

# UNIVERSITÉ DE GRENOBLE ET UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

### DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE ET DE L'UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

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

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**«Paulo Willian CARVALHO SARVEZUK»**

Thèse co-dirigée par **«João Batista MARIMON da CUNHA»** et par  
**«Olivier ISNARD»**

préparée dans le cadre d'une cotutelle au sein de l'**Institut Néel, FR et du  
Laboratório Mössbauer, Instituto de Física, BR**

dans l'**École Doctorale de Physique**

**Étude du système quasi unidimensionnel  $A_xA'_{1-x}Nb_2O_6$  (A et A'  
= Ni, Fe et Co): Préparation et caractérisation des  
propriétés structurales et magnétiques.**



Thèse soutenue publiquement le **27 de octobre 2011**

devant le jury composé de :

**Monsieur Paulo PUREUR**

Professeur, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre,  
Brésil, Membre

**Monsieur Octavio Peña**

Directeur de Recherches au CNRS, Université de Rennes, France,  
Rapporteur

**Monsieur Pierre BONVILLE**

Chercheur, CEA –Saclay, France, Rapporteur

**Monsieur Mucio CONTINENTINO**

Professeur, CBPF, Rio de Janeiro, Brésil, Membre

**Monsieur Joao Batista MARIMON DA CUNHA**

Professeur à l'UFGRS, Co-directeur

**Monsieur Olivier ISNARD**

Professeur à l'UJF, Grenoble, Co-directeur

UNIVERSIDADE FERAL DO RIO GRANDE DO SUL INSTITUTO DE FÍSICA  
E UNIVERSIDADE DE GRENOBLE

Estudo do sistema quase unidimensional  $A_xA'_{1-x}Nb_2O_6$   
(A e A' = Ni, Fe e Co): Preparação e caracterização das  
propriedades e estruturas magnéticas.\*

**Paulo Willian Carvalho Sarvezuk**

Tese realizada sob orientação do Prof. Dr. João Batista Marimon da Cunha e coorientação do Prof. Dr. Olivier Isnard apresentada no Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Porto Alegre  
Setembro – 2011

*A Deus, minha esposa  
Laiana e aos meus pais.*

## Agradecimentos

Agradeço em primeiro lugar a Deus, que abriu as portas me capacitou e direcionou para conhecer grandes e pacientes professores que me instruíram até aqui.

Agradecimento especial para o Prof. Dr. João Batista Marimon da Cunha por sua orientação, dedicação e paciência durante esse curso de Doutorado.

Ao Prof. Dr. Olivier Isnard pela ajuda principalmente no período de estadia em Grenoble FR por sua paciência e atenção.

Não tenho como agradecer pelo apoio pessoal, extra acadêmico, que meus orientadores dedicaram para mim, então fico apenas com um: muitíssimo obrigado!

Ao Prof. Dr. Miguel Ângelo Gusmão por dividir conosco seus conhecimentos e visão teórica que enriqueceram muito o resultado final deste trabalho.

Aos amigos Éder Júlio Kinast e Samuel Rodrigues de Oliveira Neto que me ajudaram nos primeiros passos dos refinamentos estruturais magnéticos e até algumas dicas sobre a vida na França.

A Edgar Gonzaga dos Santos colega contemporâneo de tese que ajudou muito com boas, motivadoras e esclarecedoras discussões.

Não posso deixar de mencionar amigos como Reginaldo Barco, Marcio e Bel, Daniel e Lívia amigos que nas horas boas e ruins ajudaram com risadas e companheirismo a recarregar as energias para mais um dia de luta.

A minha maravilhosa esposa Laiana que sem medo aceitou deixar o conforto do lar dos pais para passar frio e saudade do outro lado do oceano me ajudando e dando todo tipo de apoio e conforto que precisei.

*Cette thèse a été réalisée avec le soutien financier de CNPq (Brésil), CAPES (Brésil) (programme CAPES-COFECUB 600/08) et du programme ARCUS-Brésil de la Région Rhone-Alpes (France).*



## Sumário

<b>Résumé</b> .....	<b>i</b>
<b>Resumo</b> .....	<b>ii</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>iii</b>
<b>1- Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>Introdução</b> .....	<b>5</b>
<b>2- Revue Bibliographique</b> .....	<b>9</b>
<b>Revisão Bibliografica</b> .....	<b>10</b>
2.1 – Ocorrência Natural e Síntese do Sistema $AB_2O_6$ .....	10
2.2 – Magnetismo de Baixa Dimensionalidade .....	12
2.3 – Estruturas Cristalinas e Magnéticas do Sistema $AB_2O_6$ .....	15
2.4 – Propriedades dos Compostos $ANb_2O_6$ ( A = Fe, Co e Ni) .....	20
<b>3- Méthodes et Procédures</b> .....	<b>29</b>
<b>Métodos e procedimentos</b> .....	<b>30</b>
3.1 – Preparação de Amostras .....	30
3.2 – Difração de Raios-X (DRX) .....	31
3.3 – Medidas Magnéticas .....	34
3.3.1 Magnetômetro de Extração .....	34
3.3.2a Magnetômetro a SQUID .....	35
3.3.2b Magnetômetro SQUID para medidas a baixíssima temperatura (mK) .....	37
3.3.3 Calor Específico .....	37
3.4 – Difração de Nêutrons .....	39
3.4.1 Porque DRX e DN? .....	43
3.5 – Espectroscopia Mössbauer .....	44
3.6 – Conceitos básicos do refinamento Rietveld .....	46
3.6.1 Principais parâmetros do refinamento .....	46
3.6.2 Fatores de qualidade de ajuste .....	47

<b>4- Résultats et discussion .....</b>	<b>49</b>
<b>Resultados e Discussão .....</b>	<b>51</b>
4.1 – $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ .....	51
4.2 – $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ .....	62
4.3 - $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ .....	77
<b>5- Conclusion et Perspectives .....</b>	<b>97</b>
<b>Conclusões e Perspectivas .....</b>	<b>102</b>
<b>References/Referências .....</b>	<b>107</b>
<b>Apendice.....</b>	<b>114</b>
<b>Participação Eventos Científicos.....</b>	<b>114</b>
<b>Artigos Publicados.....</b>	<b>114</b>

## Résumé

Cette étude expérimentale est consacrée à la structure cristalline et aux propriétés magnétiques des phases orthorhombiques  $ANb_2O_6$  ( $A =$  métaux magnétiques) qui ont retenues notre attention en tant que système Ising modèle quasi 1D. Ce comportement magnétique original de basse dimension résulte à la fois de la force des interactions magnétiques le long des chaînes d'atomes magnétiques quasi-unidimensionnelles, et à la faiblesse des interactions entre les chaînes qui sont de nature antiferromagnétique. Lorsque ces composés sont ordonnés l'ensemble de ces interactions inter et intra chaîne conduit à un ordre antiferromagnétique.

Notre investigation s'appuie sur une caractérisation systématique de la série de composés  $A_xA'_{1-x}Nb_2O_6$  ( $A$  et  $A' = Ni, Fe$  et  $Co$ ), par des mesures variées et complémentaires, notamment: diffraction des rayons X à température ambiante, diffraction de neutrons au dessus et en dessous de la température d'ordre magnétique, mesures magnétiques : évolution thermique de courbes d'aimantation isochose et mesures d'aimantation isotherme. De plus, des mesures de la chaleur spécifique et de spectroscopie Mössbauer ont été réalisées sur certains échantillons sélectionnés.

Nous avons mis à jour, selon la concentration, des comportements très différents dans les systèmes pseudo binaires Fe-Co, Ni-Fe ou Co-Ni qui peuvent soit présenter un état ordonné soit conserver un état paramagnétique jusqu'à de très basses températures. Nos mesures démontrent que la température d'ordre magnétique et les vecteurs de propagations diffèrent sensiblement selon la composition car ces systèmes sont caractérisés par une compétition entre les interactions magnétiques mises en jeu dans un réseau triangulaire interchaines. Cette étude montre que le désordre cationique Fe/Co induit une réduction substantielle des interactions tant inter que intra chaînes, ce qui traduit la tendance à défavoriser l'établissement d'un ordre magnétique à longue portée. De manière similaire, le système  $Ni_xFe_{1-x}Nb_2O_6$  ne présente pas d'ordre magnétique pour  $x=0,2$  et ceci jusqu'à 400 mK au moins.

### Mots-clés

magnétisme – magnétisme unidimensionnel – diffraction neutronique – frustration géométrique spins – chaîne Ising 1D -

## Resumo

Este trabalho é dedicado à investigação das propriedades estruturais e magnéticas destes compostos de estrutura ortorrômbica ( $A =$  metais magnéticos)  $ANb_2O_6$  que chamaram nossa atenção como um sistema de Ising quase-1D. Esse comportamento magnético original de baixa dimensionalidade é resultado das interações magnéticas ao longo das cadeias de átomos magnéticos quase uni-dimensional, e ainda pelas fracas interações antiferromagnética entre as cadeias. Quando essas compostos são ordenadas todas essas interações dentro e entre as cadeias leva a uma ordem global antiferromagnético.

Nossa investigação é baseada em uma caracterização sistemática da série de compostos  $A_xA'_{1-x}Nb_2O_6$  ( $A$  et  $A' = Ni, Fe$  e  $Co$ ), por diferentes tipos de medidas complementares, tais como: difração de raios X à temperatura ambiente, difração de nêutrons acima e abaixo da temperatura de ordenamento magnético, medidas magnéticas: evolução térmica das curvas de magnetização e isoterma de magnetização sob variação de campo aplicado. Além disso, medidas de calor específico e espectroscopia Mössbauer foram realizadas em algumas amostras selecionadas.

Nós encontramos interessantes resultados, para diferentes concentrações, com diferentes comportamentos nos sistemas pseudobinários Fe-Co, Ni-Fe ou Co-Ni, que podem permanecer no estado paramagnético até temperaturas muito baixas ou ordenar-se dependendo da série analisada. Nossas medidas mostram que a temperatura de ordenamento magnético e vetores de propagação diferem substancialmente, dependendo da composição, por esses sistemas serem caracterizados por uma competição entre as interações magnéticas que estão envolvidas em uma rede triangular intermoleculares. Este estudo mostra que a desordem catiônicos Fe/Co induz uma redução substancial em ambas as interações dentro das; e entre as; cadeias, refletindo a tendência de se opor à criação de uma ordem de longo alcance magnético. Da mesma forma, o sistema  $Ni_xFe_{1-x}Nb_2O_6$  não mostra ordenamento magnético nem em medidas de até 400 mK realizadas para  $x = 0,2$ .

Palavras-chave:

magnetismo - magnetismo unidimensional - difração de nêutrons - frustração de spin geométrica - a cadeia de Ising 1D.

## Abstract

This work is dedicated to the investigation of structural and magnetic properties of these compounds with orthorhombic structure ( $A =$  magnetic metals)  $ANb_2O_6$  that caught our attention as a system of quasi-1D Ising. This unique magnetic behavior is the result of low-dimensional magnetic interaction along the chains of magnetic atoms almost uni-dimensional, and also by weak antiferromagnetic interactions between the chains. When these compounds are ordered all these interactions between and within the chain leads to a global antiferromagnetic order.

Our research is based on a systematic characterization of the series of compounds  $A_xA'_{1-x}Nb_2O_6$  ( $A$  et  $A' =$  Ni, Fe and Co) by different types of complementary measures, such as X-ray diffraction at room temperature, neutron diffraction above and below the magnetic ordering temperature, magnetic measurements: thermal evolution of magnetization curves and isotherm magnetization variation in applied field. In addition, specific heat measurements and Mössbauer spectroscopy were performed on some selected samples.

We found interesting results depending on the concentration, different behaviors on these pseudo binary systems Ni-Fe, Fe-Co, or Co-Ni, which can remain in the paramagnetic state up to very low temperatures or to order depending on the series analyzed. Our measurements show that the magnetic ordering temperature and propagation vectors differ substantially depending on the composition, for these systems are characterized by a competition between magnetic interactions that are involved in a triangular lattice intermolecular. This study shows that disorder cationic Fe / Co induced a substantial reduction in both the interactions within and between them; chains, reflecting the tendency to oppose the creation of a long-range magnetic order. Likewise, the system  $Ni_xFe_{1-x}Nb_2O_6$  dont shows magnetic ordering even at measures taken up to 400 mk for  $x = 0.2$ .

Keywords: magnetism - one-dimensional magnetism - neutron diffraction - geometric spin frustration - the 1D Ising chain

# 1 - Introduction

Les systèmes magnétiques de basse dimensionnalité du type  $AB_2O_6$  ( $A = Fe, Co, Ni$  et  $B = Ta, Nb, Sb$ ) ont suscité un grand intérêt de nombreux chercheurs en raison de leur propriétés magnétiques intéressantes et ceci depuis plusieurs décennies [1,2,3,4,5].

Le groupe de Spectroscopie Mössbauer du IF-UFRGS s'est d'abord consacré à l'étude des échantillons naturels de type  $AB_2O_6$ , pour une meilleure compréhension des propriétés structurales puis s'est progressivement concentré sur l'analyse des propriétés physiques magnétiques des composés synthétiques. Ce fut l'occasion des premières collaborations franco-brésiliennes sur ce sujet. L'approche retenue a commencé par la synthèse de ces échantillons en jouant sur la substitution des éléments de transition sur le site "A", afin d'étudier les effets causés par cette substitution: sur l'amplitude du moment magnétique d'une part et sur la compétition d'anisotropie magnétique d'autre part.

