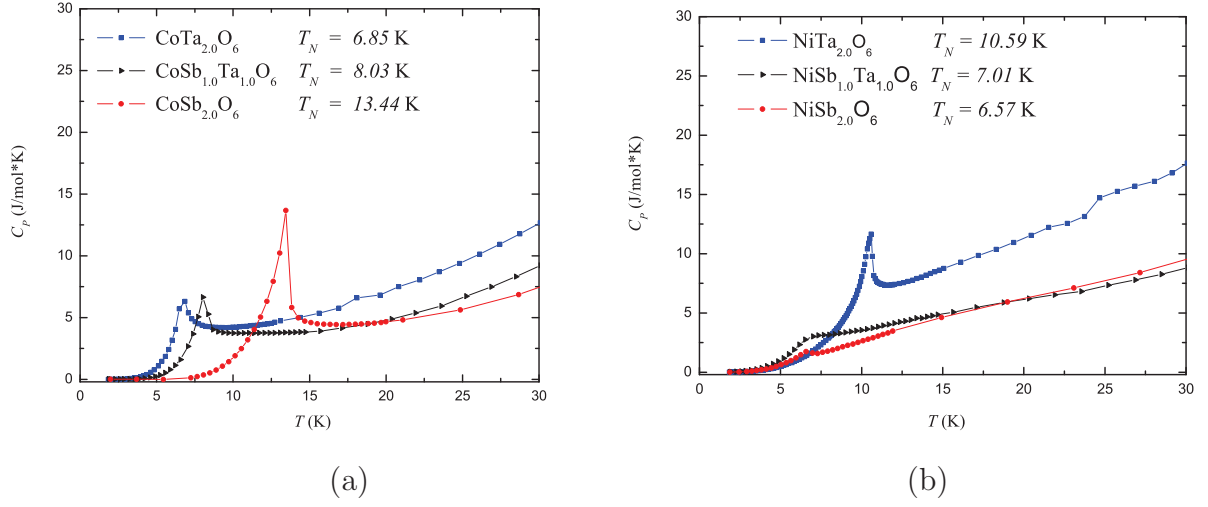
**Figura 4.10:** Evolução dos parâmetros de rede em função da concentração de Sb ( $x$ ) nas séries  $\text{CoSb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  (a) e  $\text{NiSb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  (b). Pelas variações dos parâmetros conclui-se que ambos os sistemas são soluções sólidas.

descrita pelos vetores de propagação  $(\pm 1/4, 1/4, 1/2)$ .

### 4.3 Séries $\text{NiSb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$ e $\text{CoSb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$

Conforme o procedimento padrão, empregado no estudo dos sistemas  $\text{ANb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  ( $A = \text{Fe}, \text{Co}$  e  $\text{Ni}$ ), já preparamos amostras nas concentrações  $x=0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6$  e  $2.0$ , tanto para série  $\text{CoSb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  quanto para  $\text{NiNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$ . As medidas de difração de raios-X mostram que em ambas as famílias as amostras cristalizam-se na estrutura trirutilo com grupo espacial  $P4_2/mnm$ , resultados que foram confirmados pelas medidas de difração de nêutrons a 20K. As Figs. 4.8(a) e 4.8(b), ilustram, respectivamente, as variações dos parâmetros de rede em função da concentração  $x$  nas séries  $\text{CoSb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  e  $\text{NiSb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$ .

No que concerne a caracterização magnética, realizamos medidas de difração de nêutrons a baixas temperaturas nessas amostras e também já fizemos medidas de susceptibilidade magnética. Entretanto, ainda precisamos analisar todos esses dados a fim de quantificar as variações das propriedades magnéticas em função da concentração de Sb nessas séries. Medidas de calor específico em função da temperatura para três concentrações distintas de Sb ( $x = 0, 1.0$  e  $2.0$ ) nas amostras  $\text{CoSb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  e  $\text{NiSb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  são mostradas,

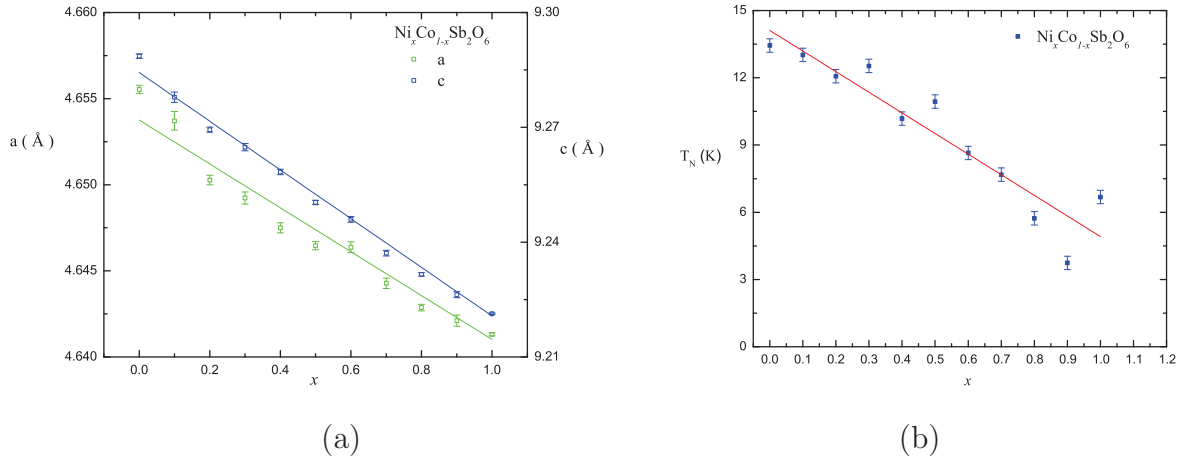


**Figura 4.11:** Calor específico em função da temperatura para três concentrações distintas de Sb ( $x = 0.1, 1.0$  e  $2.0$ ) nas amostras  $\text{CoSb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  (a) e  $\text{NiSb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  (b).

respectivamente, nas Figs. 4.11 (a) e 4.11 (b). Note que para o sistema  $\text{CoSb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  a adição de Sb conduz a um elevação de  $T_N$ , enquanto que no sistema  $\text{NiSb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  leva a uma redução de  $T_N$ . Por outro lado, conforme pode ser visto nas Figs. 4.8(a) e 4.8(b), em ambos os sistemas verifica-se um aumento do espaçamento interplanos. Assim, esse é um exemplo claro de que é necessário investigar, por exemplo, o índice de distorção dos octaedros de oxigênio em função da concentração de Sb, a fim de identificar uma possível correlação.

#### 4.4 Série $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Sb}_2\text{O}_6$

Uma diferença a ser destacada no estudo do sistema  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Sb}_2\text{O}_6$ , é o fato de tratar-se de uma substituição no sítio magnético. A caracterização estrutural por difração de raios-X mostrou que todas as amostras dessa série apresentam fase única, com estrutura tetragonal classificada no grupo espacial  $P4_2/mnm$ , ou seja, cristalizam-se na estrutura trirutilo. A variação dos parâmetros de rede em função da concentração do íon magnético Ni no sistema  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Sb}_2\text{O}_6$ , é apresentada na Fig. 4.12(a). Note a diminuição dos parâmetros de rede com a adição de Ni. Isto pode ser compreendido com base na substituição por um íon com



**Figura 4.12:** (a) Evolução dos parâmetros de rede em função da concentração  $x$  para  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Sb}_2\text{O}_6$ . (b) Temperatura de Néel em função da concentração de Ni ( $x$ ) no sistema  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Sb}_2\text{O}_6$ .

raio iônico menor, como é o caso de  $\text{Ni}^{2+}$  (69 pm) comparativamente ao íon  $\text{Co}^{2+}$  (74.5 pm).

Medidas de difração de nêutrons nas temperaturas 20 K e 2 K, respectivamente, não mostram evidências de mudanças estruturais e magnéticas. Assim, todas as amostras possuem uma estrutura magnética que pode ser indexada pelos vetores de propagação  $(1/2, 0, 1/2)$  e  $(0, 1/2, 1/2)$ , isto é, correspondentes à estrutura AFF. A exemplo dos demais sistemas, as curvas de susceptibilidade magnética e magnetização em função do campo aplicado mostram, respectivamente, indicativos de efeitos de correlações de curto alcance e de forte anisotropia. Todos esse dados, ainda, devem ser tratados a fim de se obter informações quantitativas a respeito das propriedades magnéticas.

As temperaturas de Néel das amostras  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Sb}_2\text{O}_6$  foram obtidas através de medidas de calor específico. A evolução dessas temperaturas com a concentração de Ni é apresentada na Fig. 4.12(b). Note que neste caso, mais uma vez, a redução em  $T_N$  não pode ser correlacionada com um aumento no espaçamento entre planos  $c$ .

# Capítulo 5

## Modelos Teóricos

## Modèles Théoriques

Ce chapitre comprend la partie la plus théorique du travail puisqu'il est principalement dédié au choix d'un modèle microscopique approprié pour décrire les interactions magnétiques mises en jeu dans les structures observées.

En guise de préambule, nous présentons une critique du modèle communément utilisé en le confrontant aux structures magnétiques observées expérimentalement dans les composés  $AB_2O_6$  quadratique. Ce modèle classique établi par Muraoka *et al.* [23] a été utile mais ne rend pas compte de la diversité des structures antiferromagnétiques.

Il présente au moins trois faiblesses :

- le nombre de paramètres est trop important au regard des données expérimentales de susceptibilité conduisant ainsi à des difficultés à extraire proprement les paramètres des ajustements,
- il ne rend pas compte de la géométrie locale des sites cationiques et n'utilise qu'une interaction moyenne entre seconds voisins alors que les liaisons chimiques sont différentes dans le plan  $ab$  et sont susceptibles de conduire à des interactions d'échange de force différentes,
- ce modèle néglige les interactions entre plans magnétiques et ceci en dépit de l'existence d'un ordre à longue portée selon l'axe  $c$ . Ce constat nous amène à développer un modèle alternatif dans la suite de ce chapitre.



La première section est consacrée à un modèle bidimensionnel, nous étudions les ordres planaires magnétiques présents dans ces composés en donnant une priorité à la détermination des paramètres du modèle via l’ajustement des résultats expérimentaux. Notre modèle s’avère être très utile puisqu’il palie les deux premières faiblesses du modèle usuel. Son utilisation nous permet de démontrer l’existence de deux interactions d’échange différente selon la direction de la liaison aux seconds voisins magnétiques. Dans la seconde partie, l’inclusion de couplages entre les plans nous permet alors de développer un modèle pour étudier les phases magnétiques tridimensionnelles observées à basse température. Dans cette approche en champ moyen, nous montrons que les paramètres expérimentaux déterminés expérimentalement avec la série de haute température sont conformes aux structures magnétiques observées. Nous démontrons aussi l’importance des interactions inter-plans magnétiques sur la stabilisation de certains ordres et la différence de comportement entre les structures AFN, AFC et AFI. Les conditions d’existence des différentes structures magnétiques observées dans les systèmes  $AB_2O_6$  sont alors discutées à la lumière des modèles théoriques développés.

---

Este capítulo refere-se à parte mais “teórica” do trabalho, no sentido de que estaremos dando ênfase à escolha de um modelo microscópico adequado para descrever as interações que levam ao comportamento magnético observado. Na primeira seção, através de um modelo bidimensional, estudaremos os ordenamentos magnéticos planares presentes nesses compostos dando ênfase, também, à determinação dos parâmetros do modelo através de ajustes dos resultados experimentais. Já na segunda seção, com a inclusão do acoplamento entre planos, construiremos um modelo tridimensional para estudar as fases magnéticas de baixa temperatura.

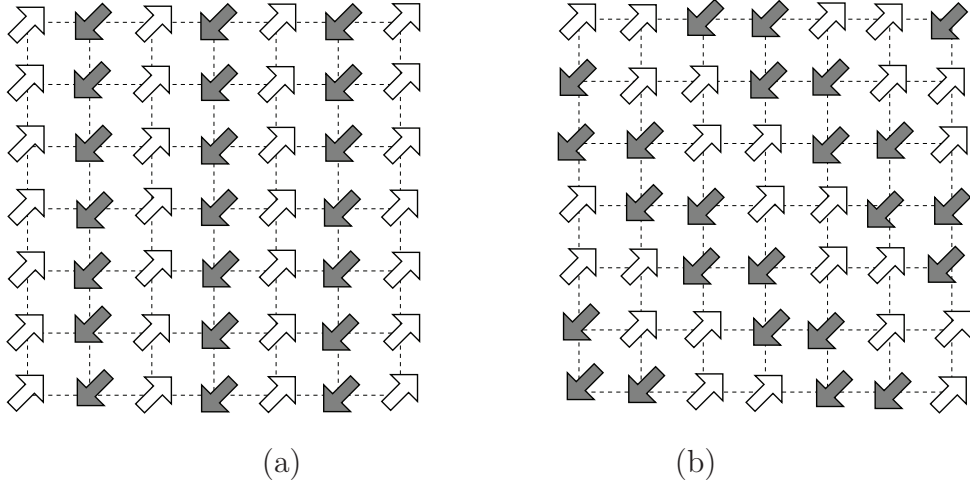
## 5.1 Ordenamentos magnéticos planares

### 5.1.1 Crítica ao modelo usual

Conforme discutido na seção 2.4, o primeiro modelo que obteve um razoável sucesso na interpretação do comportamento da susceptibilidade em compostos do tipo  $AB_2O_6$  foi proposto por Muraoka *et al.* [23] e aplicado para o  $FeTa_2O_6$ .

Embora o modelo tenha sido empregado com certo sucesso [20, 23] para ajustes de susceptibilidade magnética via série de alta temperatura, devemos verificar sua consistência no que se refere às estruturas magnéticas ordenadas, conhecidas através da difração de nêutrons. Ainda que o modelo seja estritamente bidimensional, devemos esperar que as interações no plano sejam dominantes, pelo menos na determinação das configurações de spins sobre o plano  $ab$ .

Conforme comentamos ao final da subseção 2.3.2, duas estruturas de spins aparecem no plano  $ab$  nos compostos  $(A_1, A_2)Ta_2O_6$ , com  $A_1, A_2 = Fe, Co, Ni$ : uma para amostras ricas em Fe e outra para amostras ricas em Co ou Ni. Essas estruturas são mostradas esquematicamente na Fig. 5.1. A estrutura presente nas amostras ricas em Fe é caracterizada por



**Figura 5.1:** Padrões de spin no plano  $ab$  observados em amostras ricas em Fe (a) e ricas em Co ou Ni (b) nos sistemas  $(Fe,Co)Ta_2O_6$ ,  $(Fe,Ni)Ta_2O_6$  e  $(Co,Ni)Ta_2O_6$ . Para maior clareza, representamos spins opostos em tonalidades diferentes.

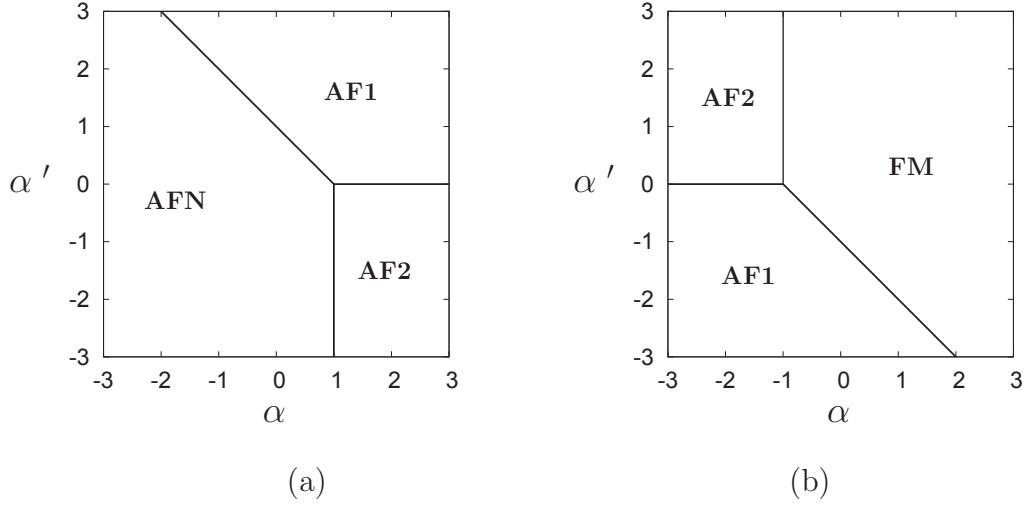
linhas ferromagnéticas ao longo da direção  $a$  (ou  $b$ ), que se alternam antiferromagneticamente na direção transversal. Essa estrutura, que foi denominada *super-antiferromagnética* no contexto do modelo de Ising planar [45], será aqui referida como **AF1**. A estrutura observada nas amostras ricas em Co ou Ni também pode ser classificada como super-antiferromagnética, porém é caracterizada por **pares** de linhas ferromagnéticas ao longo da direção perpendicular ao eixo fácil, alternando-se antiferromagneticamente ao longo do eixo fácil. Vamos nos referir a esta última estrutura como **AF2**.

Inicialmente, considerando o modelo de Muraoka *et al.*, Eq. (2.12), podemos fazer um balanço simples dos acoplamentos de troca  $J_1$  e  $J_2$ . Supondo que ambos sejam antiferromagnéticos, como obtido na Ref. [23], verificamos que: (1) interações entre primeiros vizinhos são *frustradas* para ambas as estruturas; (2) interações entre segundos vizinhos também são frustradas na estrutura AF2, cujo balanço de energia resulta nulo, mas não para AF1, cuja energia total é negativa. Portanto, a estrutura AF2 nunca poderia ser estável frente ao ordenamento AF1. Esta situação pode se alterar, porém, se permitirmos dois acoplamentos de segundos vizinhos distintos, como sugerido pela Fig. 2.14.

Permitindo duas constantes de troca diferentes,  $J_2$  e  $J'_2$ , que correspondem, respectivamente, às interações ao longo do eixo fácil e perpendicular a ele, analisaremos a estabilidade relativa das estruturas AF1 e AF2, também em comparação com o ordenamento Néel AF (AFN) e o estado ferromagnético (FM), já que não faremos restrições de sinal das interações de troca. A energia do estado fundamental por spin em cada caso (deixando de lado um fator  $S^2$ ) pode ser escrita como

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\text{AF1}} &= 2(J_2 + J'_2), & \varepsilon_{\text{AFN}} &= 4J_1 - 2(J_2 + J'_2), \\ \varepsilon_{\text{AF2}} &= 2(J_2 - J'_2), & \varepsilon_{\text{FM}} &= -4J_1 - 2(J_2 + J'_2).\end{aligned}\tag{5.1}$$

Definindo  $\alpha \equiv J_2/J_1$  e  $\alpha' \equiv J'_2/J_1$ , podemos construir os diagramas de fases mostrados na figura Fig. 5.2. Nesses diagramas podemos ver que a ordem AF2 não é estável ao longo da linha  $\alpha' = \alpha$ , confirmando a impossibilidade de obtenção dessa estrutura no modelo simplificado da Eq. (2.12).



**Figura 5.2:** Diagramas de fases para os ordenamentos magnéticos planares, variando  $\alpha$  e  $\alpha'$  com  $J_1$  fixo. (a)  $J_1 < 0$ ; (b)  $J_1 > 0$ .

### 5.1.2 Modelo alternativo

Para completar nossa análise, deveríamos generalizar o modelo (2.12), separando em duas partes o termo de interação entre segundos vizinhos. O próximo passo seria recalculer todos os termos das séries de alta temperatura para as componentes da susceptibilidade paralela ( $\chi_{\parallel}$ ) perpendicular ( $\chi_{\perp}$ ) ao eixo de anisotropia, calculados na Ref. [23] para o caso  $J'_2 = J_2$ . Isso já seria uma tarefa bastante complexa. Mas temos, ainda, um outro problema prático: o número de parâmetros ajustáveis cresce para seis ( $J_1$ ,  $J_2$ ,  $J'_2$ ,  $D$ ,  $g_{\parallel}$ , e  $g_{\perp}$ ). Com os termos de cada série até ordem  $T^{-4}$ , como calculado por Muraoka *et al.* [23], teríamos, em princípio, as expressões para oito coeficientes em função dos seis parâmetros do modelo, o que deveria permitir a obtenção destes últimos. Entretanto, estamos trabalhando com amostras em pó, o que significa que só temos acesso à média orientacional das componentes da susceptibilidade,

$$\chi = \frac{1}{3}\chi_{\parallel} + \frac{2}{3}\chi_{\perp}, \quad (5.2)$$

conforme discutido no capítulo 2. Então, os coeficientes efetivamente ajustáveis em cada ordem de  $1/T$  são valores médios do mesmo tipo. Por exemplo, o primeiro termo, cujo coeficiente dá a constante de Curie  $e$ , portanto, permitiria a determinação do fator  $g$  em um sistema isotrópico, aqui só permite obter a combinação  $(g_{\parallel}^2 + 2g_{\perp}^2)/3$ .

Para facilitar a tarefa, vamos utilizar as evidências existentes de que a anisotropia de eixo fácil é forte. Essas evidências vêm tanto dos ajustes da susceptibilidade (embora sem perder de vista as restrições apontadas sobre o modelo empregado) quanto dos resultados experimentais. Nestes últimos, todas as estruturas magnéticas observadas por difração de nêutrons têm momentos magnéticos alinhados com os eixos locais de anisotropia, e a magnetização de baixa temperatura só começa a aumentar significativamente para campos intensos (Fig. 2.9). Assim, tomando por base a existência de uma forte anisotropia axial, utilizamos um modelo de Ising, escrevendo o hamiltoniano como

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & -2J_1 \sum_{\langle ij \rangle}^{\text{n.n.}} S_i^z S_j^z - 2J_2 \sum_{\langle ij \rangle}^{\text{n.n.n.}\parallel} S_i^z S_j^z \\ & - 2J_2' \sum_{\langle ij \rangle}^{\text{n.n.n.}\perp} S_i^z S_j^z - gH_z \sum_i S_i^z, \end{aligned} \quad (5.3)$$

onde  $\parallel$  e  $\perp$  refere-se ao eixo de anisotropia. Deve-se notar que, pela natureza do modelo, os únicos valores permitidos de  $S_i^z$  são  $\pm S$ , embora tenhamos  $S > 1/2$ .

Ficamos agora com quatro parâmetros: três constantes de troca e um fator  $g$ . Recalculamos, então, com o modelo (5.3), os coeficientes da série de altas temperaturas para a susceptibilidade, escrita genericamente na forma

$$\chi = \frac{c}{T} \left( 1 + \frac{a_1}{T} + \frac{a_2}{T^2} + \frac{a_3}{T^3} + \dots \right). \quad (5.4)$$

Não cabe aqui uma revisão detalhada de séries de alta temperatura. Os aspectos genéricos do método são apresentados no Apêndice A, juntamente com algum detalhamento de sua aplicação específica ao modelo que estamos empregando. Como resultado, obtemos as seguintes relações entre os coeficientes que aparecem na Eq. (5.4) e os parâmetros do hamiltoniano (5.3):

$$\begin{aligned} c &= \frac{g^2 \mu_B^2 S^2}{3 k_B}, \\ a_1 &= 4 S^2 (2J_1 + J_2 + J_2'), \\ a_2 &= 8 S^4 \left[ 6J_1^2 + J_2^2 + J_2'^2 + 8J_1 (J_2 + J_2') + 4J_2 J_2' \right], \\ a_3 &= \frac{8}{3} S^6 \left[ 104 J_1^3 + 4 (J_2^3 + J_2'^3) + 96 J_1 (J_2^2 + J_2'^2 + 6J_2 J_2') \right. \\ &\quad \left. + 48 (J_2^2 J_2' + J_2 J_2'^2) + 198 J_1^2 (J_2 + J_2') \right]. \end{aligned} \quad (5.5)$$

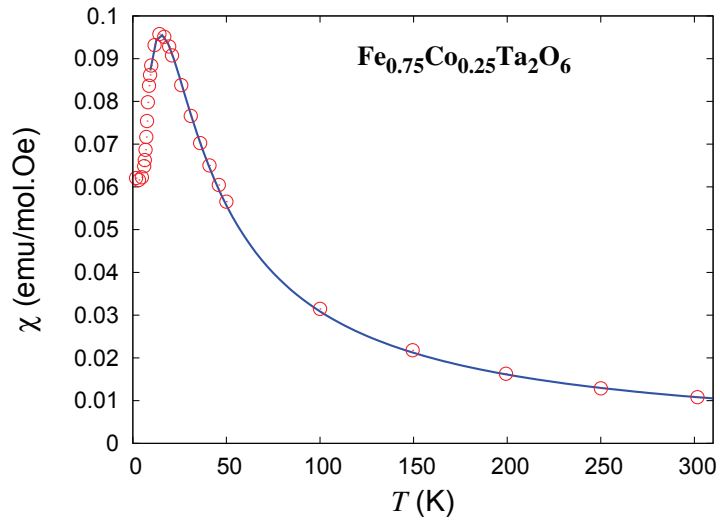
O fator 3 no denominador da primeira das equações acima foi adicionado devido à média de orientações do campo aplicado em relação ao eixo de anisotropia, que define a direção dos spins de Ising no modelo.

### 5.1.3 Ajustes da susceptibilidade

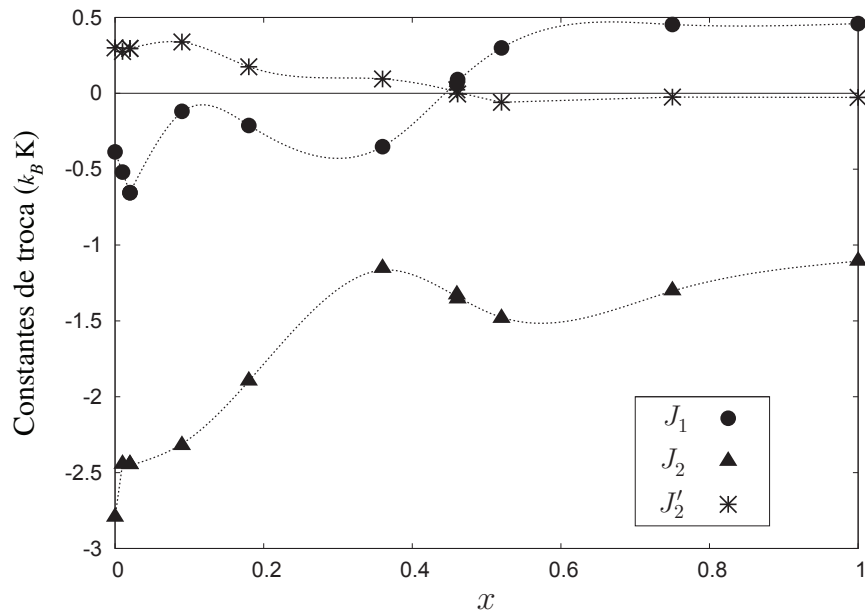
Queremos enfatizar que foi necessário usar um procedimento cuidadoso para obter ajustes confiáveis. Primeiramente, fazemos ajustes à lei de Curie-Weiss,  $\chi = C/(T - \theta_W)$ , na parte de temperaturas mais altas, obtendo valores bastante precisos para as constantes  $C$  e  $\theta_W$ . Nesta etapa, o ajuste mais sensível é de  $\theta_W$ , pois uma pequena variação na inclinação da reta (valor de  $C$ ) pode causar uma variação significativa de  $\theta_W$ . Tipicamente, as incertezas nos valores de  $C$  e  $\theta_W$  são da ordem de 1% e 5%, respectivamente. Uma vez obtidas essas constantes, elas determinam, respectivamente, os valores dos coeficientes  $c$  e  $a_1$  da Eq. (5.4), que são mantidos fixos no procedimento de ajuste subsequente. A seguir, ajustamos a série formal da susceptibilidade até ordem  $T^{-6}$ , com as mencionadas restrições sobre  $c$  e  $a_1$ . A precisão obtida para os coeficientes  $a_2$  e  $a_3$  é da mesma ordem da precisão de  $c$ . Finalmente, usamos as Eqs. (5.5), com os valores ajustados dos coeficientes  $c$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  e  $a_3$ , para obter os valores do fator  $g$  e das constantes de troca. Este último passo envolve a solução numérica de um sistema de três equações não lineares.

Para exemplificar os resultados, a Fig. 5.3 mostra os dados de susceptibilidade para uma das amostras analisadas, juntamente com a curva que resultou do ajuste com a Eq. (5.4). Pode-se notar que o ajuste é muito bom até temperaturas muito próximas de  $T_N$ .

Os valores das constantes de troca obtidos a partir do ajuste são mostrados na Fig. 5.4 para a série  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ . Chamamos a atenção para o fato de que a interação dominante é  $J_2$ , isto é, o acoplamento de segundos vizinhos ao longo do eixo fácil, que é sempre antiferromagnético. As outras duas constantes de troca,  $J_1$  e  $J'_2$ , têm valores absolutos menores e mudam de sinal próximo à concentração  $x = 0.46$ , onde as estruturas de spin planares mudam de AF2 para AF1. Esses resultados estão em completa concordância com os diagramas de fase da Fig. 5.2. Por outro lado, podemos ver uma oscilação sobre os valores de  $J_1$  e  $J'_2$  ao redor da concentração onde o outro ponto bicrítico aparece na Fig. 2.12,



**Figura 5.3:** Susceptibilidade em função da temperatura para a amostra indicada, a qual apresenta transição em  $T_N = 7.6$  K. Os círculos representam dados experimentais e a curva contínua é o resultado do ajuste com a série de altas temperaturas. Detalhes sobre o ajuste são discutidos no texto. Esta figura apresenta um exemplo típico do comportamento observado para toda a série  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ .



**Figura 5.4:** Variação das constantes de troca do modelo descrito pela Eq. (5.3) na série  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ .

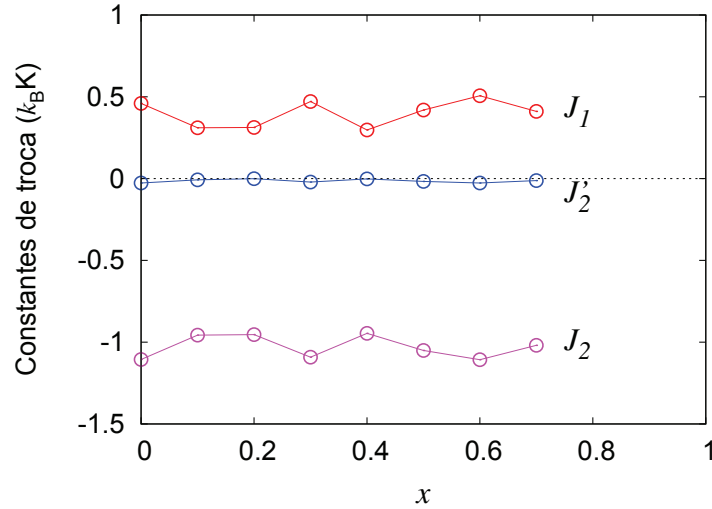
$x \simeq 0.01$ . Isto pode estar refletindo o fato de que um modelo puramente bidimensional não é suficiente para descrever a susceptibilidade, já que as duas fases ordenadas no entorno desse ponto apresentam a mesma estrutura magnética no plano  $ab$ , a estrutura AF2.