Dans ses travaux de doctorat, Eder Kinast a étudié le système  $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$  a trouvé d'intéressantes caractéristiques magnétiques et a démontré l'existence de différentes phases magnétiques en fonction de la concentration [1, 6]. Kinast a ainsi observé pour  $x \approx 0,46$  un point remarquable dit de bicriticalité, caractérisé par la coexistence de deux phases magnétiques qui s'ordonnent simultanément. À cette concentration, il y a un minimum dans les températures d'ordres magnétiques observés et une forte réduction du moment magnétique mesuré par diffraction de neutrons. À notre connaissance, c'est la première fois que ce phénomène de bicriticalité a été observé pour ce type d'isolant. Ce phénomène n'avait été détecté que dans la séparation de phases magnétiques dans les supraconducteurs à haute température critique et dans les manganites à magnéto-résistance colossale [2]. Ce travail a été aussi l'occasion de développer une coopération franco-brésilienne forte sur le thème des composés  $AB_2O_6$ . C'est dans ce contexte que se situe notre étude.

Poursuivant les investigations du système  $ATa_2O_6$ , Samuel Rodrigues de Oliveira Neto, [3, 7, 8, 9] a étudié, dans sa thèse de doctorat, les systèmes  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ ,  $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ , et effectué des mesures supplémentaires pour celui  $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$ . Il a

observé plusieurs points bicritiques dans les nouveaux systèmes explorés mais aussi un nouveau point de ce type pour de faibles concentrations de Fe dans  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ .

L'étude de composés magnétiques de faible dimensionnalité a suscité un intérêt considérable dans la recherche expérimentale et théorique, bien sûr, bien avant ces travaux. Le composé de référence  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , de structure quadratique de corps centré, a des propriétés qui sont considérées comme la signature d'un système de faible dimension, plus particulièrement à deux dimensions, qui peuvent être reconnues par un large maximum dans la courbe de la susceptibilité magnétique, une lente décroissance dans la région paramagnétique puis une légère inflexion est observée aux températures inférieures à ce maximum [4, 5].

Dans les composés  $\text{AB}_2\text{O}_6$ , les plans contenant les atomes magnétiques sont séparés par deux plans contenant des éléments non-magnétiques B, ce qui est à source de ce comportement bidimensionnel (ABBABBA ...). Le site A est situé au centre de l'octaèdre déformé d'oxygène.

De nombreuses études utilisant différentes techniques de mesure ont confirmé le caractère bi-dimensionnel pour les composés qui présentent une structure tétragonale (groupe d'espace  $P4_2mnm$   $\text{ATa}_2\text{O}_6$ , (A = Fe, Co et Ni) et  $\text{ASb}_2\text{O}_6$ , (A = Co, Ni) Cependant, des différences ont été trouvées dans les structures magnétiques, une pour les composés  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ ,  $\text{CoSb}_2\text{O}_6$ , et  $\text{NiSb}_2\text{O}_6$ , et une autre pour  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$ , et  $\text{NiTa}_2\text{O}_6$  [5, 10, 11]. Le premier groupe a été décrit comme ayant un empilement de plans antiferromagnétique des moments tous alignés dans le plan ab, selon les orientations principales des octaèdres d'oxygène environnant les sites A et B. Le  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$ , a été décrit par une structure complexe avec plus de deux directions dans lesquelles les moments magnétiques seraient ordonnés sous forme hélicoïdale [5]. Des études récentes montrent que les structures magnétiques de  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  [1, 5, 6] et  $\text{NiTa}_2\text{O}_6$  [7, 8, 9] sont similaires à celle de  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ . Ainsi, dans ces systèmes, les moments magnétiques sont alignés dans le plan ( $a, b$ ), mais avec des configurations différentes.

Les céramiques binaires de niobium de formule  $\text{A}^{2+}\text{Nb}_2\text{O}_6$ , où  $\text{A}^{2+} = \text{Mg}$  et  $\text{Ca}$  ou un métal de transition, sont appelés columbites. Ces composés ont une structure orthorhombique. Les plus connus de cette famille de composés sont le niobate de zinc ( $\text{ZnNb}_2\text{O}_6$ ) et le niobate de magnésium ( $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ ), mais Ca, Co, Ni, Mn, Cu, Cd et

$\text{Fe}^{2+}$  ont également une structure orthorhombique. Il y a un grand intérêt pour la columbite comme céramique diélectrique en raison de ses faibles températures de synthèse et des processus moins complexes de préparation chimique [12-18]. Par ailleurs, la columbite de Ni [19, 20] a été utilisée dans des expériences sur la catalyse dans le processus de séparation des matières organiques de l'eau.

$\text{CoNb}_2\text{O}_6$  est d'un grand intérêt pour ses caractéristiques magnétiques uniques [21-25]. Il est considéré comme un système modèle de structure magnétique quasi-unidimensionnelle, et présente, de plus, plusieurs transitions magnétiques à basse température.

Dans ce travail, nous continuons l'investigation des composés  $\text{AB}_2\text{O}_6$  avec  $A = \text{Fe}, \text{Co}$  et  $\text{Ni}$ , mais à la différence des autres études du groupe, nous étudions ici les systèmes pour lesquels le site B est occupé par Nb, ce qui, comme déjà mentionné, conduit à une structure cristalline orthorhombique avec le groupe espace  $Pbcn$  [25, 26].

En ce qui concerne la structure magnétique le système orthorhombique est caractérisé par les moments magnétiques alignés dans les chaînes le long de l'axe  $c$ , sous la forme de zig-zag, avec des couplages ferromagnétiques qui caractérisent son comportement quasi-unidimensionnel. L'interaction entre les chaînes est principalement antiferromagnétique, mais plus faible, ce qui conduit à un ordre à longue distance en trois dimensions de nature antiferromagnétique à basse température.

Notre principal objectif ici est d'étudier comment le remplacement d'un élément de transition par un autre sur le site A va influencer les propriétés tant structurales que magnétiques des composés  $\text{ANb}_2\text{O}_6$ . En effet, cette démarche s'est révélée très riche d'enseignements pour les tantalites, de structure quadratique ( $P4_2mnm$ ). Elle n'a cependant pas été tentée dans le système orthorhombique ( $Pbcn$ ) de plus basse symétrie et présentant une géométrie différente entre les cations A et B. Cette substitution cationique devrait permettre d'influencer le comportement magnétique : les températures d'ordre comme les structures magnétiques et les interactions mises en jeu.

Dans ce travail sont présentés et analysés les résultats de diffraction des rayons X (XRD), de diffraction des neutrons (DN) à plusieurs températures, y compris inférieures à 1 K, de susceptibilité magnétique, d'aimantation en fonction du champ appliqué  $M(H)$ ,



des mesures de chaleur spécifique et de spectroscopie Mössbauer (MS). C'est sur la base de ces résultats expérimentaux que nous mènerons notre analyse des propriétés physiques de ces composés.

Cette thèse a été réalisée en cotutelle entre l'Université Joseph Fourier de Grenoble, France, et l'Institut de Physique de l'Université Fédérale du Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brésil. Ainsi, chaque chapitre est accompagné d'un résumé en français. Le présent chapitre et celui présentant les résultats et les conclusions sont rédigés à la fois en portugais et en français. Le chapitre 2 présente l'état des connaissances au travers d'une description des principaux travaux antérieurs à cette thèse menés sur les systèmes étudiés ici, ainsi que d'importantes recherches publiées récemment. Le chapitre 3 est dédié à la présentation de la méthode de préparation des échantillons et des techniques expérimentales utilisées dans ce travail. Les résultats expérimentaux et leur discussion sont présentés au chapitre 4 pour chacune des trois séries étudiées ici :  $A_xA'_{1-x}Nb_2O_6$  (avec A et A' = Fe, Co, Ni), tandis que le chapitre 5, est consacré à la présentations des conclusions générales et des perspectives.

## 1 – Introdução

Sistemas magnéticos de baixa dimensionalidade do tipo  $AB_2O_6$  ( $A = Fe, Co, Ni...$ ,  $B = Ta, Sb$  e  $Nb$ ) tem atraído grande interesse de vários pesquisadores, devido as suas propriedades magnéticas interessantes [1, 2, 3, 4, 5].

O Grupo de Espectroscopia Mössbauer do IF-UFRGS após vários trabalhos com amostras naturais do tipo  $AB_2O_6$ , para uma melhor compreensão das propriedades estruturais e magnéticas deste sistema, partiu para a síntese dessas amostras. Nesta ocasião começaram as primeiras colaborações franco-brasileiras neste tema. A abordagem teve início com a substituição estequiométrica dos elementos de transição no sítio “A”, com objetivo de estudar o efeito desta substituição no valor do momento magnético e na competição de anisotropia magnética.

Em seu trabalho de doutorado, Eder Kinast estudou o sistema  $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$  e constatou aspectos magnéticos interessantes e demonstrou a existência diferentes fases magnéticas em função da concentração [1, 6]. Kinast também observou para  $x \approx 0,46$  um ponto excepcional de bicriticalidade, caracterizado pela coexistência de duas fases magnéticas. Nesta concentração, observa-se um mínimo nas temperaturas de ordenamento magnético e uma forte redução do momento magnético medido por difração de nêutrons. Ao nosso conhecimento, esta é a primeira vez que este fenômeno de bicriticalidade foi observado para este tipo de isolante. Este fenômeno só havia sido detectado na separação de fases magnéticas em materiais supercondutores de alta temperatura crítica e em manganitas com magnetorresistência colossal [2]. Este trabalho foi também uma oportunidade para iniciar uma forte cooperação franco-brasileira sobre o tema dos compostos  $AB_2O_6$ . É neste contexto que o nosso estudo se situa.

Dando continuidade à investigação do sistema  $ATa_2O_6$ , Samuel Rodrigues de Oliveira Neto, em sua tese de doutorado [3, 7, 8, 9], investigou os sistemas  $Fe_xNi_{1-x}Ta_2O_6$ ,  $Co_xNi_{1-x}Ta_2O_6$  e realizou medidas complementares para  $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$ . Foram observados vários pontos de bicriticalidade para os novos sistemas estudados e um novo ponto para pequenas concentrações de Fe em  $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$ .

O estudo de compostos magnéticos de baixa dimensionalidade tem atraído bastante interesse em pesquisas experimentais e teóricas, obviamente, bem antes destes trabalhos. O composto de referência  $K_2NiF_4$ , de estrutura tetragonal de corpo centrado, apresenta propriedades consideradas assinatura de sistema de baixa dimensionalidade, mais especificamente bidimensional, que pode ser reconhecido através de um máximo alargado na curva de susceptibilidade magnética, um decaimento suave na região paramagnética e ainda uma pequena inflexão é observada em temperaturas abaixo deste máximo [4, 5].

Nos compostos  $AB_2O_6$ , o plano contendo os átomos magnéticos A é separado por dois planos contendo os átomos não magnéticos B, o que é responsável pelo comportamento bidimensional (A-B-B-A-B-B-A...). O sítio A encontra-se no centro de octaedro distorcido de oxigênios.

Muitos trabalhos utilizando diversas técnicas de medidas confirmam o caráter bidimensional para os compostos que apresentam uma estrutura tetragonal, (grupo espacial  $P4_2mnm$   $ATa_2O_6$  (A = Fe, Co e Ni) e  $ASb_2O_6$  (A = Co e Ni). Entretanto, diferenças foram encontradas nas estruturas magnéticas, uma para os compostos  $FeTa_2O_6$ ,  $CoSb_2O_6$  e  $NiSb_2O_6$  e outra para  $CoTa_2O_6$  e  $NiTa_2O_6$  [5, 10, 11]. O primeiro grupo foi descrito como tendo um empilhamento de planos antiferromagnéticos com os momentos todos alinhados no plano  $ab$ , conforme as direções principais dos octaedros de oxigênios, formados pelos seis átomos de oxigênios que envolvem os sítios A e B. Para o  $CoTa_2O_6$ , foi descrita uma estrutura mais complexa, com dois eixos ao longo dos quais os momentos magnéticos estariam dispostos de forma helicoidal.[5] Trabalhos recentes mostram que as estruturas magnéticas para o  $CoTa_2O_6$  [1, 5, 6] e  $NiTa_2O_6$  [7, 8, 9] são semelhantes a do  $FeTa_2O_6$ . Nestes sistemas, os momentos magnéticos estão alinhados no plano  $ab$ , porém com configurações distintas.

As cerâmicas binárias de nióbio com fórmula  $A^{2+}Nb_2O_6$  onde  $A^{2+} = Ca$  e  $Mg$  ou metais de transição são chamadas de columbitas, estes compostos apresentam estrutura ortorrômbica. Os mais conhecidos dessa família de compostos são niobato de zinco ( $ZnNb_2O_6$ ) e o niobato de magnésio ( $MgNb_2O_6$ ), mas  $Ca$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Mn$ ,  $Cu$ ,  $Cd$  e  $Fe^{2+}$  também tem estrutura ortorrômbica. Existe um grande interesse na columbita como cerâmicas dielétricas devido as baixas temperaturas de sinterização e bem menos

complexos processos de preparação química [12-18]. Também a columbita de Ni [19, 20] tem sido usada em experimentos de catálise no processo de separação de materiais orgânicos da água.

$\text{CoNb}_2\text{O}_6$  é de grande interesse por suas características magnética únicas [21-25], Considerado um sistema modelo de estrutura magnética quase-unidimensional, além de apresentar várias transições magnéticas em baixas temperaturas.

No presente trabalho, continuamos a investigação dos compostos  $\text{AB}_2\text{O}_6$  com  $A = \text{Fe}, \text{Co}$  e  $\text{Ni}$ , mas diferente dos estudos já desenvolvidos no grupo, estudamos aqui sistemas nos quais o sítio B é ocupado por Nb, que, como já mencionado, apresenta uma estrutura cristalográfica ortorrômbica com grupo espacial  $Pbcn$  [25, 26].

Quanto à estrutura magnética o sistema ortorrômbico caracteriza-se por apresentar os momentos magnéticos alinhados em cadeias ao longo do eixo  $c$ , em formato de *zig-zag*, com acoplamentos ferromagnéticos caracterizando um sistema quase unidimensional. A interação entre as cadeias é majoritariamente antiferromagnética, porem mais fraca, levando a uma ordem de longo alcance tridimensional, de caráter antiferromagnético, em baixas temperaturas.

Nosso objetivo principal aqui é estudar como a substituição de um elemento de transição por outro no sítio A influenciará as propriedades estruturais e magnéticas dos compostos  $\text{ANb}_2\text{O}_6$ . De fato, a mudança da estrutura tetragonal ( $P4_2mnm$ ) em um sistema ortorrômbico ( $Pbcn$ ) de mais baixa simetria e apresentando um espaçamento diferente entre os cátions A e B, deve influir no comportamento magnético, tanto nas temperaturas de ordenamento como nas estruturas magnéticas.

Neste trabalho são apresentados e analisados os resultados de Difração de Raios-X (DRX), Difração de Nêutrons (DN) em várias temperaturas, incluindo medidas abaixo de 1 K, Susceptibilidade Magnética, Magnetização em função de campo aplicado  $M(H)$ , Medidas de Calor Específico, e Espectroscopia Mössbauer (EM). É com base nestes resultados experimentais que conduziremos a análise das propriedades físicas destes compostos.

Esta tese foi realizada em cotutela entre a Université Joseph Fourier de Grenoble, França, e o Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul,

Porto alegre, Brasil. Portanto, cada capítulo é acompanhado de um resumo em francês e o presente capítulo e aquele apresentando os resultados e as conclusões são escritos em português e francês. O capítulo 2 apresenta o que conhecemos através de uma descrição dos principais trabalhos anteriores a esta tese sobre os sistemas estudados aqui, bem como de importantes pesquisas publicadas recentemente. O capítulo 3 é dedicado à apresentação do método de preparação das amostras e das técnicas experimentais utilizadas neste trabalho. Os resultados e discussão são apresentados no capítulo 4 para cada uma as três séries  $A_xA'_{1-x}Nb_2O_6$  ( com A e A' = Fe, Co, Ni), enquanto que o capítulo 5 é dedicado à apresentação das conclusões gerais e das perspectivas.

## 2 – Revue Bibliographique

Le deuxième chapitre contient une connaissance de base et indispensable sur les matériaux étudiés.

Nous résumons ici quelques points principaux de ce chapitre:

✓ Les minéraux de type  $AB_2O_6$  où A est un métal de transition ou un cation de valence +2, et B un élément pentavalent Ta, Nb, Sb, sont des sources importantes d'oxydes de niobate, de tantale, et d'antimoine.

✓ Dans la recherche en physique fondamentale, les composés de structure tétragonale ( $P4_2mnm$ ) sont étudiés pour leur caractère magnétique bidimensionnel qui sont analysés dans le cadre du modèle de Heisenberg 2D pour expliquer leur comportement. Les composés de structure orthorhombique ( $Pbcn$ ) présentent un comportement typique quasi-unidimensionnel et le modèle d'Ising 1D décrit qualitativement le comportement observé.

✓ Les études rapportent les vecteurs de propagation  $(0 \frac{1}{2} 0)$  et  $(0 \pm\frac{1}{2} \frac{1}{2})$  pour  $NiNb_2O_6$  et  $FeNb_2O_6$  et pour Ni le premier vecteur de propagation correspond à 21% de la phase magnétique et le deuxième à 79%. Pour le  $FeNb_2O_6$  la quantité de phase correspondant au premier vecteur est de 91%, laissant 9% pour le deuxième vecteur. Les températures de mise en ordre  $T_N$  de  $NiNb_2O_6$  et  $FeNb_2O_6$  sont respectivement de 5,7 et 4,9 K,.

✓ Les vecteurs de propagation pour  $CoNb_2O_6$  sont rapportés dans la littérature  $(0 \frac{1}{2} 0)$  dans la phase commensurable entre 1 et 1,9 K et  $(0 k_y 0)$ , où  $3,6 \geq k_y > 0,5$  pour la phase incommensurable. Le niobate de cobalt a récemment fait l'objet d'intenses recherches et a été utilisé comme une phase de référence sur laquelle développer certaines théories du magnétisme (à une dimension) ou analyser les transitions de criticalité quantique observées [23, 24 37, 38, 39].

## 2 – Revisão Bibliográfica

### 2.1 – Ocorrência Natural e Síntese do Sistema $AB_2O_6$

O grupo mineral columbita-tantalita possui fórmula geral do tipo  $AB_2O_6$ , formada na cristalização magmática, sendo encontrado em albitas, granitos, pegmatitos, greisens, veios hidrotermais e em alúvios, colúvios e elúvios (figura 2.1). Sua formação predominante é dos elementos  $Fe^{2+}$  e  $Mn^{2+}$  no sítio A e  $Ta^{5+}$  e  $Nb^{5+}$  no sítio B, com o aparecimento de traços de pequenas concentrações de  $Sn^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $W^{6+}$ , Y e  $Ti^{4+}$ , por essa razão é um dos principais minerais para extração do minério de Nb fornecendo também Ta e elementos terras raras. O tântalo é importante economicamente porque é usado para evitar a oxidação dos aços e melhorar suas características mecânicas e produz um carbureto muito duro e capacitores industriais.



Figura 2.1: Cristal de columbita-tantalita em rocha.

Amostras com predominância de Nb no sítio B recebem o nome de columbita e quando essa predominância é de Ta, tantalita. Assim, podemos entender a terminologia dos minerais como: ferrocolumbita  $(Fe > Mn)(Ta < Nb)_2O_6$ , ferrotantalita  $(Fe > Mn)(Ta > Nb)_2O_6$ , manganocolumbita  $(Fe < Mn)(Ta < Nb)_2O_6$  e manganotantalita  $(Fe < Mn)(Ta > Nb)_2O_6$ . A figura 2.2 mostra um diagrama cujos limites são a

ferrocolumbita ( $\text{FeNb}_2\text{O}_6$ ), ferrotantalita ( $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ ), manganocolumbita ( $\text{MnNb}_2\text{O}_6$ ) e manganotantalita ( $\text{MnTa}_2\text{O}_6$ ), obtido por Cerný *et al* [27] para amostras naturais. A figura 2.3 mostra um diagrama com a mesma configuração do anterior, mas elaborado por Moreau e Tramsure [28] para amostras sintéticas.

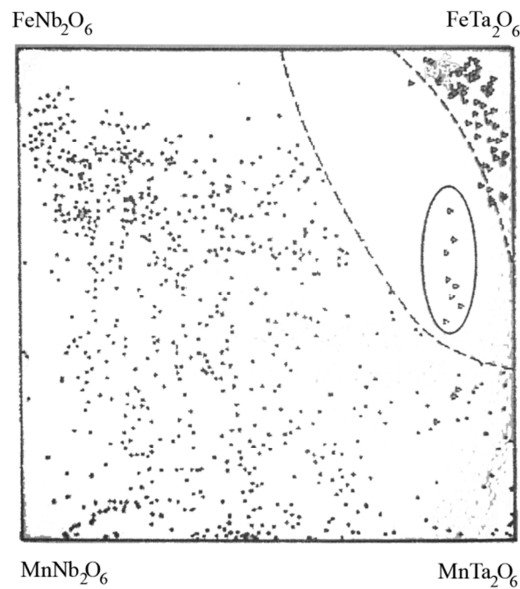


Figura 2.2: Diagrama de fase de amostras naturais por Cerný *et al* [27].

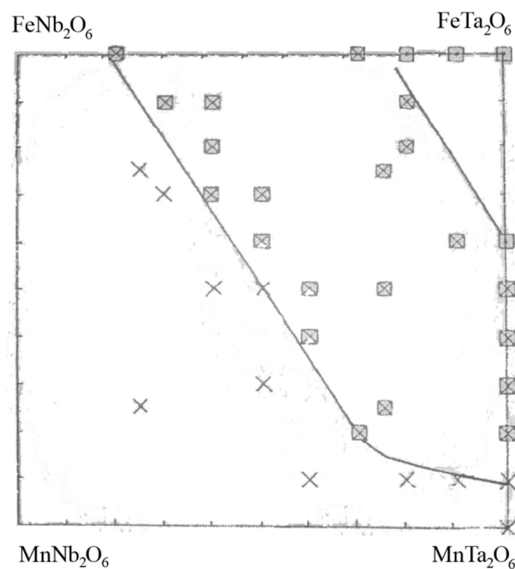


Figura 2.3: Diagrama de fases de amostras sintéticas por Moreau e Tramsure [28]. Os símbolos  $\otimes$  e  $\times$  representam tapiolita e columbita, respectivamente.



No diagrama de amostras naturais observa-se um grande espaço vazio entre as linhas tracejadas, que demonstra escassez de ocorrência natural destas fases, com exceção, é claro, de uma região delimitada por uma elipse e ainda no canto superior direito, junto ao vértice do  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ , grande ocorrência de formação destes compostos naturais.

Para as amostras sintéticas, o diagrama mostra grandes áreas vazias deixando clara a dificuldade de formação de determinadas fases, entre elas a mossita  $(\text{Fe,Mn})(\text{Nb})_2\text{O}_6$  e a tantalita  $(\text{Fe,Mn})(\text{Ta})_2\text{O}_6$ .

## 2.2 – Magnetismo de Baixa Dimensionalidade

Em 1920 Ising em seu trabalho de doutorado [29] descobriu que um sistema magnético unidimensional não podia apresentar uma transição para a fase ordenada em qualquer temperatura diferente de zero, contestando a teoria de campo molecular de Weiss [30] que prevê transição de fase em temperatura não nula, independentemente da dimensão do sistema.

Heisenberg propôs, em 1928, um modelo semelhante ao de Ising, porém com os momentos magnéticos de spin substituídos por operadores de spins  $\hat{s}_i$ . Dessa forma o caráter quântico do momento magnético de spin passou a ter importância [31].

Muitos dos problemas atualmente fundamentais na Física de Matéria Condensada têm em comum a presença de fortes correlações eletrônicas, dando origem a interessantes propriedades magnéticas. À medida que novos materiais são sintetizados, é cada vez mais importante avaliar o papel das correlações eletrônicas. Os metais de transição, além de suas bandas de condução  $s$ , com larguras de ordem de 10 eV, possuem bandas  $d$ , parcialmente cheias e com larguras de ordem de poucos eV, que dão origem às propriedades características desses metais. Por isso, o fenômeno das correlações eletrônicas é mais importante na determinação das propriedades dessas bandas  $d$  estreitas [32]. A densidade de elétrons da banda  $d$  se concentra nas proximidades do núcleo do átomo, e em consequência desse comportamento quase

localizado, pode-se descrever a banda  $d$  através de um modelo atômico (Heitler-London). Mas, ainda, as presenças de átomos com valores não inteiros de magnétons de Bohr revelam certo grau de itinerância aos elétrons  $d$ , facilmente explicada pela teoria de bandas de Bloch. Ocorre então a concorrência entre dois modelos: o tipo localizado e o tipo banda.

O modelo de Hubbard foi proposto em 1963 em uma tentativa de descrever esses efeitos de correlação dos elétrons  $d$  [33]. Este modelo é descrito por dois termos: um termo de *hopping*  $t$  que descreve o caráter itinerante dos elétrons e outro termo referente à energia repulsiva  $U$  que opera quando dois elétrons ocupam o mesmo orbital, o que favorece os momentos magnéticos locais. Quando o número de elétrons é igual ao de sítios e se  $t \gg U$  tem-se uma banda metálica ordinária semicheia; mas se  $t \ll U$ , temos um hamiltoniano de Heisenberg antiferromagnético devido ao princípio de exclusão de Pauli [34]; este modelo também encontra dificuldades para uma análise exata quando valores de  $t$  e  $U$  são comparáveis.

Apesar destes estudos e aprimoramentos teóricos, apenas em 1970 materiais com comportamento magnético de baixa dimensionalidade foram sintetizados pela primeira vez. Para uma melhor compreensão de suas propriedades magnéticas, estudos numéricos com os hamiltonianos dos modelos citados acima têm se mostrado bastante úteis [35] e em crescente evolução.

A estrutura magnética de  $K_2NiF_4$ , representada na figura 2.4, é um exemplo de comportamento bidimensional, pois com sua estrutura tetragonal que é composta de camadas de KF dispostas entre planos de  $NiF_2$ , o spin do Ni do centro da célula unitária interage com as mesmas quantidades de spins *up* e *down* nas camadas acima e abaixo dele, anulando a interação resultante. A interação 3d ocorrerá entre as camadas de segundos vizinhos, por relação de super troca com quatro ânions intermediários, acarretando uma interação da ordem  $10^6$  vezes menor do que entre os íons no mesmo plano [36]. Em baixa dimensionalidade os efeitos de curto alcance são mais evidentes, pois o número de vizinhos próximos é menor.

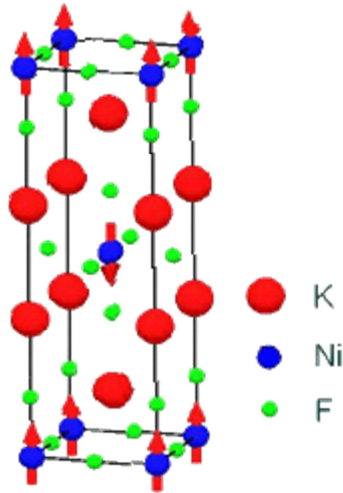


Figura 2.4: Estrutura do  $K_2NiF_4$ , grupo espacial  $I4/mmm$ . As setas representam as orientações dos momentos magnéticos de spin do níquel.

Sistemas do tipo  $AB_2O_6$  onde A é um átomo magnético e B átomos não magnéticos com planos de A e B na sequência A-B-B-A-B-B-A... . A presença de dois planos B entre dois planos A caracteriza o comportamento de baixa dimensionalidade destes sistemas.