No que diz respeito à mudança de sinal observada para  $J_1$  e  $J_2$ , deve-se notar que essas duas constantes de troca estão relacionadas a caminhos de *superexchange* que não são linhas retas, em contraste com  $J_2$ , como pode ser visto na Fig. 2.14. Uma análise microscópica dos processos de *superexchange* relevantes ainda não foi feita. A dependência de constantes de troca nos ângulos de ligação foi inicialmente demonstrada nos trabalhos pioneiros de Goodenough [46,47] e Kanamori [48], tanto para acoplamento cátion-cátion direto quanto para o caso de um ânion intermediário. Aqui, a situação é mais complexa, pois existem dois ânions intermediários. Além disso, o conjunto de níveis  $3d-t_{2g}$  tem diferentes preenchimentos para Fe, Co e Ni, o alcance dos orbitais correspondentes pode variar e o campo cristalino separando esses níveis varia com a composição, como evidenciado pela mudança do índice de distorção dos octaedros de oxigênio (ver subseção 2.3.1). De qualquer forma, observando a Fig. 2.14 parece claro que os orbitais envolvidos na determinação de  $J_2$  são distintos dos que contribuem para os outros dois acoplamentos, o que pode estar na origem das diferenças observadas nos sinais e intensidades.

Em resumo, o modelo de Ising proposto por nós permite obter ajustes de boa qualidade para a susceptibilidade paramagnética, gerando valores das constantes de troca compatíveis com a estabilidade das fases magnéticas observadas para diferentes composições em toda a série  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ .

Complementando a análise da susceptibilidade, realizamos o ajuste dos dados, como descrito acima, também para as séries  $\text{FeNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$ ,  $\text{CoNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  e  $\text{NiNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$ . Os valores obtidos para as constantes de troca estão mostrados na Fig. 5.5, para a série  $\text{FeNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$ , e nas Figs. 5.6, para as séries  $\text{CoNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  e  $\text{NiNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$ . Como constatamos nas seções 4.1.5 e 4.2, estas séries apresentam, em toda a região de estabilidade da estrutura tetragonal, uma única fase ordenada, a mesma observada para o composto sem Nb. Consistentemente, as figuras 5.5 e 5.6 não apresentam indícios de mudança no comportamento magnético refletida nas constantes de troca. Adicionalmente, pode-se observar

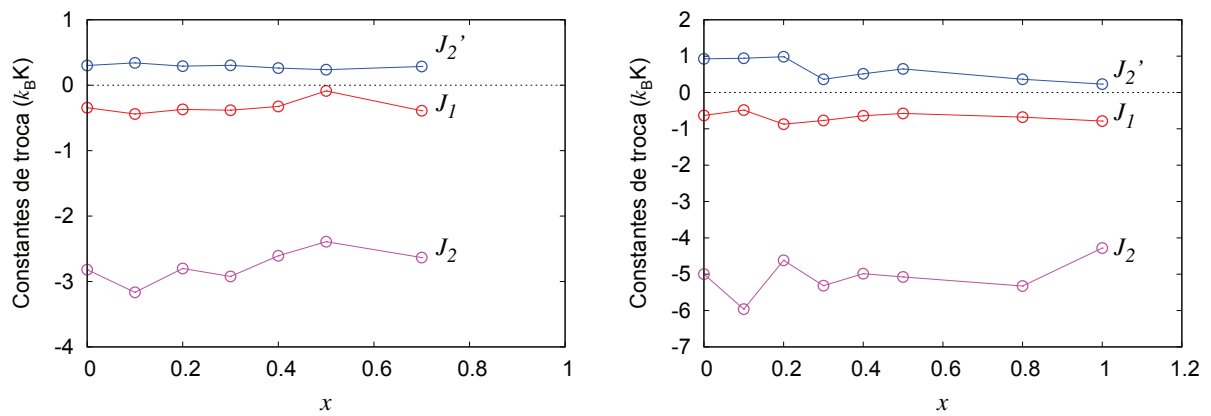




**Figura 5.5:** Constantes de troca do hamiltoniano modelo (5.3) para valores de  $x$  na região de estabilidade da fase tetragonal na série  $\text{FeNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$ , obtidas via ajustes da susceptibilidade à série de altas temperaturas.

que os valores dessas constantes permanecem aproximadamente constantes, nas mesmas faixas de valores obtidos para os compostos com  $x = 0$ . Isso pode ser interpretado como uma confirmação de que o acoplamento entre planos tem pouco efeito sobre o comportamento de alta temperatura, o que também é corroborado pela coincidência das curvas de susceptibilidade na região de altas temperaturas, observada, por exemplo, na Fig. 4.3.

É interessante observar, também, que os valores das constantes de troca na Fig. 5.5 são compatíveis com a estrutura planar AF1, enquanto os valores observados na Fig. 5.6 correspondem ao ordenamento planar AF2, como pode ser visto nos diagramas de fases da Fig. 5.2. Isto está de acordo com os respectivos vetores de propagação obtidos por difração de nêutrons (ver seções 4.1.5 e 4.2).



**Figura 5.6:** Constantes de troca do hamiltoniano modelo (5.3) para valores de  $x$  na região de estabilidade da fase tetragonal nas séries  $\text{CoNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  (esquerda) e  $\text{NiNb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  (direita), obtidas via ajustes da susceptibilidade à série de altas temperaturas.

## 5.2 Ordenamentos magnéticos tridimensionais

Até aqui, as interpretações das propriedades magnéticas observadas nos compostos  $AB_2O_6$  foram baseadas em modelos de Heisenberg anisotrópicos ou em modelos de Ising **bidimensionais**, envolvendo interações de troca competitivas entre diferentes vizinhos [23, 24, 49]. A natureza quase-bidimensional dos sistemas analisados foi confirmada através dos ajustes dos dados de susceptibilidade com a expansão em série de altas temperaturas para esses modelos planares [23, 49]. Os parâmetros de troca obtidos através desses ajustes provaram ser consistentes com os ordenamentos magnéticos observados para os planos  $ab$ , como vimos nas seções anteriores deste capítulo. Porém, conforme discutido na Sec. 2.3.2, as estruturas magnéticas obtidas a partir dos experimentos de difração de nêutrons são tridimensionais, e algumas delas diferem somente ao longo da direção  $c$ . Isto significa que as interações interplanos, embora fracas, desempenham um papel relevante na estabilidade das estruturas magnéticas de baixa temperatura.

É necessário, portanto, complementar nossa compreensão desses sistemas adicionando interações de troca interplanos aos modelos mencionados acima e determinando regiões de valores dos acoplamentos interplanos que sejam compatíveis com cada uma das estruturas tridimensionais observadas. Infelizmente, a existência de dois íons magnéticos por célula unitária da estrutura cristalina e a necessidade de se levar em conta interações de troca competitivas entre primeiros e segundos vizinhos em cada direção tornam a tarefa de estender o tratamento de séries de altas temperaturas extremamente difícil. Por esta razão, optamos por uma abordagem mais simples, baseada essencialmente na capacidade da aproximação de campo médio de capturar a periodicidade correta de uma estrutura magnética. Para um único spin por célula unitária e interações de troca isotrópicas da forma  $J_{ij}\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$ , as componentes de Fourier da susceptibilidade paramagnética em campo médio são dadas por

$$\chi(\mathbf{q}) = \frac{C}{T - 2CJ(\mathbf{q})}, \quad (5.6)$$

onde  $C$  é a constante de Curie,  $T$  é a temperatura, e  $J(\mathbf{q})$  denota a transformada de Fourier dos acoplamentos de troca  $J_{ij}$ . Assim, a susceptibilidade dependente de  $\mathbf{q}$  que diverge na temperatura mais alta ( $T_N$ ) corresponde a um vetor de onda  $\mathbf{Q}$  tal que  $J(\mathbf{Q}) \equiv \max [J(\mathbf{q})]$ .

Este é o vetor de onda que descreve a estrutura magnética ordenada, isto é, a componente de Fourier  $\mathbf{M}(\mathbf{Q})$  da magnetização que é não nula abaixo de  $T_N$  na ausência de campo aplicado.

Quando existe mais de um átomo magnético por célula unitária, e/ou na presença de anisotropia, as constantes de troca definem uma *matriz de troca*. No espaço de vetor de onda, para  $r$  átomos magnéticos por célula unitária, tem-se uma matriz quadrada de dimensão  $3r$ . O maior autovalor desta matriz,  $\lambda(\mathbf{Q})$ , dá o vetor  $\mathbf{Q}$  correspondendo à ordem magnética que é estabilizada na transição, enquanto o autovetor correspondente  $\mathbf{v}(\mathbf{Q})$  fornece informação sobre a configuração de momentos magnéticos dentro da célula unitária.

Este método foi empregado em vários estudos de ordenamento magnético em sólidos há algumas décadas [50–54] e apresentado em uma forma sistemática por Bertaut [55,56]. Aqui usaremos o método de Bertaut em conexão com uma generalização dos modelos propostos anteriormente para o sistema  $A_x A'_{1-x} \text{Ta}_2\text{O}_6$ , para estudar a existência e a estabilidade das várias fases magnéticas descritas acima.

### 5.2.1 Modelo tridimensional

Com base nos modelos planares desenvolvidos anteriormente [23, 24, 49], vamos construir um modelo de Heisenberg anisotrópico, com interações de troca entre primeiros e segundos vizinhos tanto no plano  $ab$  quanto entre planos. Iniciamos com a constatação de que as duas famílias de planos magnéticos distintos presentes nestes compostos, que rotularemos por  $\alpha$  e  $\beta$ , correspondem a duas sub-redes da estrutura  $P4_2/mnm$ . Uma vez que os eixos de anisotropia dos sítios do tipo  $\alpha$  e  $\beta$  são perpendiculares, definiremos as coordenadas de spin tal que os eixos  $x$  e  $y$  correspondam às direções  $[110]$  e  $[\bar{1}10]$  da rede, respectivamente, enquanto o eixo  $z$  ficará ao longo de  $[001]$ .

Escrevemos o hamiltoniano separando as contribuições planar (pl) e interplanos (ip),

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{pl}}^{\alpha} + \mathcal{H}_{\text{pl}}^{\beta} + \mathcal{H}_{\text{ip}}, \quad (5.7)$$

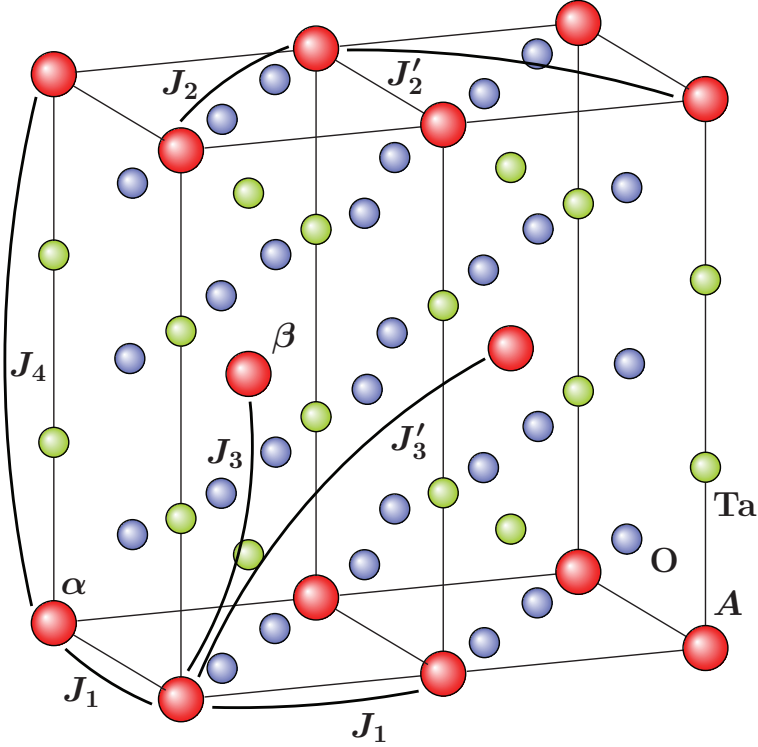
onde

$$\mathcal{H}_{\text{pl}}^{\alpha} = -2J_1 \sum_{\langle ij \rangle}^{\text{nn}} \mathbf{S}_{i\alpha} \cdot \mathbf{S}_{j\alpha} - 2J_2 \sum_{\langle ij \rangle}^{[110]} \mathbf{S}_{i\alpha} \cdot \mathbf{S}_{j\alpha} - 2J_2' \sum_{\langle ij \rangle}^{[\bar{1}10]} \mathbf{S}_{i\alpha} \cdot \mathbf{S}_{j\alpha} - D \sum_i (S_{i\alpha}^x)^2, \quad (5.8)$$

$$\mathcal{H}_{\text{pl}}^{\beta} = -2J_1 \sum_{\langle ij \rangle}^{\text{nn}} \mathbf{S}_{i\beta} \cdot \mathbf{S}_{j\beta} - 2J_2' \sum_{\langle ij \rangle}^{[110]} \mathbf{S}_{i\beta} \cdot \mathbf{S}_{j\beta} - 2J_2 \sum_{\langle ij \rangle}^{[\bar{1}10]} \mathbf{S}_{i\beta} \cdot \mathbf{S}_{j\beta} - D \sum_i (S_{i\beta}^y)^2, \quad (5.9)$$

$$\mathcal{H}_{\text{ip}} = -2J_3 \sum_{\langle ij \rangle}^{\text{nn}} \mathbf{S}_{i\alpha} \cdot \mathbf{S}_{j\beta} - 2J_3' \sum_{\langle ij \rangle}^{\text{nnn}} \mathbf{S}_{i\alpha} \cdot \mathbf{S}_{j\beta} - 2J_4 \sum_{\langle ij \rangle}^{[001]} \mathbf{S}_{i\alpha} \cdot \mathbf{S}_{j\alpha} - 2J_4 \sum_{\langle ij \rangle}^{[001]} \mathbf{S}_{i\beta} \cdot \mathbf{S}_{j\beta}. \quad (5.10)$$

Para uma melhor visualização dos diversos acoplamentos de troca, eles estão representados esquematicamente na Fig. 5.7. Note que o hamiltoniano interplanos contém não só termos conectando sub-redes ( $J_3$  e  $J_3'$ ), mas também pertencentes a uma mesma sub-rede ( $J_4$ ). A notação  $\langle ij \rangle$  indica interação apenas entre pares de sítios que são vizinhos mais próximos ao longo das direções especificadas sobre as somas, exceto para primeiros vizinhos no plano



**Figura 5.7:** Duas células unitárias da estrutura  $ATa_2O_6$ , mostrando os sítios magnéticos  $\alpha$  e  $\beta$ , bem como pares de íons magnéticos ilustrativos interagindo via os acoplamentos de troca aparecendo nas Eqs. (5.8–5.10).

(termos com  $J_1$ ), e para as somas contendo termos de conexão entre as sub-redes, onde nos referimos a primeiros (nn) e segundos vizinhos (nnn) em planos adjacentes.