Atualmente, devido a modernização na preparação ideal de amostras monocristalinas do composto  $CoNb_2O_6$ , abriu-se uma grande plataforma de estudos sobre criticalidade quântica [23, 24], pois este sistema com seu comportamento quase unidimensional serve como um modelo experimental único para experimentos de transições eletrônicas à temperaturas próximas do zero absoluto.

Dois trabalhos em especial foram divulgados no ultimo ano, com resultados de alto nível nesse contexto de criticalidade quântica isto é: destruição da ordem magnética a temperatura de zero absoluto.  $CoNb_2O_6$  apresenta duas características que são atualmente de grande interesse científico; sua baixa dimensionalidade, podendo ser descrita por fracas interações do tipo Ising e uma rede triangular que alimenta a formação de um estado magneticamente frustrado [24, 37, 38].

O esquema apresentado na figura 2.5 resume o efeito descrito anteriormente.

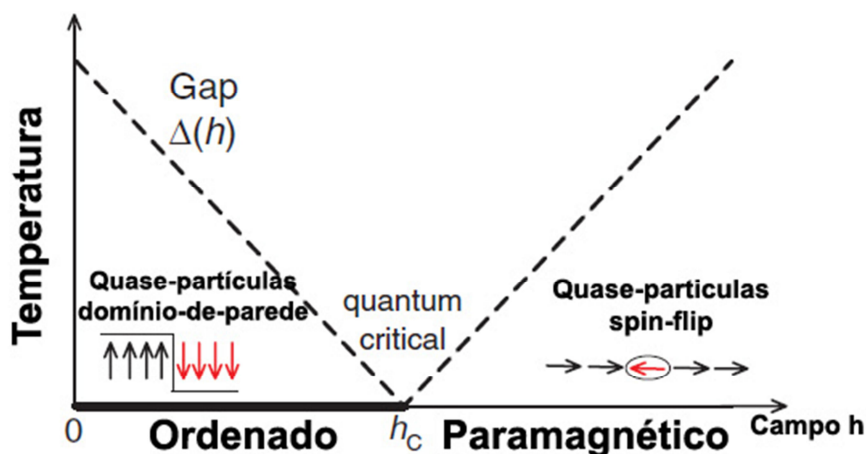


Figura 2.5: Diagrama de fase da cadeia de Ising do  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$  em função de campo magnético aplicado no sentido transversal à cadeia [23].

Um sistema unidimensional com um campo ortogonal aplicado apresenta, na região de baixo campo, um ordenamento espontâneo no eixo  $z$  ( $|\uparrow\uparrow\uparrow\dots\uparrow\rangle$  ou  $|\downarrow\downarrow\downarrow\dots\downarrow\rangle$ ), mas com o aumento do campo aplicado os spins são forçados a apontar na direção do campo ( $|\rightarrow\rightarrow\rightarrow\dots\rightarrow\rangle$ ). Essa competição leva formação de duas fases que são apresentadas na figura 2.5, onde o campo crítico  $h_c$  é igual  $J/2$ , e  $J$  é o valor da interação de troca de Ising na direção do eixo  $z$ . Este fenômeno gerou considerável interesse entre os pesquisadores teóricos e experimentais, com publicações recentes de artigos nas revistas *Nature* e *Science* [23, 24] e outro de revisão sobre a criticalidade quântica em *Physics Today*. [39] tudo isso em menos de um ano.

### 2.3 – Estruturas Cristalinas e Magnéticas do Sistema $\text{AB}_2\text{O}_6$

Parte destes sistemas cristaliza na estrutura tetragonal grupo espacial  $P4_2/mnm$  e ortorrômbico grupo espacial  $Pbcn$  (figuras 2.6a e 2.6b). Além destas, existem outras estruturas que podem ser obtidas por preparação em laboratório como:  $\text{CrTa}_2\text{O}_6$  com estrutura monoclinica ( $P2_1/n$ ) ou  $\text{MnSb}_2\text{O}_6$  que é trigonal ( $P321$ ).

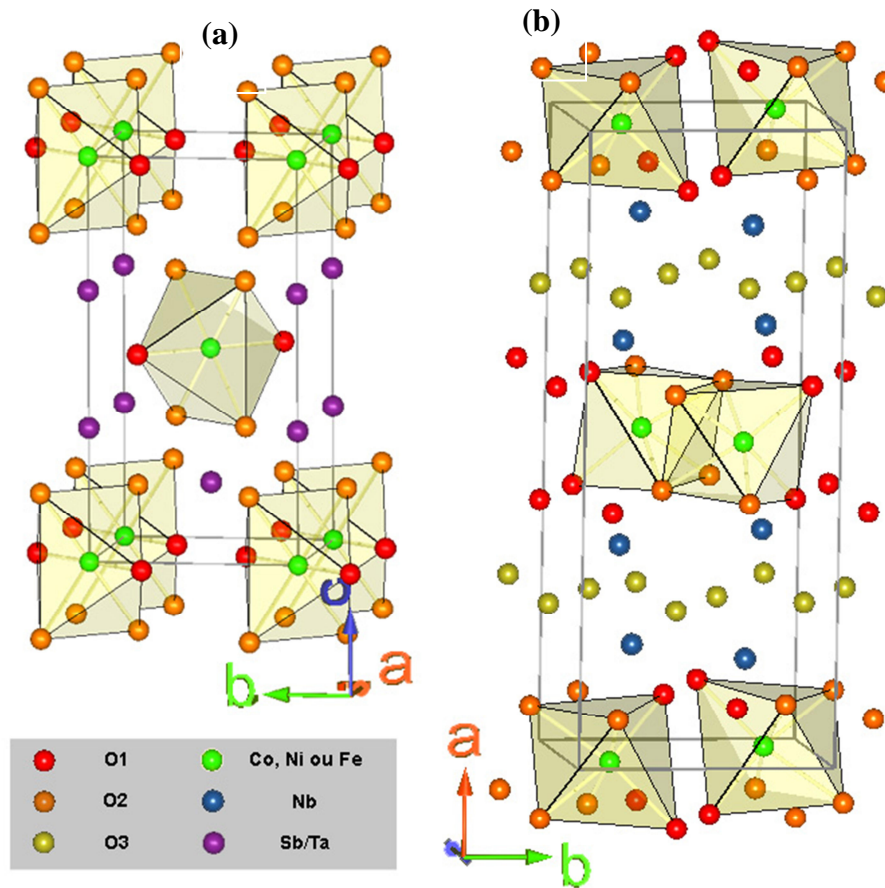


Figura 2.6: Estrutura tri-rutilo do composto  $AB_2O_6$  (a) tetragonal e (b) ortorrômbico.

A família  $AB_2O_6$ , também é conhecida como estrutura tri-rutilo (figura 2.7). É chamada assim devido ao empilhamento no eixo  $c$  de três estruturas do tipo rutilo, fórmula  $MO_2$ . Este empilhamento é devido ao ordenamento dos cátions A e B que ocupam os vértices e os centros da célula unitária, enquanto que no rutilo o cátion M ocupa posição aleatória na estrutura.

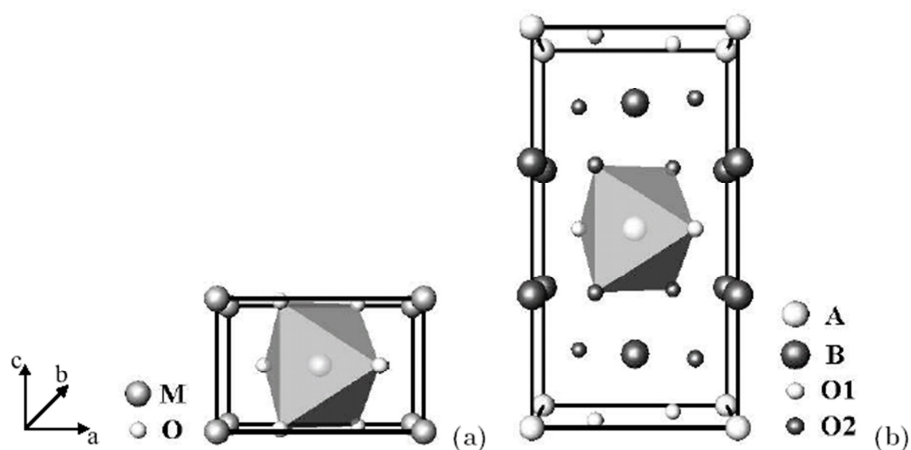


Figura 2.7: Estrutura (a) rutilo e (b) tri-rutilo.

Para qualquer grupo espacial ao qual o sistema pertença, a família dos tri-rutilos consiste em uma cadeia em *zig-zag* ao longo de um eixo preferencial de octaedros do tipo  $MO_6$  como pode ser visto na figura supracitada.

A tabela 2.1 apresenta os dados cristalográficos que variam de acordo com o átomo que ocupa os sítios A e B.

Tabela 2.1: Alguns compostos  $AB_2O_6$  e suas propriedades cristalográficas.

Compostos	G. Espacial	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\beta$ (grau)	Ref.
CrTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	$P2_1/n$	4,738(1)	4,7421(6)	9,2972(9)	90,55(1)	40
CuSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	$P2_1/n$	4,6349(1)	4,637(1)	9,2931(1)	91,124(2)	41
FeTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	$P4_2/mnm$	4,749(2)		9,192(4)		42
CoTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	$P4_2/mnm$	4,7358(3)		9,1708(7)		5
NiSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	$P4_2/mnm$	4,62957(7)		9,19811(2)		1
NiTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	$P4_2/mnm$	4,71581(4)		9,1162(11)		1
CoSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	$P4_2/mnm$	4,6495(2)		9,2763(6)		5
MnSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	$P312$	8,8054(4)		4,7229(4)		10
FeNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	$Pbcn$	14,2367(16)	5,7322(3)	5,0433(3)		25
NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	$Pbcn$	14,014(19)	5,6825(3)	5,0244(3)		25
CoNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	$Pbcn$	14,1337(4)	5,7019(2)	5,0382(1)		43

A estrutura tetragonal possui quatro sítios em sua célula unitária e a ortorrômbica cinco, tabelas 2.2 e 2.3 respectivamente:

Tabela 2.2: Coordenadas cristalográficas dos átomos da estrutura tetragonal [5].

Sítio	Posição Wickoff	$x/a$	$y/b$	$z/c$
A	$2a$	0	0	0
B	$4e$	0	0	0,33
O1	$4f$	0,3	0,3	0
O2	$8j$	0,3	0,3	0,32

Tabela 2.3: Coordenadas cristalográficas dos átomos da estrutura ortorrômbica [25].

Sítio	Posição Wickoff	$x/a$	$y/b$	$z/c$
A	$4c$	0	0,16	0,25
B	$8d$	0,16	0,32	0,74
O1	$8d$	0,09	0,39	0,43
O2	$8d$	0,08	0,11	0,9
O3	$8d$	0,25	0,11	0,59

Alterando-se os elementos tanto do sítio A como do B altera-se, entre outras propriedades, o volume da célula unitária, e/ou ocorre alteração no comportamento da estrutura magnética. Na tabela 2.4 apresentamos algumas características magnéticas dos compostos cujos dados estruturais são apresentados na tabela 2.1. Nesta tabela podemos ver que quando há permuta de cátions, mesmo que não altere o grupo espacial, pode ocorrer uma mudança da fase magnética do sistema, como por exemplo: na troca de Ta por Sb em  $\text{NiTa}_2\text{O}_6$  ou a permuta de Fe por Ni em  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ .

Os compostos  $\text{AB}_2\text{O}_6$  têm comportamento paramagnético em altas temperaturas e ordenam antiferromagneticamente em temperaturas relativamente baixas.

Tabela 2.4: Alguns compostos  $AB_2O_6$  e suas propriedades magnéticas. DI é o índice de distorção dos octaedros de oxigênio.

Compostos	$T_N$ ( K )	$T_{\chi_{max}}$ ( K )	Célula Magnética	DI	Ref.
$CrTa_2O_6$	10,3	13	(4a,4b,4c)	9,9	40
$CuSb_2O_6$	9(1)	60	(2a,2b,2c) ou (2a,b,2c)	5,5	41
$FeTa_2O_6$	8,5	15	(2a,2b,2c)	3,3	42
$CoTa_2O_6$	6,63	15,6	(4a,4b,4c)	0,9	5
$NiSb_2O_6$	2,5	36	(2a,2b,2c) ou (2a,b,2c)	0,0	44
$NiTa_2O_6$	10,3	25	(4a,4b,4c)	0,0	1
$CoSb_2O_6$	13	31	(2a,2b,2c) ou (2a,b,2c)	2,1	5
$MnSb_2O_6$	11,92	12,5	Incomensurável	-	10
$FeNb_2O_6$	4,9	10~25	(2a,2b,c) e (a,2b,c)	-	10
$NiNb_2O_6$	5,7	10~25	(2a,2b,c) e (a,2b,c)	-	10
$CoNb_2O_6$	2,95	3,2	Incomensurável	-	43, 45
	1,97	2,3	(a,2b,c)	-	

Para futuras comparações e análise dos resultados a tabela 2.5 apresenta os valores para os átomos  $^{2+}Fe$ ,  $^{2+}Co$  e  $^{2+}Ni$ , no estado eletrônico  $3d^n$ , com seus momentos magnéticos efetivos calculados por  $2[J(J+1)]^{1/2}$  e, supondo o *quenching* do momento angular L, temos que para  $J=L+S \rightarrow J=S$ , obtendo valores teóricos mais próximos dos valores medidos.

Tabela 2.5: Configuração eletrônica dos elétrons  $3d^n$ , spin e momento magnético efetivo, para os íons  $^{2+}Fe$ ,  $^{2+}Co$  e  $^{2+}Ni$ .

	$^{2+}Fe$	$^{2+}Co$	$^{2+}Ni$
<b>Configuração básica</b>	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$
<b>Spin S</b>	2	3/2	1
<b>Estado fundamental</b>	$^5D_4$	$^4F_{9/2}$	$^3F_4$
<b>Momento magnético de spin (<math>\mu_B</math>)</b>	4,899	3,87	2,828

Para determinação da temperatura de ordem através da susceptibilidade, utilizamos o método descrito por Fisher (1962) [46] para materiais antiferromagnéticos. Neste trabalho ele compara os resultados obtidos através de medidas de susceptibilidade magnética com medidas de calor específico e propõe que a temperatura de Néel encontrada no pico da medida de calor específico é igual ao pico devido ao pico que aparece quando derivamos a susceptibilidade multiplicada pela temperatura em função



da temperatura ( $d\chi \cdot T/dT$ ). Este pico é devido à inflexão que aparece na curva da susceptibilidade para temperaturas abaixo do pico do máximo alargado. Na figura 2.8 temos a comparação desses dois resultados a partir das medidas de susceptibilidade e de calor específico para o composto  $\text{Co}_{0,40}\text{Ni}_{0,60}\text{Nb}_2\text{O}_6$ , descrito mais adiante neste trabalho.

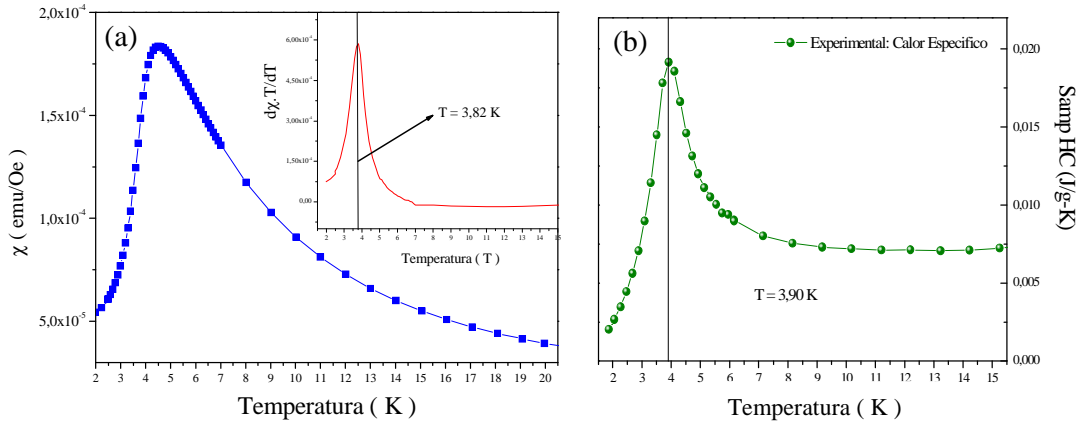


Figura 2.8: (a) Susceptibilidade magnética em função da temperatura e em anexo a derivada da temperatura vezes a susceptibilidade magnética em função da temperatura ( $d\chi \cdot T/dT$ ), (b) medida de calor específico para o composto  $\text{Co}_{0,40}\text{Ni}_{0,60}\text{Nb}_2\text{O}_6$ .

Onde as temperaturas encontradas tanto pela posição do pico de transição de fase no calor específico quanto da derivada são aproximadamente iguais, uma pequena variação pode ser observada lembrando que a medida de susceptibilidade magnética é feita com campo aplicado e sistemas antiferromagnéticos tem sua temperatura de ordem diminuída na presença de campo externo.

## 2.4 – Propriedades dos Compostos $\text{ANb}_2\text{O}_6$ (A = Fe, Co e Ni)

Como esse trabalho trata do sistema  $\text{ANb}_2\text{O}_6$ , apresentamos aqui uma revisão de alguns resultados reportados na literatura para os compostos  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$  e  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ . Estes três compostos cristalizam na estrutura da columbita [47], que consiste de camadas de hexágonos levemente distorcidos, pacotes fechados de octaedros de oxigênios perpendiculares ao eixo  $a$ . Dentro de cada camada, octaedros com bordas

simples estão alinhados em zig-zag linearmente ao longo do eixo- $c$ . O íon central do octaedro alterna camada por camada na sequência A-Nb-Nb-A-Nb-Nb-A. O grupo espacial, como já foi visto, é o  $Pbcn$  (tabela 2.1).

Medidas de espalhamento de nêutrons no sistema  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$  foram realizadas por Scharf et al. [48], em monocristal (pelo método de fluxo que consiste basicamente em uma decomposição controlada via mistura química sob condições específicas de tratamento térmico para cada diferente composto desejado), em diferentes temperaturas e mostraram um complexo comportamento magnético. Abaixo da temperatura de Néel de 2,95 K uma estrutura magnética incomensurável é descrita pelo vetor de propagação  $\mathbf{k} = (0 \ k_y \ 0)$  sendo  $0,37 \leq k_y \leq 0,5$  sendo que  $k_y$  varia em função da temperatura. A estrutura muda para comensurável à temperatura de 1,97 K, com um comportamento antiferromagnético com  $\mathbf{k} = (0 \ \frac{1}{2} \ 0)$ . O momento está no plano  $ac$  formando um ângulo  $\gamma = 31^\circ$  com o eixo  $c$ . Medidas de magnetização foram feitas por Maartense *et al.* [49] com campo magnético aplicado paralelamente ao eixo  $c$ . As medidas mostraram dois degraus, que foi interpretado como sendo originários de uma fase de *spin-flip* dentro de um modelo de quatro sub-redes. Os parâmetros da estrutura cristalina em 3 K foram determinados a partir do difratograma de nêutrons (tabela 2.6).

Tabela 2.6: Parâmetros do  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$  obtidos do difratograma de nêutrons em pó à 3 K [49] por refinamento com o programa FULLPROF [50].

Atomo	$x$	$y$	$z$
<b>Co</b>	0	0,1650(15)	0,25
<b>Nb</b>	0,1600(1)	0,3193(4)	0,7518(9)
<b>O(1)</b>	0,0949(1)	0,3948(6)	0,4268(8)
<b>O(2)</b>	0,0796(2)	0,1161(4)	0,9041(6)
<b>O(3)</b>	0,2558(2)	0,1236(3)	0,5784(13)

Novas medidas foram feitas por Heid et. al [43], e puderam ser indexadas com a utilização do vetor de propagação  $\mathbf{k} = (0 \ k_y \ 0)$  incomensurável, onde  $k_y$  assume os valores de 0,38 e 0,36 para  $T = 2,1 \text{ K}$  e  $2,8 \text{ K}$ , respectivamente. Para as medidas a 1,95 K, o vetor de propagação, que é  $(0 \ \frac{1}{2} \ 0)$ , desce e fica no plano  $ac$  formando um ângulo de  $29,6^\circ$  com o eixo  $c$ , que é bem similar ao encontrado por Sharf *et al.* [48]. Heid *et al.*

[25] concluem que a região incomensurável é modulada senoidalmente. Na figura 2.9 são apresentados os difratogramas de raios-X e nêutrons [43].

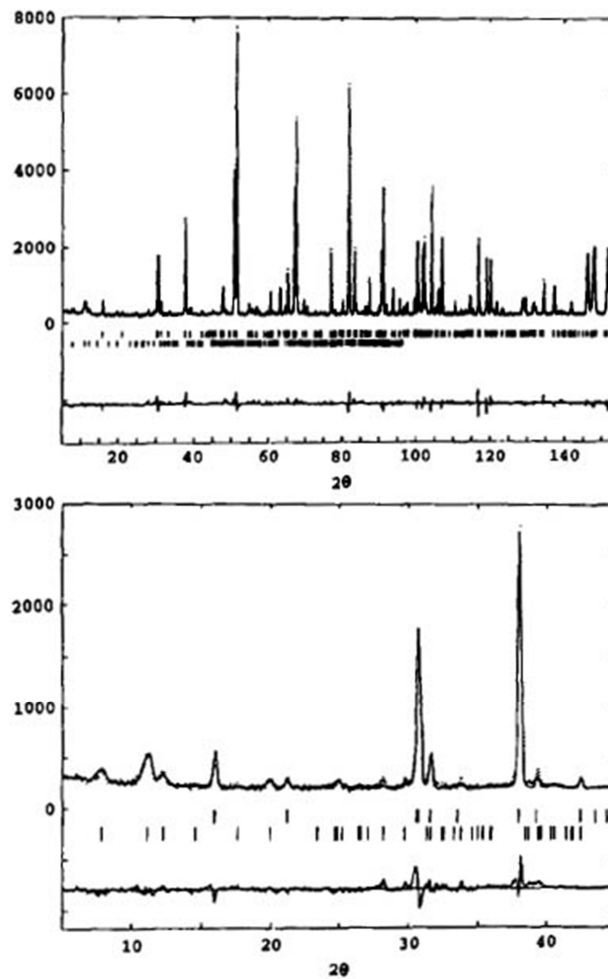


Figura 2.9: Raios-X a temperatura ambiente e difração de nêutrons a 3 K para  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$  [43].

A estrutura magnética obtida para  $T = 2,5$  K tem vetor de propagação  $k = (0 \ 0,38 \ 0)$  e está ilustrada na figura 2.10a. Na figura 2.10 b é mostrada a estrutura calculada para condição de ordem comensurável antiferromagnética para  $T = 1,5$  K.

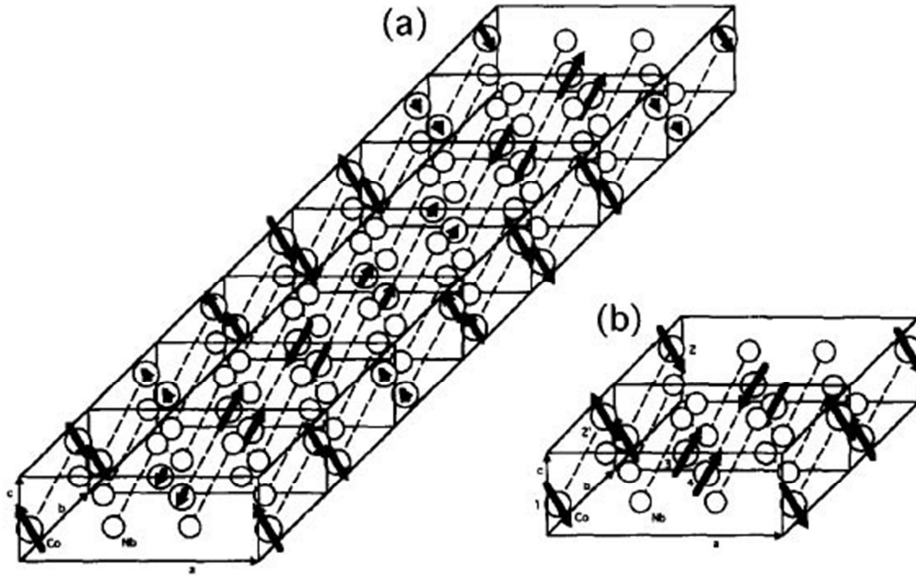


Figura 2.10: Estrutura magnética de CoNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> para (a) fase incomensurável, e (b) fase comensurável antiferromagnética [43].

Heid *et al.* [43], para as medidas à 1,95 K, concluem que o momento magnético máximo é dado por  $3,2 \mu_B$  e  $\gamma = 29,9^\circ$  para o ângulo de inclinação.

Kobayashi e sua equipe em 2000 [22] aprofundando mais no conceito no modelo de Ising propõe a descrição esquematizada na figura 2.11 para interpretação dos termos de interação entre cada grupo de vizinhos.

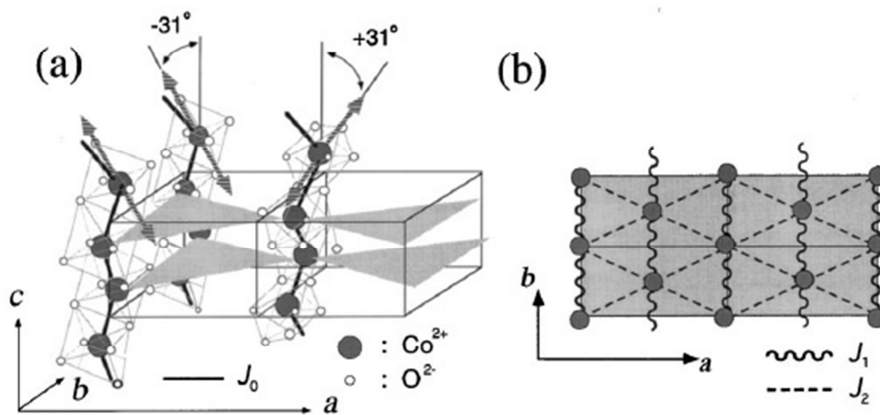


Figura 2.11: (a) Parte da célula unitária do composto CoNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> onde a cadeia em zig-zag está no sentido do eixo c. (b) rede triangular com as interações antiferromagnéticas entre as cadeias em zig-zag.

Na figura 2.11 (a)  $J_0$  é a interação ferromagnética entre os átomos pertencentes à mesma cadeia e na figura 2.11 (b) uma visão do plano  $ab$  onde são destacadas as ligações entre cadeias  $J_1$  e  $J_2$ . A partir desse modelo, Kobayashi *et al.* [21] fizeram medidas de espalhamento de nêutrons com campo aplicado chegando ao diagrama de fase da figura 2.12.