Podemos ver a anisotropia como um “acoplamento de troca local” envolvendo uma única componente do spin. Com isto, o hamiltoniano pode ser escrito em uma forma compacta,

$$\mathcal{H} = \sum_{ij} \sum_{\alpha\beta} \sum_{\mu\nu} S_{i\alpha}^\mu J_{ij}^{\alpha\mu,\beta\nu} S_{j\beta}^\nu, \quad (5.11)$$

onde a soma sobre sítios da rede agora inclui os termos com  $i = j$  (anisotropia) e todos os sítios que são conectados por interações de troca. Após a transformada de Fourier, podemos organizar a matriz das interação de troca no espaço de vetor de onda na forma

$$\mathcal{J}(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} \eta(\mathbf{k}) & \delta(\mathbf{k}) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \delta(\mathbf{k}) & \gamma_0(\mathbf{k}) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \eta_0(\mathbf{k}) & \delta(\mathbf{k}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta(\mathbf{k}) & \gamma(\mathbf{k}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \eta_0(\mathbf{k}) & \delta(\mathbf{k}) \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \delta(\mathbf{k}) & \gamma_0(\mathbf{k}) \end{bmatrix}, \quad (5.12)$$

onde cada um dos blocos  $2 \times 2$  corresponde a uma dada componente de spin (na ordem  $x$ ,  $y$ ,  $z$  ao longo da diagonal) para ambos sítios magnéticos, e os elementos de matriz podem ser escritos como segue.

$$\eta_0(\mathbf{k}) = 2J_1 [\cos k_a + \cos k_b] + 2J_2 \cos(k_a + k_b) + 2J'_2 \cos(k_a - k_b) + 2J_4 \cos k_c, \quad (5.13)$$

$$\eta(\mathbf{k}) = \eta_0(\mathbf{k}) + D, \quad (5.14)$$

$$\gamma_0(\mathbf{k}) = 2J_1 [\cos k_a + \cos k_b] + 2J_2 \cos(k_a - k_b) + 2J'_2 \cos(k_a + k_b) + 2J_4 \cos k_c, \quad (5.15)$$

$$\gamma(\mathbf{k}) = \gamma_0(\mathbf{k}) + D, \quad (5.16)$$

$$\delta(\mathbf{k}) = 8 \cos\left(\frac{k_a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_b}{2}\right) \cos\left(\frac{k_c}{2}\right) \left\{ J_3 - 2J'_3 \left[ 3 - 2 \cos^2\left(\frac{k_a}{2}\right) - 2 \cos^2\left(\frac{k_b}{2}\right) \right] \right\}, \quad (5.17)$$

onde definimos as componentes de vetor de onda adimensionais  $k_a \equiv \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}$ ,  $k_b \equiv \mathbf{k} \cdot \mathbf{b}$ ,  $k_c \equiv \mathbf{k} \cdot \mathbf{c}$ , em termos dos vetores ortogonais da célula primitiva da rede tetragonal, para os quais temos  $|\mathbf{a}| = |\mathbf{b}| \neq |\mathbf{c}|$ . Com esta notação, o vetor  $Q$  de uma dada estrutura magnética, ou seja, o vetor  $\mathbf{k}$  correspondente ao máximo global de todos os autovalores, difere por uma fator  $2\pi$  do vetor de propagação usual da análise de difração de nêutrons.

Os blocos de  $\mathcal{J}(\mathbf{k})$  podem ser diagonalizados separadamente, de modo que os seis autovalores podem ser escritos como

$$\begin{aligned}\lambda_{1\pm}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{2} \left\{ [\eta(\mathbf{k}) + \gamma_0(\mathbf{k})] \pm \sqrt{[\eta(\mathbf{k}) - \gamma_0(\mathbf{k})]^2 + 4\delta^2(\mathbf{k})} \right\}, \\ \lambda_{2\pm}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{2} \left\{ [\eta_0(\mathbf{k}) + \gamma(\mathbf{k})] \pm \sqrt{[\eta_0(\mathbf{k}) - \gamma(\mathbf{k})]^2 + 4\delta^2(\mathbf{k})} \right\}, \\ \lambda_{3\pm}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{2} \left\{ [\eta_0(\mathbf{k}) + \gamma_0(\mathbf{k})] \pm \sqrt{[\eta_0(\mathbf{k}) - \gamma_0(\mathbf{k})]^2 + 4\delta^2(\mathbf{k})} \right\}.\end{aligned}\quad (5.18)$$

Os autovetores normalizados correspondentes são

$$\begin{aligned}\mathbf{v}_{1+}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{\xi_1(\mathbf{k})} (1, \phi_1(\mathbf{k}), 0, 0, 0, 0), \\ \mathbf{v}_{1-}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{\xi_1(\mathbf{k})} (-\phi_1(\mathbf{k}), 1, 0, 0, 0, 0),\end{aligned}\quad (5.19)$$

e similarmente para  $\mathbf{v}_{2\pm}(\mathbf{k})$  e  $\mathbf{v}_{3\pm}(\mathbf{k})$ , em termos de  $\xi_2(\mathbf{k})$ ,  $\xi_3(\mathbf{k})$ ,  $\phi_2(\mathbf{k})$ , e  $\phi_3(\mathbf{k})$  nas respectivas posições nos autovetores, com as definições

$$\begin{aligned}\phi_1(\mathbf{k}) &= [\lambda_{1+}(\mathbf{k}) - \eta(\mathbf{k})] / \delta(\mathbf{k}) = -[\lambda_{1-}(\mathbf{k}) - \gamma_0(\mathbf{k})] / \delta(\mathbf{k}), \\ \phi_2(\mathbf{k}) &= [\lambda_{2+}(\mathbf{k}) - \eta_0(\mathbf{k})] / \delta(\mathbf{k}) = -[\lambda_{2-}(\mathbf{k}) - \gamma(\mathbf{k})] / \delta(\mathbf{k}), \\ \phi_3(\mathbf{k}) &= [\lambda_{3+}(\mathbf{k}) - \eta_0(\mathbf{k})] / \delta(\mathbf{k}) = -[\lambda_{3-}(\mathbf{k}) - \gamma_0(\mathbf{k})] / \delta(\mathbf{k}), \\ \xi_l(\mathbf{k}) &= \sqrt{1 + \phi_l^2(\mathbf{k})} \quad (l = 1, 2, 3).\end{aligned}\quad (5.20)$$

No caso de anisotropia forte, como somente  $\gamma(\mathbf{k})$  e  $\eta(\mathbf{k})$  contêm  $D$ , o autovalor máximo pode ser apenas  $\lambda_{1+}(\mathbf{k})$  ou  $\lambda_{2+}(\mathbf{k})$ . Inspeccionando as equações (5.13–5.18), pode-se ver que esses dois autovalores são equivalentes sob a permutação  $J_2 \leftrightarrow J'_2$ , acompanhada da troca das componentes  $x$  e  $y$  dos autovetores  $\mathbf{v}_{1\pm}$  e  $\mathbf{v}_{2\pm}$ . Isto corresponde a mover-se entre as duas famílias de planos magnéticos que diferem por uma rotação de  $90^\circ$  dos eixos de anisotropia. Devido a esta equivalência, optamos por focalizar a análise sobre  $\lambda_{1+}(\mathbf{k})$ , para o qual o eixo de anisotropia fica ao longo da direção  $[1,1,0]$ , ou seja, os planos  $\alpha$  na notação das Eqs. (5.8–5.10). Obviamente, a solução completa deve combinar  $\lambda_{1+}(\mathbf{k})$  e  $\lambda_{2+}(\mathbf{k})$  para descrever a magnetização em todos os planos da rede.

## 5.2.2 Análise das estruturas magnéticas

Com o modelo estabelecido e a matriz das interações de troca determinada, aplicaremos agora o método de Bertaut para analisar as estruturas magnéticas observadas nos compostos  $A_x A'_{1-x} \text{Ta}_2\text{O}_6$ . Como existem muitos parâmetros de acoplamento e, em princípio, a primeira zona de Brillouin inteira para explorar, adotaremos a seguinte estratégia. Dado que a fase paramagnética de toda a família de compostos foi bem descrita por um modelo planar com forte anisotropia (modelo de Ising), como vimos na seção 5.1.3, vamos começar verificando se os parâmetros de troca determinados através do ajuste da susceptibilidade com o modelo planar correspondem efetivamente a um máximo do autovalor  $\lambda_{1+}(\mathbf{k})$  para planos desacoplados. No próximo passo, então, “ligaremos” o acoplamento interplanos e estudaremos também o máximo ao longo da direção transversal. Isto será particularmente importante para comparar as fases AFC, AFI, e AFN, que têm a mesma estrutura planar mas ordenamentos diferentes ao longo do eixo  $c$ .

## 5.2.3 Estruturas magnéticas para planos desacoplados

Conforme mencionamos anteriormente, o autovalor relevante da matriz das interações de troca é  $\lambda_{1+}(\mathbf{k})$ . Quando os parâmetros de acoplamento interplanos  $J_3$ ,  $J'_3$  e  $J_4$  são tomados como sendo zero nas Eqs. (5.13–5.18), esse autovalor assume a forma planar

$$\lambda_{1+}^{\text{pl}}(k_a, k_b) = D + 2J_1(\cos k_a + \cos k_b) + 2J_2 \cos(k_a + k_b) + 2J'_2 \cos(k_a - k_b). \quad (5.21)$$

Igualando a zero as derivadas de  $\lambda_{1+}^{\text{pl}}(k_a, k_b)$  com relação aos seus argumentos, podemos somar e subtrair as equações resultantes para obter

$$\begin{aligned} J_1(\sin k_a + \sin k_b) + 2J_2 \sin(k_a + k_b) &= 0, \\ J_1(\sin k_a - \sin k_b) + 2J'_2 \sin(k_a - k_b) &= 0. \end{aligned} \quad (5.22)$$

Pode-se ver facilmente que estas equações têm soluções para  $(k_a, k_b)$  igual a  $(0, 0)$  (ferromagnética),  $(\pi, \pi)$  (AF do tipo Néel) e  $(0, \pi)$  ou  $(\pi, 0)$ , a última correspondente à estrutura AF1 apresentada na seção 5.1.1, que é a parte planar da estrutura AFF referida na



seção 2.3.2. Além destas, nós temos soluções “não triviais” para  $k_a = k_b \equiv \kappa$ , com

$$\cos \kappa = -\frac{J_1}{2J_2}, \quad (5.23)$$

e para  $k_a = -k_b \equiv \kappa'$ , com

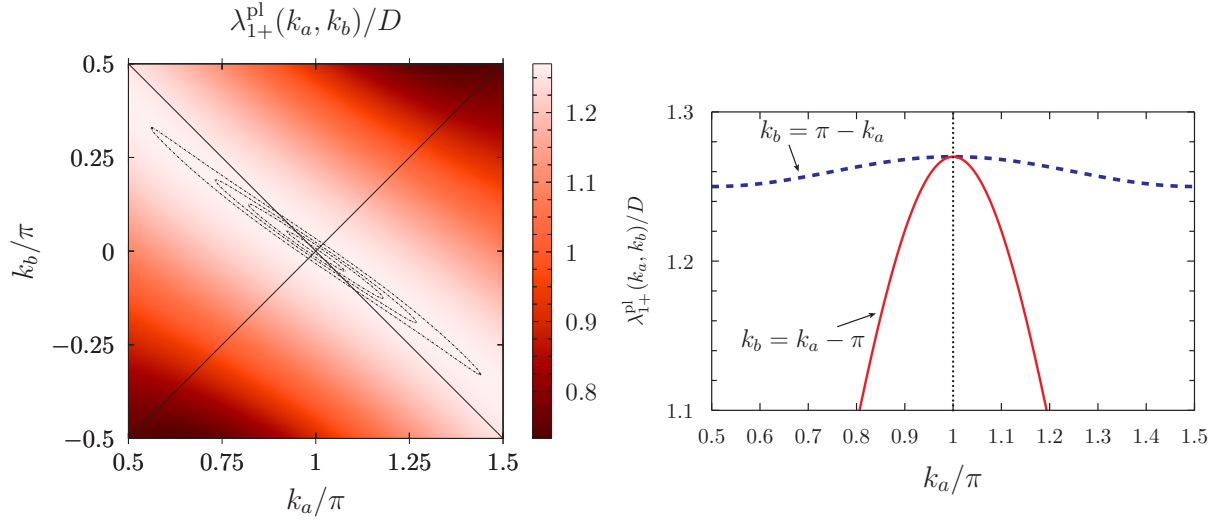
$$\cos \kappa' = -\frac{J_1}{2J_2'}, \quad (5.24)$$

para  $|J_1| < 2|J_2|$  ou  $|J_1| < 2|J_2'|$ , respectivamente. Estas duas últimas soluções diferem por uma rotação de  $90^\circ$  do vetor de onda e pela troca de  $J_2$  e  $J_2'$ . Portanto, quando a solução  $(\kappa, \kappa)$  for estável nos planos  $\alpha$ , a solução  $(-\kappa, \kappa)$  será estável nos planos  $\beta$ , uma vez que a última corresponde a substituir  $J_2$  por  $J_2'$  na Eq. (5.24), como discutido após a Eq. (5.20).

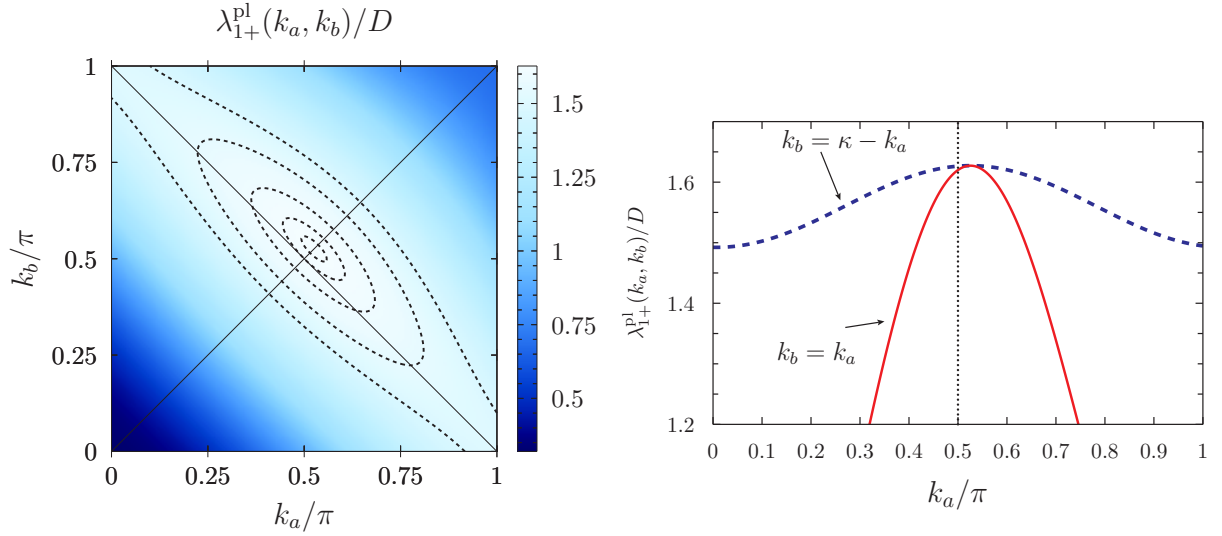
Quando existe mais de um máximo no espaço  $\mathbf{k}$ , a solução física corresponde ao maior deles, o que dependerá dos valores específicos dos parâmetros do modelo. Neste sentido, o parâmetro de anisotropia  $D$  desempenha um papel importante, apesar de não estar presente nas equações obtidas a partir das derivadas do autovalor  $\lambda_{1+}^{\text{pl}}(k_a, k_b)$ .