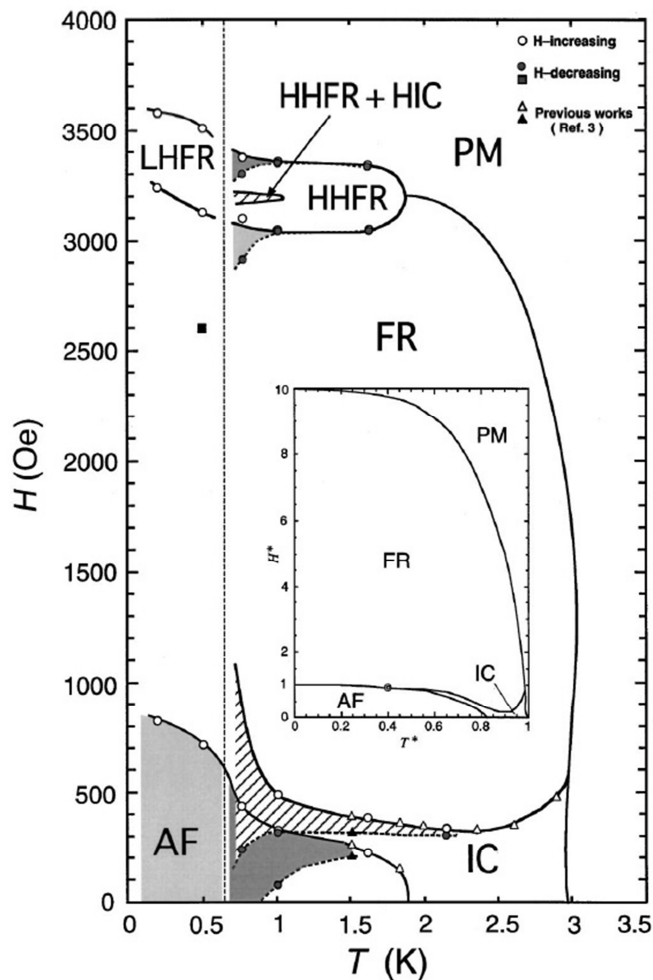


Figura 2.12: Diagrama de fase  $H \times T$ . A figura no centro é para comparar o resultado anteriormente reportado [21] e que o composto  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$  o ponto triplo já era previsto e foi por eles confirmado.

Os símbolos fechados e abertos representam campos críticos determinados aumentando ou diminuindo o campo aplicado, respectivamente. Analisando esse fato, conclui-se que o sentido do campo aplicado em que se mede a magnetização diferencia no estado ordenado final e o que se pode ver na figura 2.12 são curvas anômalas de histerese.

Em resumo, neste trabalho [21] é apresentado um diagrama de fases transições entre vários estados magnéticos, como ferrimagnético (FR), ferrimagnético induzido por campo aplicado (HFR), ferrimagnético induzido por baixas temperaturas e campo magnético aplicado (LHFR), paramagnético (PM), estados incomensuráveis com ou sem campo magnético externo aplicado (HIC ou IC) e o antiferromagnético (AF). Os autores concluem que é um comportamento compatível a um sistema descrito por uma cadeia de Ising quase-unidimensional.

Estudos de difração de nêutrons de pó foram feitos por Weitzel *et al.* nos sistemas de  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$ , (1971) [51], e  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ , (1976) [52]. Foi determinada uma estrutura magnética colinear com vetor de propagação  $(0 \frac{1}{2} 0)$ . Trabalho mais recente nestes compostos [10] determinou uma estrutura não colinear, aliando medidas de Espectroscopia Mössbauer (figura 2.13) e difratometria de nêutron (figura 2.14).

As medidas de difração de nêutrons com variação de temperatura apontaram ordenamento magnético em 4,9 K e 5,7 K para  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  e  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ , respectivamente. Para as amostras de ferro, as reflexões magnéticas referentes ao vetor de propagação  $(0 \frac{1}{2} 0)$  são mais intensas que para o vetor  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ ; o contrario acontece para o níquel, ver figuras 2.14 (a) e (b).

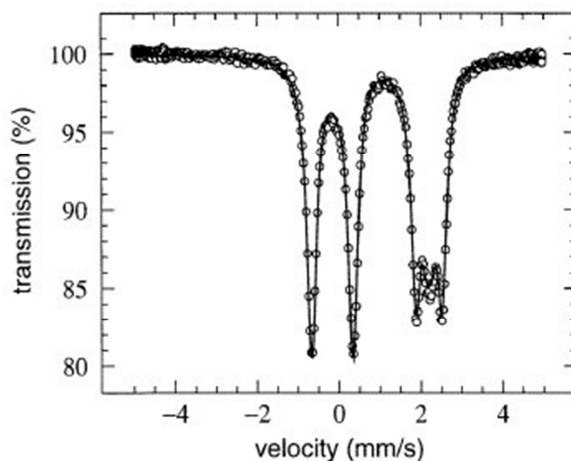


Figura 2.13: Espectro Mössbauer de  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  a temperatura 4,2 K [10].

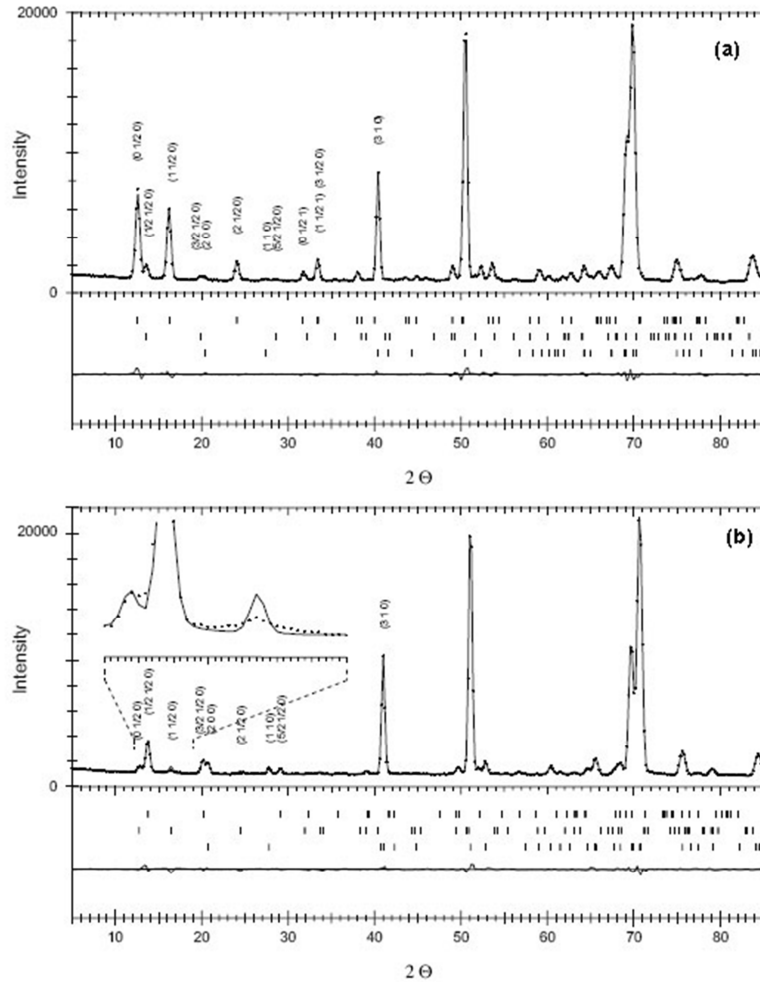


Figura 2.14: Medidas de difração de nêutrons a 1,3 K para as amostras (a) FeNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> e (b) NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. A primeira fileira de marcações corresponde ao vetor de propagação (0 1/2 0), a segunda (1/2 1/2 0), e a terceira reflexões nucleares [10].

Os valores encontrados no refinamento da fase magnética estão na tabela 2.7.

Heid [25] e sua equipe apresentam medidas de magnetização em função do campo aplicado até 5 Teslas para temperatura de 2,0 K na direção dos eixos (figura 2.15).

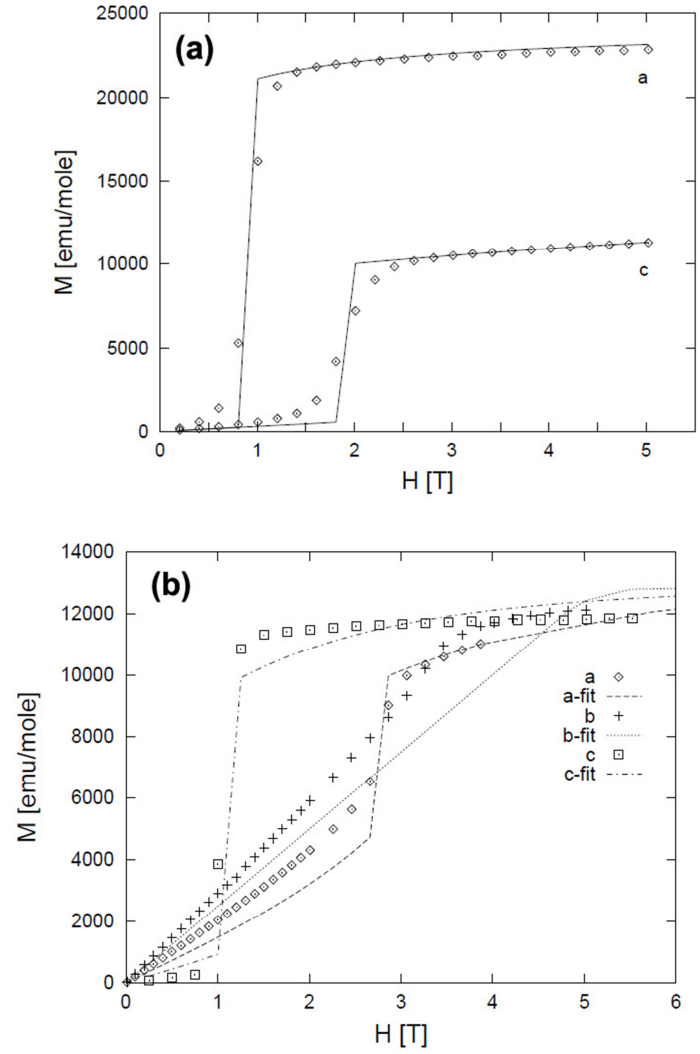


Figura 2.15: Magnetização em função do campo  $H$  de (a)  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  e (b)  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  para  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  apenas nas direções do eixo  $a$  e  $c$  e para  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  nos eixos  $a$ ,  $b$  e  $c$  [25].



Tabela 2.7: Momento magnético, decomposto nos eixos cartesianos, e porcentagem das fases magnéticas para Fe/NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> [25].

Posição atômica	FeNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ( $\mu_B$ )	NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ( $\mu_B$ )
(0 y ¼)	(1,82 0,0 4,15)	(1,32 0,0 2,03)
(0 -y ¾)	(1,82 0,0 4,15)	(1,32 0,0 2,03)
(½ ½-y ¾)	(1,82 0,0 -4,15)	(1,32 0,0 -2,03)
(½ ½+y ¼)	(1,82 0,0 -4,15)	(1,32 0,0 -2,03)
(0 ½ 0)	91%	21%
(½ ±½ 0)	9%	79%

Para ambos os compostos, as medidas feitas no sentido dos eixos *a* e *c* um campo de compensação foi observado, cujos valores são:  $H_{\text{crit} \rightarrow \text{eixo-a}} = 0,90$  T e  $H_{\text{crit} \rightarrow \text{eixo-c}} = 1,85$  T para FeNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> e  $H_{\text{crit} \rightarrow \text{eixo-a}} = 2,78$  T e  $H_{\text{crit} \rightarrow \text{eixo-c}} = 1,05$  T para NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.

Na figura 2.16 é mostrada a simulação da orientação dos spins sob a variação do campo aplicado para os eixos *a* e *c*.

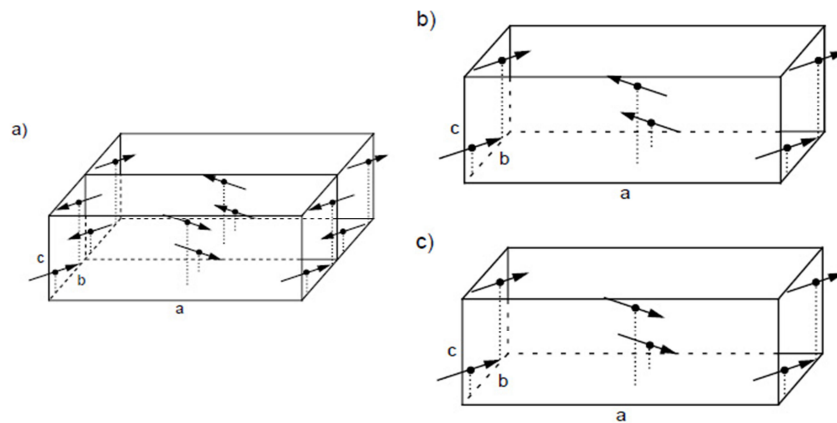


Figura 2.16: Estrutura magnética a) estado antiferromagnético b) campo crítico,  $H > H_{\text{crit} \rightarrow \text{eixo-c}}$  e c) campo de compensação,  $H > H_{\text{crit} \rightarrow \text{eixo-a}}$  [25].

Todos os momentos magnéticos estão sempre no plano *ac*.

### 3 – Méthodes et Procédures

Ce chapitre décrit les principales procédures utilisées dans la préparation des échantillons et les détails des techniques de caractérisation.

➤ Les échantillons ont été préparés par réaction à l'état solide des oxydes précurseurs qui ont été mélangés stoechiométriquement dans l'alcool, pour une meilleure homogénéisation, puis pressés et recuits à températures supérieures à 1300° C pendant environ 30 heures.

➤ La confirmation de l'homogénéité et de la pureté des phases a été faite par diffraction des rayons X (XRD) à température ambiante et diffraction des neutrons (DN) à 20 K.

➤ Les mesures magnétiques ont été faites dans un magnétomètre à extraction et/ou dans un SQUID de 300 à 0,04 K , selon la température d'ordre magnétique. Presque toutes les mesures ont été faites au CNRS, Institut Néel, Grenoble-FR.

➤ Les mesures de DN ont été faites en ligne D1B de l'Institut Laue-Langevin (ILL), Grenoble, France. Les mesures ci-dessous de la température de Néel ( $T_N$ ) des échantillons ont été effectuées pour déterminer les structures magnétiques obtenues grâce à la substitution d'atomes magnétiques.

### 3 – Métodos e procedimentos

Neste capítulo são descritos os procedimentos utilizados na preparação das amostras e detalhes sobre as técnicas de caracterização.

#### 3.1 – Preparação de Amostras

O composto  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  foi preparado a partir de misturas estequiométricas de  $\text{NiO}$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Estes pós, imersos em etanol, foram misturados e moídos até atingirem homogeneidade. Pastilhas obtidas por compactação com aplicação de  $2,5 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^2$  foram submetidas a um tratamento em ar a uma temperatura de  $1300^\circ \text{C}$  durante 48 h.

Já as amostras de  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  e  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$  foram preparadas a partir de misturas estequiométricas de  $\text{Fe}$  (metálico),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , respectivamente. Após a moagem e o empastilhamento, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico de  $1100^\circ \text{C}$  por 30 horas para ambas as amostras. Para as amostras com  $\text{Fe}$  o tratamento foi feito em vácuo (pressão de aproximadamente  $10^{-5}$  Torr) em tubo de quartzo e  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$  em atmosfera livre.

As amostras do sistema  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  e  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  foram preparadas com misturas estequiométricas de  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  e  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$ , tratadas termicamente em  $1100^\circ \text{C}$  (sob vácuo),  $1300^\circ \text{C}$  (ao ar) e  $1100^\circ \text{C}$  (sob vácuo), respectivamente. Todos os precursores utilizados na preparação dos compostos foram de alta pureza entre 99,99 e 99,999 %. As condições de tratamento térmico, ou seja, temperatura e atmosfera ideais para obtenção de cada fase foram previamente pesquisados em trabalhos anteriores: Khamman 2007 [15], Tokizaki 1986 [18] e Heid 1995 [43], por exemplo.

Para cada técnica de caracterização uma quantidade diferente de amostra é necessária: aproximadamente 200 mg para magnetização e difração de raios-X, 0,5 mg para medidas de calor específico e na caracterização por DN em torno de 2,5 g.

### 3.2 – Difração de Raios-X (DRX)

DRX corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, mais particularmente na física básica, engenharia e ciência dos materiais, além de geociência entre outros.

O fóton de Raios-X ao atingir um material pode ser espalhado elasticamente pelo elétron de um átomo, porém mudando sua trajetória e mantendo a mesma fase e energia do fóton incidente. Considerando o caráter ondulatório, pode se dizer que a onda eletromagnética é absorvida instantaneamente pelo elétron e reemitida, ou seja, cada elétron se torna um centro de emissão de Raios-X [53].

Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjados de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina, com as distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que quando as relações de fase entre as ondas espalhadas forem coerentes, os efeitos de difração dos raios-X são observados em vários ângulos [54, 55], ver figura 3.1.

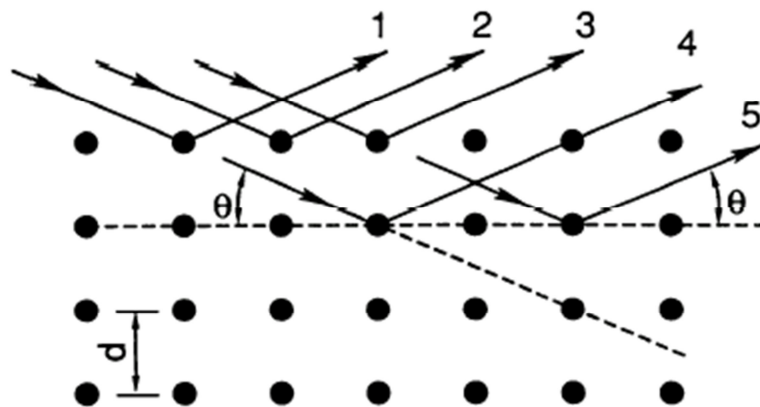


Figura 3.1: Difração de Raios-X, onde  $\theta$  é o ângulo incidente e  $d$  a distância interplanar para conjunto de planos  $hkl$ .

Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina para haver interferência construtiva a diferença de caminho óptico percorrido deve ser igual a um número inteiro  $n$  de comprimentos de onda (Lei de Bragg) [56, 57, 58]:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad \text{Eq. 3.1}$$

onde  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda incidente. Cada feixe difratado é uma reflexão que pode ser atribuída a uma família de planos definida pelos índices de Miller  $h, k, l$ . Cada estrutura cristalina tem um padrão de difração característico que pode ser classificado em um determinado grupo espacial.

Os picos de Raios-X difratados possuem uma largura de linha não nula de modo que o modelo que descreve esses picos leva em conta largura e intensidade dessas linhas além da forma que esses picos apresentam. Simplificando a descrição de muitas variáveis na formação desses picos, tomamos as 3 principais componentes para a descrever essa intensidade difratada  $I_{hkl}$ :

$$I_{hkl} \propto m_{hkl} \cdot Lp_{hkl} \cdot |F_{hkl}|^2 \quad \text{Eq. 3.2}$$

Sendo que  $m_{hkl}$  é o fator de multiplicidade que depende essencialmente da simetria do cristal e é introduzido devido à superposição de reflexões provenientes de diferentes famílias de planos  $hkl$ . Essas famílias de planos apresentam uma distância  $d$  que é levada em conta para o cálculo da intensidade.

O termo  $Lp_{hkl}$  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 totalmente paralelo, devido a divergência do feixe. 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. Ainda existe a dependência do ângulo  $\theta_M$  que é o ângulo do monocromador e depende do tubo que é utilizado para DRX. Os valores de  $\theta_M$  são tabelados e valem 0,7998 e 0,72 para tubos de Cu e Co respectivamente, os mais utilizados.

O fator de estrutura,  $F_{hkl}$ , é sem dúvida o mais importante para a intensidade do feixe difratado. Este fator é influenciado por várias componentes, como fator de espalhamento atômico, a relação entre posições atômicas e o número de ocupação dos átomos em cada sítio e o fator de temperatura.

Existem ainda outros fatores que merecem ser mencionados quanto ao seu papel na formação dos picos refratados que são característicos dos diferentes tipos de amostras e arranjos experimentais [56]:

- Fator de absorção, que depende da absorção dos raios-X e do ângulo de Bragg;
- Fator de orientação preferencial quando os cristalinos da amostra não estão aleatoriamente distribuídos. Em DRX de pó esse efeito pode ser diminuído com a redução do tamanho de grão;
- Fator de assimetria que é proveniente de efeitos dimensionais, tanto da amostra quanto das fendas emisoras de raios-X, causando picos assimétricos cuja intensidade de assimetria depende do ângulo de Bragg. Geralmente essa assimetria na forma do pico é observada para  $2\theta \leq 30^\circ$ ;
- Linha de base. Vários fatores contribuem para ocorrência de espelhamento e difração: internos, como imperfeições e defeitos na rede atômica, espalhamento Compton incoerente e externo, como espalhamentos de raios-X pelo ar contido na câmara e emissão e difração de uma faixa maior do espectro de radiação emitido.

Neste trabalho foi utilizado um equipamento Siemens D500 do IF-UFRGS. As amostras foram medidas em temperatura ambiente, no sistema de pó com geometria Bragg-Brentano  $\theta$ - $2\theta$ , em uma faixa angular de  $10,00^\circ$  a  $80,00^\circ$  com um passo de  $0,02^\circ$  utilizando radiação de cobre com  $K_{\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$  e  $K_{\alpha 2} = 1,54439 \text{ \AA}$ .

### 3.3 – Medidas Magnéticas

A maioria das medidas magnéticas foram feitas em magnetômetro de extração e SQUID e as de calor específico em um PPMS no Laboratório Néel do CNRS, Grenoble, França, com algumas medidas preliminares realizado no Instituto de Física da UFRGS.

#### 3.3.1 Magnetômetro de Extração

A medida de magnetização em função da temperatura realizada em um magnetômetro de extração consiste basicamente em deslocar um material magnético através das bobinas de detecção e integrar o fluxo induzido. Um desenho simplificado do magnetômetro é mostrado na figura 3.2. A integração da tensão induzida entre os instantes em que a amostra está fora das bobinas e entre elas é proporcional a magnetização. As medidas foram feitas em amostras em pó colocado dentro de um porta-amostra de plástico de  $0,5 \text{ cm}^3$ , preso à extremidade de uma vara que é movida por um braço mecânico com um movimento cíclico uniforme variando o fluxo do campo magnético ( $\varepsilon = -\partial\Phi/\partial t$ ) e induzindo nas bobinas um sinal que é proporcional ao momento magnético da amostra [59].

Usualmente, a configuração das bobinas de detecção usada no magnetômetro de extração é de simetria axial, com duas bobinas enroladas em série e em oposição, com o objetivo de cancelar contribuições externas não oriundas da amostra. Tal simetria favorece o uso de bobinas supercondutoras para geração do campo magnético aplicado. Embora este magnetômetro seja de fácil construção e baixo custo, ele não proporciona uma grande sensibilidade ( $10^{-4} \text{ emu}$ ), sendo usado principalmente com amostras que possuem forte magnetização.

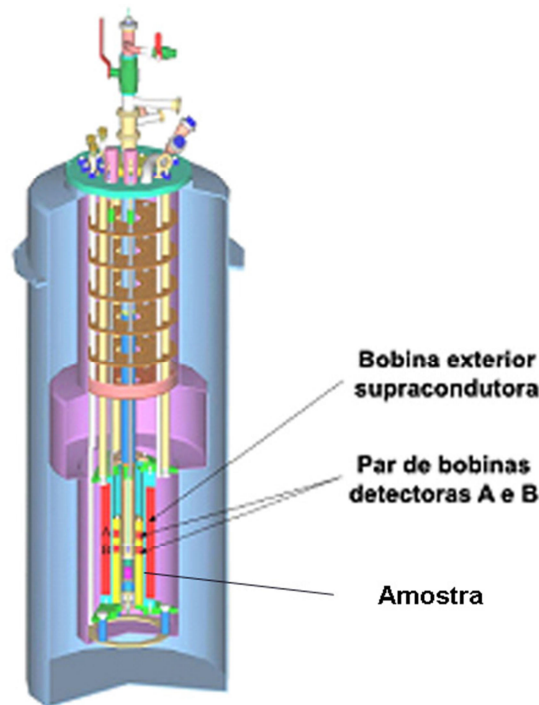


Figura 3.2: Desenho com um corte transversal de um Magnetômetro de Extração.

### 3.3.2a Magnetômetro a SQUID

SQUID (*Superconducting QUantum Interference Device*) é um equipamento mais sensível às variações magnéticas, sendo capaz de detectar uma variação de até  $10^{-9}$  emu. Por sua vez, os princípios de medição de campos magnéticos, que se baseiam em materiais supercondutores, usam o princípio do Efeito Meissner (repulsão do fluxo magnético de seu interior) e na quantização do fluxo magnético, isto é, conservação do fluxo magnético na malha fechada do material supercondutor. Assim, surgirá no material uma super corrente, ou corrente de blindagem,  $I_s$ , a qual circulará na parte interna do supercondutor de forma que o fluxo magnético total ( $\phi_i$ ) seja quantizado e composto pela soma do fluxo magnético  $L.I_s$  (onde  $L$  é a autoindutância da região pela qual a super corrente circular) com o fluxo  $\phi_{ext}$  (atribuído ao campo magnético externo aplicado) [60-64]. Assim tem-se:



$$L \cdot I_s + \phi_{\text{ext}} = \phi_i = m \cdot \phi_0$$

onde  $\phi_0$  é o quantum de fluxo ( $\phi_0 = 2,07 \cdot 10^{-15}$  Wb) e  $m$  um número inteiro.

Então, conclui-se que o anel supercondutor responde às variações externas de fluxo magnético ao gerar um fluxo magnético interno de mesmo módulo e sentido oposto. Desde que, o campo externo não varie e a super corrente não atinja um valor crítico ( $I_c$ ), o qual depende do material, pode-se afirmar que, enquanto o material supercondutor permanecer nesse estado, o fluxo magnético  $\phi_i$  permanecerá constante e quantizado no mesmo valor. Esse comportamento, adicionado ao efeito Josephson, fornece as bases de funcionamento do magnetômetro mais sensível existente, o SQUID. [60-64].

Os equipamentos utilizados para medidas de magnetização DC foram dois magnetômetros SQUID, modelo MPMS-XL (*Magnetic Properties Measurements System*) fabricado pela Quantum Design e instalados no IF-UFRGS e Instituto Néel, Grenoble, França. Nestes equipamentos, podem ser realizadas medidas com campos magnéticos entre 0 a 5 T, operando numa faixa de temperatura entre 1,8 e 400 K. A taxa de variação da temperatura compreende valores entre 0,01 e 10 K/min.

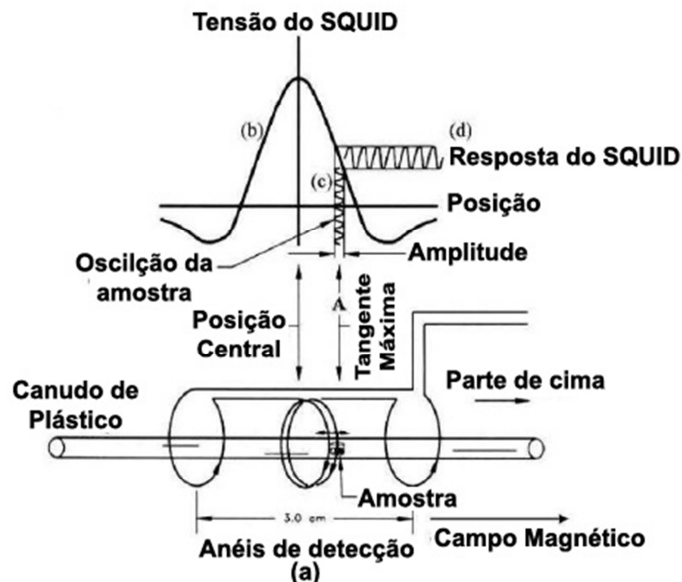


Figura 3.3. Esquema dos principais elementos do SQUID: (a) bobinas supracondutoras de detecção e compensação; (b) e (c) variação da tensão do SQUID em função da posição da amostra; (d) resposta do SQUID em uma medida RSO.