Como um teste da consistência, utilizamos dois conjuntos de valores das constantes de troca, determinadas com o modelo planar (ver seção 2.3.2 e Ref. [49]) para duas composições ilustrativas na série  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ . Para uma amostra rica em Fe próxima de  $x = 0.6$  temos  $J_1 = 0.48$  K,  $J_2 = -1.3$  K, e  $J_2' = -0.05$  K. Para uma amostra rica em Co próxima da transição entre as fases AFC e AFI ( $x \lesssim 0.2$ ) os valores são  $J_1 = -0.45$  K,  $J_2 = -2.8$  K, e  $J_2' = 0.3$  K. Usamos esses valores no presente modelo, escolhendo um valor grande para a anisotropia ( $D = 10$  K) para se aproximar do limite Ising, e tomando os acoplamentos interplanos como sendo zero nesta primeira verificação. Na Fig. 5.8(a) mostramos um gráfico da intensidade e alguns contornos de  $\lambda_{1+}^{\text{pl}}(k_a, k_b)$  para o caso rico em Fe. Apesar do máximo ser muito estendido ao longo da linha quase perpendicular à direção  $k_b = k_a$ , sua localização no ponto  $(\pi, 0)$  é claramente visível. Para confirmar isto, na Fig. 5.8(b) mostramos que o ponto  $(\pi, 0)$  é um máximo ao longo de ambas as linhas. Os gráficos correspondentes para o caso rico em Co são mostrados na Fig. 5.9, onde a posição do máximo é consistente com o valor  $\kappa$  calculado através da Eq. (5.23).

Note que  $(\kappa, \kappa)$  é um vetor de onda incomensurável ( $\kappa \simeq 0.52\pi$ ), embora esteja próximo de  $(\pi/2, \pi/2)$ , que corresponde às componentes no plano  $ab$  dos vetores de propagação para ambas as estruturas magnéticas AFC e AFI. Inspeccionando os autovetores  $\mathbf{v}_{1+}(\mathbf{k})$  e



**Figura 5.8:** Esquerda: Mapa de cores e alguns contornos do autovalor  $\lambda_{1+}^{\text{pl}}(k_a, k_b)$  para  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$  com  $x \simeq 0.6$ , supondo planos desacoplados. Os parâmetros de troca e anisotropia são  $J_1 = 0.48$  K,  $J_2 = -1.3$  K,  $J'_2 = -0.05$  K e  $D = 10$  K. Direita: Gráfico ao longo do cruzamento de duas linhas, confirmando a posição do máximo em  $(\pi, 0)$ .



**Figura 5.9:** Gráficos como os da Fig. 5.8, mas agora para os valores dos parâmetros  $J_1 = -0.45$  K,  $J_2 = -2.8$  K, e  $J'_2 = 0.3$  K, correspondentes a  $x \lesssim 0.2$ . O valor de  $\kappa$  é determinado usando a Eq. (5.23). Note que o máximo é um vetor de onda incomensurável, levemente deslocado de  $(\pi/2, \pi/2)$ , o vetor de ordenamento observado via difração de nêutrons.

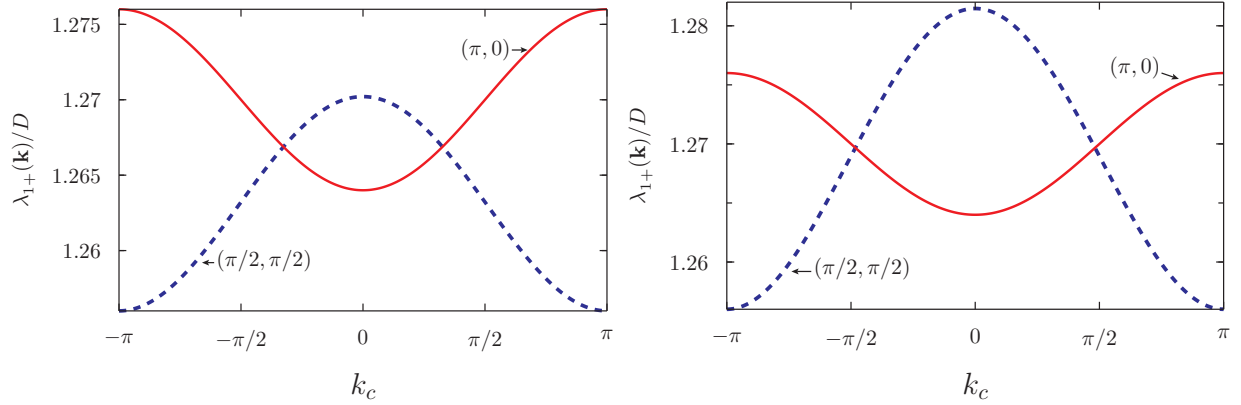
$\mathbf{v}_{2+}(\mathbf{k})$  [Eqs. (5.19–5.20)], podemos ver facilmente que cada spin encontra-se essencialmente alinhado com o eixo de anisotropia local quando  $D$  é grande e os planos são fracamente acoplados. Assim, se  $\mathbf{Q}$  é incomensurável, o valor do momento local  $|\langle \mathbf{S}_i \rangle|$  é modulado. Porém, em baixas temperaturas os momentos magnéticos não podem ser modulados porque  $|\langle \mathbf{S}_i \rangle| \rightarrow S$ , o que implica que as estruturas magnéticas tornam-se comensuráveis. Com os parâmetros considerados acima, a estrutura incomensurável é muito próxima daquela comensurável com  $(\pi/2, \pi/2)$ , que se torna a estrutura estável. Para temperaturas mais próximas de  $T_N$ , uma vez que os valores médios dos spins não precisam mais ser máximos, poderíamos observar transições do tipo comensurável-incomensurável. Neste sentido, nosso modelo é qualitativamente similar ao bem conhecido modelo ANNNI, [57] que mostra uma sequência de transições gerando a famosa “escada do diabo” (*devil’s staircase*).

### 5.2.4 Efeito do acoplamento entre planos

Seguindo nossa estratégia, vamos estudar agora a estabilidade das soluções no plano mostradas nas Figs. 5.8 e 5.9 na presença de acoplamento entre planos, determinando também qual é a periodicidade favorecida na direção  $c$ .

Tendo em mente que estamos analisando o autovalor  $\lambda_{1+}(\mathbf{k})$ , dado pela primeira linha da Eq. (5.18), podemos ver, a partir da Eq. (5.17), que as interações entre planos mais próximos,  $J_3$  e  $J'_3$ , não contribuem se qualquer uma das componentes do vetor de onda é igual a  $\pi$ . Quando isso acontece,  $k_c = \pi$  é favorecido para  $J_4 < 0$ , como mostrado pela Eq. (5.13). Isto é consistente com os resultados experimentais para compostos ricos em Fe na série  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ , para os quais a estrutura AFF, apresentada na Sec. 2.3.2, foi observada. Seu vetor de propagação  $(1/2, 0, 1/2)$  corresponde a  $(k_a, k_b, k_c) = (\pi, 0, \pi)$ .

Ainda que os acoplamentos  $J_3$  e  $J'_3$  não afetem o valor de  $\lambda_{1+}(\pi, 0, \pi)$ , devemos testar a estabilidade deste máximo para valores crescentes desses parâmetros, uma vez que outros vetores de onda poderiam gerar um autovalor maior. A partir da Eq. (5.17), vemos que esses dois acoplamentos contribuem predominantemente na combinação  $J_3 - 6J'_3$  perto da solução AFF, de modo que eles maximizam  $\delta(\mathbf{k})$  quando seus sinais são opostos. Verificamos numericamente que a estrutura AFF é estável se todos os acoplamentos interplanos são



**Figura 5.10:** Comportamento do autovalor  $\lambda_{1+}(\mathbf{k})$  em função de  $k_c$  para  $(k_a, k_b)$  fixos nos valores dos máximos obtidos para planos desacoplados. No lado esquerdo, onde o máximo global está em  $(\pi, 0, \pi)$ , os valores das constantes de troca são  $J_1 = 0.48$  K,  $J_2 = -1.3$  K,  $J'_2 = -0.05$  K,  $J_3 = 0.30$  K,  $J'_3 = -0.10$  K e  $J_4 = -0.05$  K. A única diferença do lado direito é que o valor absoluto de  $J'_3$  aumenta de 0.10 para 0.15 K. Isto é suficiente para que o máximo secundário em  $(\pi/2, \pi/2, 0)$  se torne o máximo global.

fracos, isto é, se seus valores absolutos são uma ordem de magnitude menores do que aqueles das interações  $J_1$  e  $J_2$ , que são dominantes no plano. Porém, se os valores absolutos de  $J_3$  e  $J'_3$  tornam-se da mesma ordem de magnitude daqueles de  $J_1$  e  $J_2$ , aparece em competição um outro máximo, correspondente a um vetor de onda para o qual  $k_c = 0$  e  $k_a = k_b = \kappa$ , com  $\kappa (\simeq \pi/2)$  dado pela Eq. (5.23). Este máximo torna-se o máximo global para valores suficientemente grandes de  $J_3$  e/ou  $|J'_3|$ . Isto é mostrado na Fig. 5.10. O vetor de onda  $(\pi/2, \pi/2, 0)$  corresponde ao vetor de propagação  $(1/4, 1/4, 0)$  associado à estrutura AFI, apresentada na Sec. 2.3.2. O fato de que esta estrutura não é observada experimentalmente para compostos ricos em Fe é consistente com a análise acima, pois seria necessária a presença de interações muito fortes entre planos.

Repetiremos agora esta análise usando as constantes de troca planares obtidas para as amostras ricas em Co da mesma série, para as quais uma transição entre as estruturas AFC e AFI (ver Sec. 2.3.2) foi observada com a alteração da composição. Em primeiro lugar, observamos que a posição do máximo no vetor incomensurável  $(\kappa, \kappa)$ , mostrado na Fig. 5.9, é muito estável contra o acoplamento interplanos. Podemos compreender isso

matematicamente notando que o valor da raiz quadrada contendo  $\delta(\mathbf{k})$  na expressão para  $\lambda_{1+}(\mathbf{k})$  [ver Eq. (5.18)] é dominado pela anisotropia  $D$  e pela constante de troca planar mais forte,  $J_2$ . As duas estruturas competindo nesta região de composições diferem somente pelas suas periodicidades ao longo do eixo  $c$ , tendo-se  $k_c = \pi/2$  na estrutura AFC e  $k_c = 0$  na AFI. Para valores razoáveis de  $J_3$  e  $J'_3$ , isto é, substancialmente menores do que os acoplamentos intra-plano, a escolha entre essas duas estruturas magnéticas é feita por  $J_4$ , que não contribui para AFC mas favorece AFI quando assume um valor positivo, como pode ser verificado na Eq. (5.13). Mais uma vez, notamos que o sistema, pelo menos em baixas temperaturas ( $T \lesssim 2$  K), é encontrado na ordem comensurável com vetor de propagação  $(\pi/2, \pi/2, \pi/2)$  ao invés daquela incomensurável determinada pelo autovalor máximo da matriz das interações de troca.

Como mencionamos anteriormente, além das estruturas magnéticas AFC e AFI, a fase AFN, presente na série  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ , também mostra o mesmo padrão no plano, mas tem  $k_c = \pi$ . Por esta razão, a estabilidade da estrutura AFC apresenta algumas sutilezas que merecem uma análise mais aprofundada. A partir das Eqs. (5.13–5.18), podemos escrever uma equação para  $\lambda_{1+}(\mathbf{k})$  como uma função de  $k_c$  com  $k_a = k_b = \pi/2$  fixos,

$$\lambda_{1+}(\pi/2, \pi/2, k_c) = \frac{1}{2} \left\{ D + \sqrt{[D - 4(J_2 - J'_2)]^2 + 64(J_3 - 2J'_3)^2 \cos^2\left(\frac{k_c}{2}\right)} \right\} + 2J_4 \cos k_c. \quad (5.25)$$

Agora, substituindo  $k_c$  por 0,  $\pi/2$ , e  $\pi$ , obtemos, respectivamente,

$$\begin{aligned} \lambda_{1+}^{\text{AFI}} &= \frac{1}{2} \left\{ D + \sqrt{[D - 4(J_2 - J'_2)]^2 + 64(J_3 - 2J'_3)^2} \right\} + 2J_4, \\ \lambda_{1+}^{\text{AFC}} &= \frac{1}{2} \left\{ D + \sqrt{[D - 4(J_2 - J'_2)]^2 + 32(J_3 - 2J'_3)^2} \right\}, \\ \lambda_{1+}^{\text{AFN}} &= D - 2(J_2 - J'_2) - 2J_4. \end{aligned} \quad (5.26)$$

Podemos reescrever essas equações como

$$\begin{aligned} \lambda_{1+}^{\text{AFI}} &= \lambda_0 + \frac{1}{2}\tilde{D} \left[ \sqrt{1 + 4\left(\frac{\delta_3}{D}\right)^2} - 1 \right] + 2J_4, \\ \lambda_{1+}^{\text{AFC}} &= \lambda_0 + \frac{1}{2}\tilde{D} \left[ \sqrt{1 + 2\left(\frac{\delta_3}{D}\right)^2} - 1 \right], \\ \lambda_{1+}^{\text{AFN}} &= \lambda_0 - 2J_4, \end{aligned} \quad (5.27)$$

onde  $\lambda_0$  é o autovalor na ausência do acoplamento interplanos,  $\tilde{D} \equiv D - 4(J_2 - J'_2)$ , e  $\delta_3 \equiv 4(J_3 - 2J'_3)$ . É fácil ver que  $J_4 > 0$  estabiliza a estrutura AFI, enquanto  $J_4 < 0$  tende a favorecer AFN, mas não é claro o que acontece se  $J_4$  é muito pequeno e negativo, uma vez que mesmo a fase AFI pode ser estável nesse limite. Expandindo as raízes quadradas até segunda ordem, obtemos que a fase AFC é estável se  $J_4$  é negativo e seu valor absoluto satisfaz as condições

$$\frac{1}{2} \frac{\delta_3^2}{\tilde{D}} - \frac{3}{4} \frac{\delta_3^4}{\tilde{D}^3} < 2|J_4| < \frac{1}{2} \frac{\delta_3^2}{\tilde{D}} - \frac{1}{4} \frac{\delta_3^4}{\tilde{D}^3}. \quad (5.28)$$

Esta região estreita de estabilidade da fase AFC é consistente com a observação experimental de que ela é suprimida em favor de AFI com apenas cerca de 1% de substituição de Fe por Co.

Resumindo a discussão acima, podemos destacar os seguintes pontos relativos às fases magnéticas observadas na série  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ .

1. A estrutura AFF, com vetor de propagação  $(1/2, 0, 1/2)$ , que é observada nos compostos ricos em Fe da série  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ , é estabilizada essencialmente pelos parâmetros de acoplamento planares e pelo sinal do acoplamento interplanos  $J_4$ . A periodicidade  $k_c = \pi$  observada ao longo da direção  $c$  da rede é consistente com  $J_4 < 0$ . Esta estrutura é muito robusta contra as variações das interações de troca entre planos mais próximos,  $J_3$  e  $J'_3$ , cujos efeitos cancelam-se exatamente no vetor  $\mathbf{k}$  que descreve a ordem magnética.
2. As estruturas AFC e AFI, respectivamente com vetores de propagação  $(1/4, 1/4, 1/4)$  e  $(1/4, 1/4, 0)$ , apresentam o mesmo padrão de spins no plano  $ab$ , que difere daquele da estrutura AFF devido às mudanças significativas observadas nos valores das interações de troca planares [49] ao redor de  $x = 0.46$ . Estas mudanças são: (i) inversão de sinal da interação de primeiros vizinhos  $J_1$ , que é positiva para  $x$  acima de 0.46 e negativa abaixo; (ii) mudança de sinal das interações de segundos vizinhos na direção perpendicular ao eixo de anisotropia,  $J'_2$ , que é positiva para baixo  $x$  mas torna-se pequena e negativa para  $x > 0.46$ ; (iii) reforço da interação de segundos vizinhos ao longo do eixo de anisotropia,  $J_2$ , na região de baixo  $x$  (sem alterar seu caráter AFF).

Enquanto  $J_4 > 0$  favorece a fase AFI, é necessário  $J_4 < 0$  e um ajuste fino de  $J_3$ ,  $J'_3$ , e  $|J_4|$  para explicar a transição de AFI para AFC que ocorre em concentrações de Fe muito baixas ( $x \sim 0.01$ ).

3. A estrutura AFN, com vetor de propagação  $(1/4, 1/4, 1/2)$ , ocorre para composições com baixo conteúdo de Fe na série  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ . Usando dados de susceptibilidade magnética da Ref. [21], realizamos ajustes com a série de altas temperaturas apresentada na seção 5.1.2, obtendo os acoplamentos planares  $J_1 = -0.66$  K,  $J_2 = -4.9$  K, and  $J'_2 = 0.92$  K para  $\text{NiTa}_2\text{O}_6$ . A situação é muito similar ao caso de  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  (veja Fig. 5.9), com um máximo de  $\lambda_{1+}^{\text{pl}}(k_a, k_b)$  para  $k_a = k_b \equiv \kappa \simeq 0.52$ , este valor sendo dado pela Eq. (5.23). A estabilidade da fase AFN como estrutura tridimensional implica que os acoplamentos interplanos são tais que  $J_4 < 0$  e seu valor absoluto é suficientemente grande para evitar a região de estabilidade da fase AFC, dada por Eq. (5.28).

Os comentários acima implicam que a constante de troca  $J_4$  muda de sinal duas vezes ao longo da série  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ , sendo negativa para conteúdos de Fe alto ou muito baixo, e positiva na região intermediária  $0.01 < x < 0.46$ . Mudanças de sinais também ocorrem próximo de  $x = 0.46$  para as constantes de troca planares  $J_1$  e  $J'_2$ . Mudanças similares devem ocorrer na série  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ . Para compreender isso, precisamos ter em mente que estamos tratando com íons magnéticos no centro de octaedros distorcidos, cujos vértices são ocupados por íons de oxigênio. Assim, temos o que poderíamos chamar interações de super-troca *generalizadas*, que em alguns casos são mediadas por dois ou mais desses íons de oxigênio, e poderiam envolver também os cátions Ta. Somente  $J_2$  está associada com um caminho de super-troca que é um linha reta (veja Fig. 5.7). Todos os outros envolvem duas ou mais ligações com ângulos relativos distantes de  $180^\circ$ , casos em que mudanças entre acoplamentos AF e FM normalmente ocorrem [46–48], como já discutimos na seção 5.1.3. À medida que a composição de cátions magnéticos muda, as distorções dos octaedros que os cercam são modificadas, o que pode levar a importantes variações no sinal e intensidade dos acoplamentos de troca.

# Capítulo 6

## Conclusões

Neste trabalho, com o intuito de dar uma contribuição ao estudo do magnetismo dos óxidos isolantes do tipo  $AB_2O_6$ , atacamos o problema com uma abordagem teórico-experimental.

No que concerne ao aspecto teórico, após constatarmos a inconsistência do modelo usualmente utilizado para ajustar a susceptibilidade paramagnética com os ordenamentos magnéticos planares observados para a série  $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$ , propusemos um modelo alternativo e recalculamos a série de altas temperaturas. Os valores das constantes de troca obtidos através dos novos ajustes dos dados da susceptibilidade paramagnética mostram-se consistentes com os ordenamentos planares observados para essa série.

Tendo em vista os ordenamentos magnéticos observados experimentalmente indicam a relevância do acoplamento entre planos, apresentamos aqui o primeiro modelo tridimensional para descrever o magnetismo nos compostos  $A_xA'_{1-x}Ta_2O_6$ . Focamos principalmente a série  $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$ , para a qual extensas investigações experimentais foram reportadas previamente [13, 20, 49], mas também com resultados consistentes para  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$  [14, 22]. Com este modelo, obtivemos informações sobre as possíveis estruturas magnéticas através do estudo dos máximos da matriz das interações de troca no espaço  $\mathbf{k}$ , incluindo anisotropia de partícula única. Essa análise nos permitiu verificar a consistência das possíveis estruturas ordenadas magneticamente com os valores das constantes de troca obtidos a partir do ajuste dos dados de susceptibilidade magnética à série de altas temperaturas para um modelo bidimensional [49], no sentido de que esses



valores das constantes de troca correspondem a máximos de um autovalor da matriz de troca para o vetor de onda do ordenamento observado. Confirmamos, ainda, que a estabilidade das soluções está intimamente relacionada com a existência de uma forte anisotropia de campo cristalino e também verificamos a estabilidade das fases magnéticas observadas contra acoplamentos inter-planos fracos, consistente com a natureza quase-bidimensional do magnetismo nesses compostos. Além disso, conseguimos identificar relações relevantes entre as interações inter-planos para explicar os vetores de propagação tridimensionais completos das estruturas magnéticas observadas.

Esta análise pode ser aplicada a outros compostos da família  $AB_2O_6$ , como aqueles com Nb ou Sb no lugar de Ta. Alguns deles são ortorrômbicos em vez de tetragonais, mas a extensão é simples.

As informações reunidas aqui sobre o acoplamento entre os planos foram em boa parte qualitativas, restritas a sinais e ordens de grandeza das constantes de troca. Resultados mais quantitativos podem ser alcançados via abordagens diferentes. Uma alternativa seria desenvolver a série de altas temperaturas para a susceptibilidade magnética usando o modelo tridimensional completo proposto aqui, seguido por novos ajustes dos dados experimentais. Uma linha totalmente diferente de investigação envolveria cálculos de primeiros princípios (*ab initio*) das integrais de troca e anisotropia de campo cristalino, levando em conta as composições químicas reais dentro da célula unitária. Devido à complexidade estrutural dos compostos, ambas as abordagens são muito difíceis, mas seus resultados seriam de grande valor para um entendimento mais aprofundado das propriedades magnéticas destes sistemas. Devemos mencionar também que dados experimentais detalhados sobre as relações de dispersão de ondas de spin, tal como fornecido por medidas de difração inelástica de nêutrons em monocristais, seriam apropriadas para extrair informações sobre constantes de troca e parâmetros de anisotropia com o nosso modelo.

Já relacionado ao aspecto experimental, mas também com o objetivo de estudar o acoplamento entre planos magnéticos, sintetizamos amostras envolvendo substituições no sítio não magnético. Nosso intuito foi alterar de forma sistemática o espaçamento entre planos e, assim, seu acoplamento ao longo da direção  $c$ . Isso foi feito através da síntese

de compostos do tipo  $ANb_xTa_{2-x}O_6$  com  $A = Fe, Ni$  e  $Co$ , procurando permanecer na região de estabilidade da fase tetragonal, pois, a presença de  $Nb$  favorece uma estrutura ortorrômbica. A caracterização estrutural dessas amostras foi feita através de medidas de difração de nêutrons e raios-X, enquanto o estudo de suas propriedades magnéticas foi realizado através de medidas de magnetização, tanto em função do campo aplicado ( $M(H)$ ) quanto da temperatura ( $\chi(T)$ ), calor específico e difração de nêutrons a baixas temperaturas.

A aplicação do modelo bidimensional para ajuste da susceptibilidade magnética via série de altas temperaturas para as séries  $ANb_xTa_{2-x}O_6$  resultou em constantes de troca essencialmente independentes da concentração de  $Nb$  e compatíveis com as obtidas anteriormente para  $FeTa_2O_6$ ,  $CoTa_2O_6$  e  $NiTa_2O_6$ . Isso dá suporte à hipótese de que o comportamento da susceptibilidade na fase paramagnética é dominado pelas interações dentro dos planos magnéticos. Por outro lado, constatamos a redução gradual da temperatura de Néel com o aumento da concentração de  $Nb$ , bastante evidente na série  $FeNb_xTa_{2-x}O_6$ , que pode ser interpretado como indicativo de uma redução do acoplamento entre planos.

Estudos similares também foram realizados com os sistemas  $ASb_xTa_{2-x}O_6$  ( $A = Ni$  e  $Co$ ) e  $Ni_xCo_{1-x}Sb_2O_6$ , este último incluindo também uma substituição no sítio magnético. A análise da evolução dos parâmetros de rede bem como das temperaturas de Néel mostra que as mudanças observadas nas temperaturas de ordem dos compostos destas séries não podem ser associadas diretamente a uma simples modificação do espaçamento interplanos. Assim, para uma melhor compreensão dessas alterações nas temperaturas de ordem e, conseqüentemente nas interações, torna-se necessário investigar, por exemplo, o índice de distorção dos octaedros de oxigênio em função da concentração do íon adicionado. Conforme discutimos no capítulo 5, as constantes de troca têm forte dependência nos ângulos de ligação envolvendo os cátions magnéticos e os ânions intermediários, sendo esses ângulos, obviamente, alterados pelas distorções dos octaedros de oxigênio.

# Conclusion

Dans ce travail, afin d'apporter une contribution à l'étude du magnétisme des oxydes isolants comme  $AB_2O_6$ , nous avons attaqué le problème avec une approche double à la fois théorique et expérimentale. En ce qui concerne l'aspect théorique après avoir vérifié l'incohérence du modèle couramment utilisé pour ajuster la susceptibilité paramagnétique avec l'ordre magnétique observé pour les plans de la série  $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$ , nous avons proposé un modèle alternatif et recalculé la série de hautes températures. Les valeurs des constantes d'échange obtenues déduites des nouvelles données expérimentales et de l'ajustement de la susceptibilité paramagnétique sont en cohérence avec les arrangements observés dans le plan pour cette série de composés.

Nous présentons ici le premier modèle tridimensionnel pour décrire le magnétisme dans les composés  $A_xA'_{1-x}Ta_2O_6$ , en se concentrant principalement sur la série  $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$ , pour laquelle une vaste série d'étude expérimentale a été menée antérieurement [13,20,48]. Nos calculs sont aussi en accord avec les résultats expérimentaux pour  $NiTa_2O_6$  [14, 22]. Avec ce modèle, nous avons obtenu des informations sur les structures magnétiques possibles à partir de l'étude des maxima des matrices d'interaction d'échange dans l'espace des  $\mathbf{k}$ , en incluant l'anisotropie uniaxiale. Nous avons pu vérifier la cohérence des structures magnétiques possibles obtenues par ce modèle avec les valeurs des constantes d'échange obtenues à partir des données expérimentales de susceptibilité magnétique après ajustement par la série haute température du modèle à deux dimensions [48]. Cette étude confirme que la stabilité des solutions est étroitement liée à l'existence d'une anisotropie de champ cristallin solide. Nous avons également vérifié que la stabilité de la phase magnétique observée en fonction des couplages faibles entre plan était compatible avec le caractère

magnétique quasi-bidimensionnel de ces composés. En outre, nous avons aussi été en mesure d'identifier les relations pertinentes entre les interactions inter-plan pour expliquer les vecteurs de propagation à trois dimensions caractérisant les structures magnétiques observées. Cette analyse peut aussi être appliquée à d'autres composés de la famille  $AB_2O_6$ , tels que ceux pour lesquels Nb ou Sb est substitué à Ta. Certains d'entre eux présentent une structure orthorhombique au lieu de quadratique, mais l'extension du modèle est simple.

Les informations, qui sont réunies ici sur le couplage entre les plans sont en grande partie qualitatives, limitées à des signes et des ordres de grandeur des constantes d'échange. Des résultats plus quantitatifs sur ces interactions d'échange interplans pourraient être atteints grâce à des approches différentes. Une alternative serait de développer une série haute température de la susceptibilité à l'aide du modèle magnétique en trois dimensions proposé ici, suivi par de nouveaux ajustements des données expérimentales. Une ligne totalement différente de recherche impliquerait un calcul *ab initio* des intégrales d'échange et d'anisotropie du champ cristallin, en tenant compte de la composition chimique dans la cellule. En raison de la complexité structurale des composés, les deux approches sont très difficiles à mettre en oeuvre, mais les résultats seraient d'une grande valeur pour une compréhension plus large et plus profonde des propriétés magnétiques de ces systèmes. Il convient aussi de mentionner que les données expérimentales-détaillées relatives à la dispersion des ondes de spin, obtenues par les mesures de diffusion inélastique des neutrons dans les mono cristaux, seraient très précieuses pour extraire et quantifier les constantes d'échange et des paramètres d'anisotropie dans notre modèle et ainsi avoir une compréhension plus large des propriétés magnétiques de ces systèmes.

D'un point de vue expérimental, nous avons aussi synthétisé des échantillons en remplaçant les cations sur le site non magnétique afin d'étudier de manière systématique l'effet de l'écartement entre les plans pour modifier le couplage magnétique entre les plans et donc selon la direction  $c$ . Cela a été fait au travers de la synthèse des composés de type  $ANb_xTa_{2-x}O_6$  avec  $A = Fe, Ni$  et  $Co$ , tout en cherchant à rester dans la région de stabilité de la phase quadratique, parce que la présence du cation Nb favorise une structure orthorhombique. Les caractéristiques structurales des échantillons ont été obtenues à par-

tir des mesures de diffraction des rayons X et de neutrons, tandis que l'étude de leurs propriétés physiques a été menée par mesures magnétique à la fois en fonction du champ et de la température, chaleur spécifique et mesures de diffraction de neutrons à de basses températures. L'application du modèle à deux dimensions pour l'ajustement de la susceptibilité magnétique pour la série de haute température conduit à des constantes d'échange essentiellement indépendantes de la concentration en Nb et comparables à celles obtenues précédemment pour  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ . Cela permet de conforter l'hypothèse que le comportement paramagnétique de la susceptibilité est dominé par l'interaction dans les plans magnétiques.

Par ailleurs, nous avons montré la réduction faible et progressive de la température de Néel avec la concentration en Nb, ce qui peut être interprété comme une indication d'une réduction du couplage entre les plans. Des études expérimentales similaires ont été réalisées sur les systèmes  $A\text{Sb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_6$  ( $A = \text{Ni}$  et  $\text{Co}$ ) et  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Sb}_2\text{O}_6$ , cette dernière série incluant des substitutions sur le site magnétique  $A$ . L'analyse de l'évolution des paramètres du réseau et de la température de Néel montre que les changements observés dans les températures d'ordre de ces séries de composés ne sont peut-être pas directement associés à un simple changement de la distance inter-plans. Ainsi, pour une meilleure compréhension de ces changements dans les températures d'ordre, et par conséquent de l'interaction d'échange mise en jeu, une étude détaillée devient nécessaire. Cette étude pourrait concerner par exemple l'indice de distorsion des octaèdres d'oxygène en fonction de la concentration ionique substituée. Comme discuté dans le chapitre 5, les constantes d'échange ont une forte sensibilité aux angles de liaisons des cations magnétiques avec les anions intermédiaires, et ces angles sont naturellement modifiés par des distorsions de l'octaèdre d'oxygènes.

# Apêndice A

Este apêndice refere-se à série de altas temperaturas da susceptibilidade magnética. Mostraremos aqui, com algum detalhe, os cálculos envolvidos na obtenção desta série. Também discutiremos, brevemente, o método de séries de altas temperaturas no contexto geral [58, 59].

## A.1 Série de altas temperaturas da susceptibilidade

O ponto de partida para obtermos a susceptibilidade é a expressão

$$\chi = - \frac{1}{N} \frac{\partial^2 F}{\partial H^2} \Big|_{H=0}, \quad (\text{A.1})$$

onde  $F$  é a energia livre e  $H$  o campo magnético aplicado. A energia livre tem conexão direta com  $Z$ , a função de partição, através da relação

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z, \quad (\text{A.2})$$

$\beta \equiv 1/k_B T$  onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura. Dessa forma, podemos reescrever a expressão da susceptibilidade como

$$\chi = -\frac{1}{\beta N} \left[ \frac{1}{Z^2} \left( \frac{\partial Z}{\partial H} \right)^2 - \frac{1}{Z} \left( \frac{\partial^2 Z}{\partial H^2} \right) \right] \Big|_{H=0}. \quad (\text{A.3})$$

Por sua vez, a função de partição sendo definida por

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}}, \quad (\text{A.4})$$

contém  $\mathcal{H}$ , o hamiltoniano do sistema descrito pela Eq. (5.3), que depende explicitamente do campo magnético. O estudo desse sistema de momentos magnéticos interagentes faz

parte da classe de problemas de muitos corpos que, exceto em certos modelos simplificados [60], não apresentam solução exata. A partir deste ponto, para prosseguir, precisamos adotar um método de aproximação. Dentre as aproximações mais usuais está a aproximação de campo médio porém, esta nos permite obter a lei de Curie-Weiss nos dando consequentemente informação sobre a soma das interações apenas. Como uma alternativa a campo médio, a fim de obter maior informação sobre as interações, vamos adotar o **método de séries de alta temperatura**. Este método permite obter quantidades termodinâmicas na fase PM como calor específico e susceptibilidade, constituindo correções aos resultados de campo médio. Ele consiste, basicamente, em usar a expansão

$$e^{-\mathcal{H}/T} = 1 - \frac{\mathcal{H}}{T} + \frac{1}{2!} \frac{\mathcal{H}^2}{T^2} - \frac{1}{3!} \frac{\mathcal{H}^3}{T^3} + \dots \quad (\text{A.5})$$

Isso permite escrever

$$\frac{Z}{Z_\infty} = 1 - \frac{\langle \mathcal{H} \rangle}{T} + \frac{1}{2!} \frac{\langle \mathcal{H}^2 \rangle}{T^2} - \frac{1}{3!} \frac{\langle \mathcal{H}^3 \rangle}{T^3} + \dots \quad (\text{A.6})$$

onde

$$\langle X \rangle \equiv \frac{\text{Tr } X}{Z_\infty} = \frac{\text{Tr } X}{\text{Tr } \hat{1}} . \quad (\text{A.7})$$

$Z_\infty$  é a função de partição no limite  $T \rightarrow \infty$  e os valores médios que aparecem na Eq. (A.6) também são calculados nesse limite, conforme explicitado na Eq. (A.7). Nas relações (A.6) e (A.5) omitimos a constante  $k_B$  que está sempre acompanhando  $T$ . No que segue, por simplicidade, em todos os passos intermediários dos cálculos, vamos omitir também o fator  $\mu_B g$  que aparece sempre acoplado ao campo.

Utilizando a abordagem de séries de alta temperatura podemos, agora, voltar na Eq. (A.3) a fim de calcular explicitamente a susceptibilidade. Como é usual, devido à presença de campo magnético, é conveniente escrever

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 H , \quad (\text{A.8})$$

onde  $\mathcal{H}_0$  é o hamiltoniano a campo nulo e  $\mathcal{H}_1 = -\sum_i S_i^z$ . Então, expandindo a função de

partição até ordem  $T^{-5}$  e usando a propriedade cíclica do traço, temos

$$\begin{aligned} \frac{Z}{Z_\infty} = & Z_0 - \frac{1}{T} \left[ \langle \mathcal{H}_1 \rangle - \frac{1}{T} \langle \mathcal{H}_0 \mathcal{H}_1 \rangle + \frac{1}{2T^2} \langle \mathcal{H}_0^2 \mathcal{H}_1 \rangle - \frac{1}{6T^3} \langle \mathcal{H}_0^3 \mathcal{H}_1 \rangle + \frac{1}{24T^4} \langle \mathcal{H}_0^4 \mathcal{H}_1 \rangle \right] H \\ & + \frac{1}{2T^2} \left[ \langle \mathcal{H}_1^2 \rangle - \frac{1}{T} \langle \mathcal{H}_0 \mathcal{H}_1^2 \rangle + \frac{1}{6T^2} (2\langle \mathcal{H}_0^2 \mathcal{H}_1^2 \rangle + \langle \mathcal{H}_0 \mathcal{H}_1 \mathcal{H}_0 \mathcal{H}_1 \rangle) \right. \\ & \left. - \frac{1}{12T^3} (\langle \mathcal{H}_0^3 \mathcal{H}_1^2 \rangle + \langle \mathcal{H}_0^2 \mathcal{H}_1 \mathcal{H}_0 \mathcal{H}_1 \rangle) \right] H^2, \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

onde  $Z_0$  é a função de partição no limite  $H \rightarrow 0$ . Note que consideramos termos até ordem  $H^2$  apenas, pois a susceptibilidade é calculada no limite de campo nulo. Com isso, o cálculo das derivadas de primeira e segunda ordem, ambas presentes do lado direito da Eq. (A.3), resulta, respectivamente,

$$\frac{\partial Z}{\partial H} = -\frac{Z_\infty}{T} \left[ \langle \mathcal{H}_1 \rangle - \frac{1}{T} \langle \mathcal{H}_0 \mathcal{H}_1 \rangle + \frac{1}{2T^2} \langle \mathcal{H}_0^2 \mathcal{H}_1 \rangle - \frac{1}{6T^3} \langle \mathcal{H}_0^3 \mathcal{H}_1 \rangle + \frac{1}{24T^4} \langle \mathcal{H}_0^4 \mathcal{H}_1 \rangle \right] \quad (\text{A.10})$$

e

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial H^2} = \frac{Z_\infty}{T^2} \left[ \langle \mathcal{H}_1^2 \rangle - \frac{1}{T} \langle \mathcal{H}_0 \mathcal{H}_1^2 \rangle + \frac{1}{2T^2} \langle \mathcal{H}_0^2 \mathcal{H}_1^2 \rangle - \frac{1}{6T^3} \langle \mathcal{H}_0^3 \mathcal{H}_1^2 \rangle \right]. \quad (\text{A.11})$$

No que concerne a Eq.(A.11), vale a pena mencionar que devido ao fato de estarmos trabalhando com um modelo de Ising  $\mathcal{H}_0$  e  $\mathcal{H}_1$  comutam, ou seja, nesse caso é possível permutá-los sem problemas. Por outro lado, pelo cálculo explícito do traço, um assunto que será discutido em mais detalhes adiante, a Eq. (A.10) resulta zero. Por fim, com intuito de reunirmos os resultados chegando a uma expressão final para susceptibilidade, precisamos calcular o termo  $1/Z$ . O cálculo desse termo, a primeira vista, parece complicado entretanto, isso torna-se fácil com o artifício de definir  $Z/Z_\infty = 1 + \Gamma$ , onde

$$\Gamma = -\frac{\langle \mathcal{H} \rangle}{T} + \frac{1}{2!} \frac{\langle \mathcal{H}^2 \rangle}{T^2} - \frac{1}{3!} \frac{\langle \mathcal{H}^3 \rangle}{T^3} + \dots \quad (\text{A.12})$$

Assim, no limite de campo nulo, o termo  $1/Z$  tem a forma

$$\frac{1}{Z_0} = \frac{1}{Z_\infty} \left\{ -\frac{\langle \mathcal{H}_0 \rangle}{T} + \frac{1}{2!} \frac{\langle \mathcal{H}_0^2 \rangle}{T^2} - \frac{1}{3!} \frac{\langle \mathcal{H}_0^3 \rangle}{T^3} + \dots \right\}. \quad (\text{A.13})$$

Finalmente, com uma álgebra simples resulta

$$\begin{aligned} \chi = & \frac{\langle \mathcal{H}_1^2 \rangle}{NT} \left[ 1 + \frac{1}{T} \left( -\frac{\langle \mathcal{H}_0 \mathcal{H}_1^2 \rangle}{\langle \mathcal{H}_1^2 \rangle} \right) + \frac{1}{2T^2} \left( \frac{\langle \mathcal{H}_0^2 \mathcal{H}_1^2 \rangle}{\langle \mathcal{H}_1^2 \rangle} - \langle \mathcal{H}_0^2 \rangle \right) \right. \\ & \left. + \frac{1}{6T^3} \left( -\frac{\langle \mathcal{H}_0^3 \mathcal{H}_1^2 \rangle}{\langle \mathcal{H}_1^2 \rangle} + \langle \mathcal{H}_0^3 \rangle + 3 \frac{\langle \mathcal{H}_0 \mathcal{H}_1^2 \rangle \langle \mathcal{H}_0^2 \rangle}{\langle \mathcal{H}_1^2 \rangle} \right) \right], \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$



que é a série de altas temperaturas da susceptibilidade magnética, Eq. (5.4). Na verdade, rigorosamente, falta reincorporar as constantes  $k_B$ ,  $\mu_B g$  e adicionar o fator 3 associado à média das orientações do campo aplicado em relação ao eixo de anisotropia. A partir disso, com uma comparação apropriada, é possível identificar os coeficientes  $c$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  e  $a_3$ .

As expressões dos coeficientes  $c$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  e  $a_3$  como função das combinações de médias correspondentes que aparecem entre parênteses na Eq. (A.14), são

$$\begin{aligned} c &= \frac{\langle \mathcal{H}_1^2 \rangle}{N}, \\ a_1 &= \frac{1}{N} \left( -\frac{\langle \mathcal{H}_0 \mathcal{H}_1^2 \rangle}{\langle \mathcal{H}_1^2 \rangle} \right), \\ a_2 &= \frac{1}{2N} \left( \frac{\langle \mathcal{H}_0^2 \mathcal{H}_1^2 \rangle}{\langle \mathcal{H}_1^2 \rangle} - \langle \mathcal{H}_0^2 \rangle \right), \\ a_3 &= \frac{1}{6N} \left( -\frac{\langle \mathcal{H}_0^3 \mathcal{H}_1^2 \rangle}{\langle \mathcal{H}_1^2 \rangle} + \langle \mathcal{H}_0^3 \rangle + 3 \frac{\langle \mathcal{H}_0 \mathcal{H}_1^2 \rangle \langle \mathcal{H}_0^2 \rangle}{\langle \mathcal{H}_1^2 \rangle} \right). \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

Tendo em vista que operadores de spin em sítios distintos comutam, o traço é tomado independentemente em cada sítio. Conseqüentemente, a média de um produto de operadores de spin é dada pelo produto das médias em cada sítio envolvido. Como qualquer componente do spin tem traço nulo,  $\langle \mathcal{H}_0 \rangle = \langle \mathcal{H}_1 \rangle = 0$ . Para um modelo de Ising,

$$\langle (S_i^z)^n \rangle = \sum_{-S}^{+S} \frac{m^n}{2} = \begin{cases} S^n, & \text{se } n \text{ par} \\ 0, & \text{se } n \text{ impar} \end{cases} \quad x. \quad (\text{A.16})$$

Mostramos a seguir, explicitamente, o cálculo das duas médias mais simples nessa série.

$$\frac{1}{N} \langle \mathcal{H}_1^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{ij} \langle S_i^z S_j^z \rangle = \langle (S_i^z)^2 \rangle = \sum_{-S}^{+S} \frac{m^2}{2} = S^2, \quad (\text{A.17})$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \langle \mathcal{H}_0 \mathcal{H}_1^2 \rangle &= \frac{(J_1 + J_2 + J'_2)}{N} \sum_{\substack{i\delta \\ j'}} \langle (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+\delta}) S_j^z S_l^z \rangle \\ &= 2(z_1 J_1 + z_2 J_2 + z'_2 J'_2) \langle (S_i^z)^2 \rangle \langle (S_{i+\delta}^z)^2 \rangle = 4(2J_1 + J_2 + J'_2) S^4. \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

No cálculo desta última média, deve-se notar que  $\mathcal{H}_0$ , para o nosso modelo, compreende três termos distintos, isto é,  $\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_{J_1} + \mathcal{H}_{J_2} + \mathcal{H}_{J'_2}$ .

O procedimento de cálculo ilustrado acima, embora geral, torna-se inviável à medida que  $\mathcal{H}_0$  e  $\mathcal{H}_1$  começam a aparecer em maiores ordens nessas médias. O termo  $\langle \mathcal{H}_0^2 \mathcal{H}_1^2 \rangle$ , por exemplo, por envolver combinações de  $\mathcal{H}_0$ 's distintos torna a tarefa de encontrar todas as possibilidades de contrações de índices que resultem num número par de operadores sobre um mesmo sítio nada trivial. Para facilitar o cálculo desse tipo de média é usual a construção de representações diagramáticas [ver [58, 59]]. Vamos generalizar esse método para o nosso modelo. No que segue, sem entrar em detalhes, apresentamos os elementos básicos para construir as representações diagramáticas e, por fim, as topologias que contribuem no cálculo de cada média.

### Representações diagramáticas

Um sítio qualquer da rede:  $\bigcirc$

Interação:  $\text{---} J_i \text{---}$

Sítios com operadores de spin associados:  $2 \rightarrow \begin{pmatrix} \bullet \\ \bullet \end{pmatrix}, 4 \rightarrow \begin{pmatrix} \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet \end{pmatrix}, \dots$

Valores médios que aparecem nas Eqs. (A.15):

$$\langle \mathcal{H}_1^2 \rangle \equiv \begin{pmatrix} \bullet \\ \bullet \end{pmatrix}$$

$$\langle \mathcal{H}_0 \mathcal{H}_1^2 \rangle \equiv \begin{pmatrix} \bullet \\ \bullet \end{pmatrix} \text{---} J_1 \text{---} \begin{pmatrix} \bullet \\ \bullet \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \bullet \\ \bullet \end{pmatrix} \text{---} J_2 \text{---} \begin{pmatrix} \bullet \\ \bullet \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \bullet \\ \bullet \end{pmatrix} \text{---} J'_2 \text{---} \begin{pmatrix} \bullet \\ \bullet \end{pmatrix}$$

$$\langle \mathcal{H}_0^2 \rangle \equiv \begin{pmatrix} \bullet \\ \bullet \end{pmatrix} \begin{matrix} \nearrow J_1 \\ \searrow J_1 \end{matrix} \begin{pmatrix} \bullet \\ \bullet \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \bullet \\ \bullet \end{pmatrix} \begin{matrix} \nearrow J_2 \\ \searrow J_2 \end{matrix} \begin{pmatrix} \bullet \\ \bullet \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \bullet \\ \bullet \end{pmatrix} \begin{matrix} \nearrow J'_2 \\ \searrow J'_2 \end{matrix} \begin{pmatrix} \bullet \\ \bullet \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{H}_0^2 \mathcal{H}_1^2 \rangle &\equiv \begin{pmatrix} \bullet \\ \bullet \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bullet \\ \bullet \end{pmatrix} \begin{matrix} \nearrow J_1 \\ \searrow J_1 \end{matrix} \begin{pmatrix} \bullet \\ \bullet \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \bullet \\ \bullet \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bullet \\ \bullet \end{pmatrix} \begin{matrix} \nearrow J_2 \\ \searrow J_2 \end{matrix} \begin{pmatrix} \bullet \\ \bullet \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \bullet \\ \bullet \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bullet \\ \bullet \end{pmatrix} \begin{matrix} \nearrow J'_2 \\ \searrow J'_2 \end{matrix} \begin{pmatrix} \bullet \\ \bullet \end{pmatrix} \\ &+ \begin{pmatrix} \bullet \\ \bullet \end{pmatrix} \text{---} J_1 \text{---} \begin{pmatrix} \bullet \\ \bullet \end{pmatrix} \text{---} J_1 \text{---} \begin{pmatrix} \bullet \\ \bullet \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \bullet \\ \bullet \end{pmatrix} \text{---} J_1 \text{---} \begin{pmatrix} \bullet \\ \bullet \end{pmatrix} \text{---} J_2 \text{---} \begin{pmatrix} \bullet \\ \bullet \end{pmatrix} + \dots \\ &+ \begin{pmatrix} \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet \end{pmatrix} \begin{matrix} \nearrow J_1 \\ \searrow J_1 \end{matrix} \begin{pmatrix} \bullet \\ \bullet \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet \end{pmatrix} \begin{matrix} \nearrow J_2 \\ \searrow J_2 \end{matrix} \begin{pmatrix} \bullet \\ \bullet \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet \end{pmatrix} \begin{matrix} \nearrow J'_2 \\ \searrow J'_2 \end{matrix} \begin{pmatrix} \bullet \\ \bullet \end{pmatrix} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle \mathcal{H}_0^3 \rangle &\equiv \text{Diagram 1} + \text{Diagram 2} \\
\langle \mathcal{H}_0^3 \mathcal{H}_1^2 \rangle &\equiv \text{Diagram 3} + \text{Diagram 4} + \text{Diagram 5} + \dots \\
&+ \text{Diagram 6} + \text{Diagram 7} + \text{Diagram 8} + \dots \\
&+ \text{Diagram 9} + \text{Diagram 10} + \text{Diagram 11} + \dots \\
&+ \text{Diagram 12} + \text{Diagram 13} + \dots \\
&+ \text{Diagram 14} + \dots \\
&+ \text{Diagram 15} + \dots
\end{aligned}$$

Com essa representação e a Eq. (A.16), podem ser obtidas as expressões correspondentes às diversas médias envolvendo os hamiltonianos  $\mathcal{H}_0$  e  $\mathcal{H}_1$ , que geram as contribuições para os coeficientes da série de alta temperatura, Eq. (A.15).

# Referências Bibliográficas

- [1] L. J. Jongh, A. R. Miedema, “Experiments on simple magnetic model systems”, *Advances in Physics* **23**, 1-260 (1974).
- [2] S. M. Eicher, J. E. Greedan, and K. J. Lushington, “The magnetic properties of  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ . Magnetic structure and low-dimensional behavior”, *J. Sol. St. Chem.* **62**, 220 (1986).
- [3] J. N. Reimers, J. E. Greedan, C. V. Stager, R. K. Kremer, “Crystal structure and magnetism in  $\text{CoSb}_2\text{O}_6$  and  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  ”, *J. Sol. St. Chem.* **83**, 20 (1989).
- [4] H. Ehrenberg, G. Wltschek, J. Rodriguez-Carvajal, and T. Vogt, “Magnetic structures of the tri-rutiles  $\text{NiTa}_2\text{O}_6$  and  $\text{NiSb}_2\text{O}_6$ ”, *J. Magn. Magn. Mater.* **184**, 111 (1998).
- [5] M. Takano and T. Takada, “Magnetic properties of  $\text{MTa}_2\text{O}_6$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}$  or  $\text{Ni}$ )”, *Mater. Res. Bull.* **5**, 449 (1970).
- [6] R. K. Kremer, J. E. Greedan, E. Gmelin, W. Dai, M. A. White, S. M. Eicher, and K. J. Lushington, “Specific heat of  $\text{MTa}_2\text{O}_6$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Mg}$ ) evidence for low dimensional magnetism”, *J. Phys.* **49**, 1495 (1988).
- [7] R. K. Kremer and J. E. Greedan, “Magnetic ordering in  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  and  $\text{NiTa}_2\text{O}_6$ ”, *J. Solid State Chem.* **73**, 579 (1988).
- [8] M. A. White and G. Neshvad, “The heat capacities of the tantalates  $\text{MTa}_2\text{O}_6$  ( $M = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ )”, *J. Chem. Thermodynamics* **23**, 455 (1991).

- [9] M. E. Fisher, “Relation between the specific heat and susceptibility of an antiferromagnet”, *Philos. Mag.* **7**, 1731 (1962).
- [10] E. M. L. Chung, M. R. Lees, G. J. McIntyre, C. Wilkinson, G. Balakrishnan, J. P. Hague, D. Visser, and D. M. Paul, “Magnetic properties of tapiolite ( $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ ): a quasi two-dimensional (2D) antiferromagnet”, *J. Phys. Condens. Matter* **16**, 7837 (2004).
- [11] E. Ramos, F. Fernandez, A. Jerez, C. Pico, R. R. Carvajal, R. S. Puche, M. L. Vitega, “One-dimensional antiferromagnetic ordering for a novel nickel-antimony oxides”, *Mater. Res. Bull.* **27**, 1041 (1992).
- [12] A.M. Nakua, J.E. Greedan, “Single crystal growth of transition metal antimonates from  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{B}_2\text{O}_3$  fluxes”, *Journal of Crystal Growth* **154**, 334 (1995).
- [13] E. J. Kinast, C. A. dos Santos, D. Schmitt, O. Isnard, M. A. Gusmão, and J. B. M. da Cunha, “Magnetic structure of the quasi-two dimensional compound  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$ ”, *J. Alloys and Compounds* **491**, 41 (2010).
- [14] S. R. Oliveira Neto, E. J. Kinast, M. A. Gusmão, C. A. dos Santos, O. Isnard, and J. B. M. da Cunha, Multi-magnetic phases in  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ta}_2\text{O}_6$ ”, *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, 125 (2008).
- [15] L. I. Zawislak, J. B. Marimon da Cunha, A. Vasquez, C. A. dos Santos, “Mössbauer study of the planar antiferromagnet  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ ”, *Solid State Commun.* **94**, 345 (1995).
- [16] L. I. Zawislak, G.L.F. Fraga, J. B. Marimon da Cunha, D. Schmitt, A. S. Carriço, A. Vasquez, “Magnetic behaviour of the antiferromagnet  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ ”, *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 2295 (1997).
- [17] V. D. Mello, L. I. Zawislak, J. B. Marimom da Cunha, E. J. Kinast, J. B. Soares, and C. A. dos Santos, “Structure and magnetic properties of layered  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$  compounds”, *J. Magn. Magn. Mater.* **196-197**, 846 (1999).

- [18] V. Antonietti, E. J. Kinast, L. I. Zawislak, J. B. M. da Cunha, and C. A. dos Santos, “Structure refinement of mixed oxides  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ ”, *J. Phys. Chem. Solids* **62**, 1239 (2001).
- [19] E. J. Kinast, “Competições magnéticas no sistema  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ ”, Tese de Doutorado em Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.
- [20] E. J. Kinast, V. Antonietti, D. Schmitt, O. Isnard, J. B. M. da Cunha, M. A. Gusmão, and C. A. dos Santos, “Bicriticality in  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ ”, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 197208 (2003).
- [21] S. R. de Oliveira Neto, “Propriedades estruturais e magnéticas de compostos tetragonais do tipo  $A_xB_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ , onde A e B são metais de transição 3d”, Tese de Doutorado em Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.
- [22] S. R. de Oliveira Neto, E. J. Kinast, M. A. Gusmão, C. A. dos Santos, O. Isnard, and J. B. M. da Cunha, “X-ray diffraction and magnetic susceptibility measurements for  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ ”, *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 356210 (2007).
- [23] Y. Muraoka, T. Idogaki, and N. Uryû, “Susceptibility analysis of two-dimensional antiferromagnet  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ ”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 1758 (1988).
- [24] J. P. Hague, E. M. L. Chung, D. Visser, G. Balakrishnan, E. Clementyev, D. M. K. Paul, and M. R. Lees, “Spin wave dispersion and magnons from short-range order in tapiolite ( $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ ); a quasi-two-dimensional antiferromagnet”, *J. Phys. Condens. Matter* **17**, 7227 (2005).
- [25] C. Heid, H. Weitzel, F. Bourdarot, R. Calemczuk, T. Vogt, and H. Fuess, “Magnetism in  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  and  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ ”, *J. Phys. Condens. Matter* **8**, 10609 (1996).
- [26] C. Heid, H. Weitzel, P. Burlet, M. Bonnet, W. Gonschorek, T. Vogt, J. Norwig, H. Fuess, “Magnetic phase diagram of  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$ : a neutron diffraction study”, *J. Magn. Mater.* **151**, 123 (1995).

- [27] I. Yaeger, A. H. Morrish, B. M. Wanklyn, “Magnetization studies in transition- metal niobates. I.  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ ”, *Phys. Rev. B* **15**, 1465 (1977).
- [28] I. Yaeger, A. H. Morrish, B. M. Wanklyn, B. J. Garrard, “Magnetization studies in transition-metal niobates. II.  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$ ”, *Phys. Rev. B* **16**, 2289 (1977).
- [29] S. Kobayashi, S. Mitsuda, M. Ishikawa, K. Miyatani, and K. Kohn, “Three-dimensional magnetic ordering in the quasi-one-dimensional Ising magnet  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$  with partially released geometrical frustration”, *Phys. Rev. B* **60**, 3331 (1999).
- [30] P. W. C. Sarvezuk, “Estudo do sistema quase unidimensional  $A_xA'_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ( $A$  e  $A' = \text{Fe}, \text{Co}$  e  $\text{Ni}$ ): Preparação e caracterização das propriedades e estruturas magnéticas”, Tese de Doutorado em Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.
- [31] R. Coldea, D. A. Tennant, E. M. Wheeler, E. Wawrzynska, D. Prabhakaran, M. Telling, K. Habicht, P. Smeibidl, K. Kiefer, “Quantum criticality in an Ising chain: experimental evidence for emergent  $E_8$  symmetry”, *Science* **327**, 177 (2010).
- [32] S. Lee, R. K. Kaul, L. Balents, “Interplay of Quantum Criticality and Geometric Frustration in Columbite”, *Nature Physics* **6**, 702 (2010).
- [33] P. W. C. Sarvezuk, E. J. Kinast, C. V. Colin, M. A. Gusmão, J. B. M. da Cunha, and O. Isnard, “New investigation of the magnetic structure of  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$  columbite”, *J. Appl. Phys.* **109**, 07E160 (2011).
- [34] P. W. C. Sarvezuk, E. J. Kinast, C. V. Colin, M. A. Gusmão, J. B. M. da Cunha, and O. Isnard, “Suppression of magnetic ordering in quasi-one-dimensional  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  compounds”, *Phys. Rev. B* **83**, 174412 (2011).
- [35] E. J. Felten, P. G. Sprang, and S. Rosen, “Phase relations in the system  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$ - $\text{CoTa}_2\text{O}_6$ ”, *J. Am. Ceram. Soc.* **49**, 273 (1966).
- [36] Edward J. Felten, “Composition dependent order-disorder phenomena in  $\text{CoNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$  and  $\text{NiNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ ”, *Mat. Res. Bull.* **2**, 13 (1967).

- [37] C. A. dos Santos, J. de Oliveira, “Solubility limit in the tetragonal series of the  $\text{Fe}(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_6$  system”, *Solid State Commun.* **82**, 89 (1992).
- [38] M. López-Blanco, U. Amador, F. García-Alvarado, “Structural characterization and electrical properties of  $\text{NiNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) and some Ti-substitutes derivatives”, *J. Sol. St. Chem.* **182**, 1944 (2009).
- [39] E. du Trémolet de Lacheisserie, D. Gignoux, M. Schlenker, “Magnetism: Materials and Applications Vol. 2”, Springer, 2005.
- [40] J.C. Lashley, M.F. Hundley, A. Migliori, J.L. Sarrao, P.G. Pagliuso, T.W. Darling, M. Jaime, J.C. Cooley, W.L. Hults, L. Morales, D.J. Thoma, J.L. Smith, J. Boerio-Goates, B.F. Woodfield, G.R. Stewart, R.A. Fisher, N.E. Phillips, “Critical examination of heat capacity measurements made on a Quantum Design physical property measurement system”, *Cryogenics* **43**, 369 (2003).
- [41] F. Bourée and J. Rodríguez-Carvajal, “Structures magnétiques, diffraction de neutrons et symétrie”, EDP Sciences, Collection SFN **9**, 65 (2008).
- [42] J. Rodríguez-Carvajal, “Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction”, *Physica B* **192**, 55 (1993).
- [43] D. C. Mattis, “The Theory of Magnetism”, Harper & Row Publ. Inc., New York, 1965.
- [44] E. du Trémolet de Lacheisserie, D. Gignoux, M. Schlenker, “Magnetism: Fundamentals Vol. 1”, Springer, New York, 2005.
- [45] C. Fan and F. Y. Wu, “Ising model with second-neighbor interaction I. Some exact results and an approximate solution”, *Phys. Rev.* **179**, 560 (1969).
- [46] J. B. Goodenough, “An interpretation of the magnetic properties of the perovskite-type mixed crystals  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\lambda}$ ”, *J. Phys. Chem. Solids* **6**, 287 (1958).
- [47] J. B. Goodenough, “Magnetism and the Chemical Bond”, Interscience-Wiley, New York, 1963.



- [48] J. Kanamori, “Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals”, *J. Phys. Chem. Solids* **10**, 87 (1959).
- [49] E. G. Santos, S. R. de Oliveira Neto, E. J. Kinast, J. B. M. da Cunha, O. Isnard, and M. A. Gusmão, “Magnetic phases of the quasi-two-dimensional compounds  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ ”, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 496004 (2010).
- [50] J. Villain, “La structure des substances magnétiques”, *J. Phys. Chem. Solids* **11**, 303 (1959).
- [51] T. A. Kaplan, “Classical theory of spin configurations in the cubic spinel”, *Phys. Rev.* **119**, 1460 (1960).
- [52] D. H. Lyons and T. A. Kaplan, “Method for determining ground-state spin configurations”, *Phys. Rev.* **120**, 1580 (1960).
- [53] M. J. Freiser, “Thermal variation of the pitch of helical spin configuration”, *Phys. Rev.* **123**, 2003 (1961).
- [54] D. H. Lyons, T. A. Kaplan, K. Dwight, and N. Menyuk, “Classical theory of the ground spin-state in cubic spinels”, *Phys. Rev.* **126**, 540 (1962).
- [55] E. F. Bertaut, “Configurations magnétiques. Méthode de Fourier”, *J. Phys. Chem. Solids* **21**, 256 (1961).
- [56] E. F. Bertaut, “Configurations magnétiques. La méthode directe”, *J. Phys. Chem. Solids* **21**, 295 (1961).
- [57] P. Bak, “Commensurate phases, incommensurate phases and the devil’s staircase”, *Rep. Prog. Phys.* **45**, 587 (1982).
- [58] D. H. Martin, “Magnetism in solids”, Ed. Ilife books Ltd, London, 1967.
- [59] C. Domb and M. S. Green, “Phase Transitions and Critical Phenomena Vol. 3: Series Expansions for Lattice Models”, Academic Press, London, 1974.

- [60] L. Onsager, “Crystal statistics. I . A two-dimensional model with an order-disorder transition”, Phys. Rev. **65**, 117 (1944).