A medida RSO, do inglês *Reciprocating Sample Option*, significa que a amostra oscilará rapidamente em uma determinada região pequena. O princípio mecânico da medida SQUID é bem parecido com a medida em um magnetômetro de extração, mas a grande e saliente diferença está na sensibilidade da medida, como já foi comentado.

### **3.3.2b Magnetômetro SQUID para medidas a baixíssima temperatura (mK)**

As medidas de susceptibilidade magnética a baixíssima temperatura foram feitas um magnetometro SQUID, que foi projetado e construído no Instituto Néel pelo Dr Paulsen. Este equipamento faz medidas com altos campos aplicados, até 8 Teslas, e com amostras de sinal magnético fraco. O sistema é equipado com mini-refrigerador de diluição,  $\text{He}^3/\text{He}^4$ , que pode chegar a temperaturas de até 40 mK. O sistema também permite medidas pelo método de extração para obtenção de valores absolutos da susceptibilidade. A possibilidade de medidas com altos campos, baixas temperaturas, alta sensibilidade e a possibilidade de medidas pelo método de extração torna esse equipamento altamente versátil e único. Ano após ano, o grupo de pesquisa liderado pelo Dr. Paulsen continua na busca por melhoras deste sistema de medidas [65].

### **3.3.3 Calor Específico**

As medidas de calor específico foram efetuadas em um aparelho comercial PPMS (*Physical Property Measurements System*) [66] da marca *Quantum Design*, que permite medidas de 0,4 até 400 K. O método de medida é o da relaxação térmica, no qual é medida a resposta térmica da amostra após uma mudança de temperatura provocada por um pulso de potência.

O calor específico a pressão constante de um material é definido por:

$$c_p = \lim_{dT \rightarrow 0} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p; \quad \text{Eq. 3.3}$$

Ou seja, a  $C_p$  é a razão entre a variação de calor  $dQ$  para uma dada variação de temperatura  $dT$ . Um esquema simplificado do sistema de medidas de calor específico pode ser visto na figura 3.4. A amostra  $C_x$  é fixada sobre uma plataforma de safira com uma graxa térmica. A condutância térmica resultante é denominada  $K_2$ . A plataforma  $C_a$  é ligada a um termômetro por um par de fios que tem a função de criar uma ligação térmica entre o condutor  $K_1$  e o banho térmico da plataforma e fazer a alimentação térmica responsável pelo pulso para aquecer a plataforma e a sonda de temperatura.

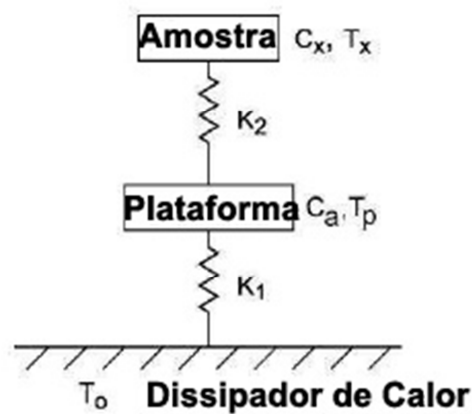


Figura 3.4 Diagrama de dispositivo experimental para medidas de calor específicos por relaxação térmica.  $K_1$  e  $K_2$  são respectivamente a condutância térmica entre a amostra e a plataforma e entre o banho térmico e a plataforma.

O sistema envia uma potência  $P$  à plataforma que é descrito pelas equações:

$$P = c_a \frac{dT_p}{dt} + K_2(T_p - T_x) + K_1(T_p - T_0) \quad \text{Eq. 3.4}$$

$$c_x \frac{dT_x}{dt} = -K_2(T_x - T_p) \quad \text{Eq. 3.5}$$

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 criostato

respectivamente. Após a aplicação da potência  $P$ , o sistema se termaliza e a variação da temperatura é descrita por:

$$T_p(t) = T_0 + \Delta T e^{+t/\tau} \quad \text{Eq. 3.6}$$

Onde  $\tau = (c_x - c_a)/K_1$ .

A condutância  $K_1$  é obtida com a medida da variação de  $T$  por uma potencia  $P$  aplicada, e o calor específico  $C_a$  é calculado pelas medidas sem a amostra. Podemos então obter o valor de  $\tau$  e dele extrair calor específico  $C_x$  da amostra. É importante que  $K_2 \gg K_1$ . Do critério, a obtenção dos dados é mais complexa.

### 3.4 – Difração de Nêutrons

Vários pontos relacionados à difração de raios-X podem ser estendidos à difração de nêutrons (DN), principalmente os conceitos básicos de difração. Porém, é conveniente abordar alguns conceitos mais detalhados, indispensáveis para o desenvolvimento deste trabalho. A DN constitui uma ferramenta essencial de investigação das estruturas cristalográficas e magnéticas dos compostos estudados. Foram utilizadas as instalações do *Institut Laue Langevin* (ILL), e as medidas foram feitas na linha de difração D1B, operada pelo *Institut Néel do Centre National de Recherche Scientifique* (CNRS) de Grenoble. O comprimento de onda do feixe emitido utilizado foi de 2,52 Å.

O diferencial na técnica de DN está nas próprias características da partícula, tabela 3.1:

Tabela 3.1: Propriedades físicas do nêutron [67].

Massa	$1,675 \cdot 10^{-27}$ kg
Carga	0
Spin	$\frac{1}{2}$
Momento magnético	$1,042 \cdot 10^{-3}$ $\mu_B$

O nêutron interage fracamente com a matéria devido a sua carga nula, mas devido a seu spin  $\frac{1}{2}$  interage com os elétrons permitindo, a determinação da estrutura magnética do material em sua fase ordenada.

Na DN, medimos o número de nêutrons espalhados na amostra pelas interações nuclear e magnética com a matéria. Assim podemos determinar ambas as estruturas ao mesmo tempo das medidas acima e abaixo da  $T_N$ .

A intensidade dos picos de difração é dada por:

$$I_{hkl} = \frac{s m_{hkl} V \left( \frac{F_{A_{hkl}}}{V_C} \right)^2}{\sin \theta \sin 2\theta} \quad \text{Eq. 3.7}$$

onde

- ❖  $s$  é o fator de escala;
- ❖  $m_{hkl}$  é o fator de multiplicidade da reflexão em  $hkl$ ;
- ❖  $V$  é o volume da amostra submetida ao feixe;
- ❖  $V_C$  é o volume da célula cristalográfica;

e

$$F_{A_{hkl}} = \sum_j \langle b_j \rangle \exp\left(-B_j \cdot \sin^2 \frac{\theta}{\lambda^2}\right) \exp(i\vec{Q}_{hkl} \cdot \vec{r}_j) \quad \text{Eq. 3.8}$$

é fator de estrutura cristalino acima da temperatura de ordenamento magnético.

- $\langle b_j \rangle$  = fator de espalhamento coerente;
- $\vec{Q}_{hkl}$  = vetor no espaço recíproco;
- $\vec{r}_j$  = posição do átomo espalhador  $j$ .
- $\exp\left(-B_j \cdot \text{sen}^2 \frac{\theta}{\lambda^2}\right)$  = fator de Debye-Waller que é um parâmetro do deslocamento atômico médio.

Abaixo da temperatura de ordenamento magnético, o arranjo periódico dos momentos magnéticos possibilita difração do feixe de nêutrons e o fator de estrutura magnética tem a seguinte equação:

$$F_{M_{hkl}} = \frac{r_0 \gamma f_j(q)}{2} \sum_j M_j^\perp \exp(i\vec{Q}_{hkl} \cdot \vec{r}_j) \quad \text{Eq. 3.9}$$

Onde:

- ❖  $M_j^\perp$  é a componente perpendicular do momento magnético para o  $j$ -ésimo átomo (em unidades de magnéton de Bohr);
- ❖  $r_0$  é o raio clássico do elétron;
- ❖  $\gamma$  vale 1,913 que é o valor do momento magnético do nêutron em magnétons de Bohr.
- ❖  $f_j(q)$  é o fator de forma magnético, a transformada de Fourier da densidade eletrônica e magnética.

Quando as medidas são realizadas em amostras policristalinas, a difração de nêutrons pode levar a mais de uma possível solução para os arranjos magnéticos, neste caso é conveniente o emprego de outras técnicas que possibilitem a obtenção de uma solução única.

Como já mencionado, as medidas de DN foram realizadas na linha D1B do ILL, cujo arranjo experimental é apresentado na figura 3.3.

O comprimento de onda monocromático é selecionado por um monocromador de grafite pirolítico. A detecção é feita por um multidetector que contém uma mistura de  $^3\text{He}/\text{Xe}$  em 400 células ativas que cobrem  $80^\circ$  em ângulo de espalhamento, com precisão de  $0,2^\circ$ .

As amostras foram medidas a  $T = 20 \text{ K}$ , acima da temperatura de ordem, e  $T = 1,8 \text{ K}$  abaixo da maioria das temperaturas de ordenamento como discutido adiante. Ainda foram realizadas medidas complementares a temperatura de aproximadamente  $T = 0,5 \text{ K}$  usando um sistema de refrigeração a base de  $\text{He}^3$ . Vale lembrar que o grau de complexidade é maior nesses tipos de medidas por tratar-se de temperaturas muito baixas.

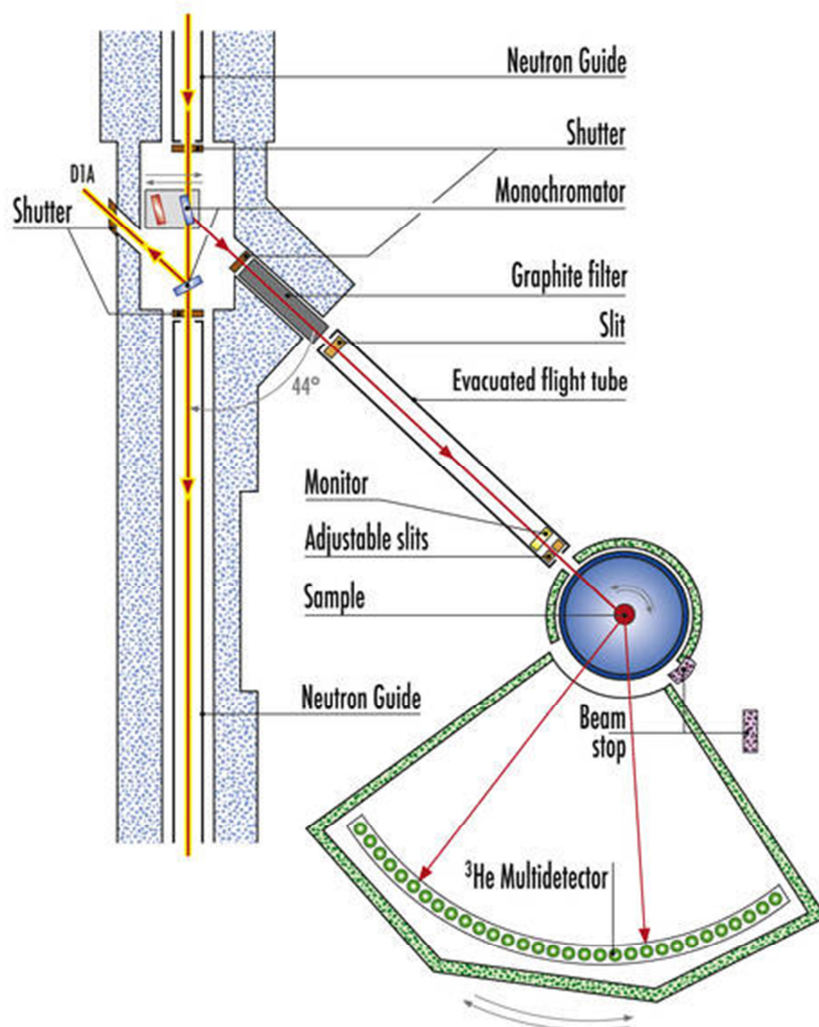


Figura 3.3: Esquema do difratômetro de nêutrons da linha D1B do ILL.

O porta-amostra para as medidas a 20 K e 1,8 K é feito de vanádio que possui as seguintes características: baixa cristalinidade, baixo ou quase nulo comprimento de difusão coerente, conhecido também como Comprimento de Fermi, sua simetria cúbica e formato cilíndrico, com a soma dessas características, detecta-se apenas um pico de baixa intensidade em torno de  $2\theta = 72,5^\circ$  que pode ser excluído do difratograma. Para medidas com  $\text{He}^3$ , abaixo de 1 K, o porta-amostra é feito de alumínio, devido sua melhor linearidade térmica, mas que, diferente do-porta amostra de vanádio, apresenta vários picos de difração. O que se faz, então, é uma calibração do criostato apenas com o porta-amostra e subtraindo posteriormente, do difratograma final, os picos característicos do alumínio.

### 3.4.1 Porque DRX e DN?

Quanto à caracterização estrutural, muita informação obtida por DRX ou DN é redundante, porém algumas informações são únicas em cada técnica:

➤ Na DRX temos uma maior resolução. Por isso é uma opção melhor para detecção de fracas distorções de rede, o que passa despercebido em DN. Por outro lado a diminuição da contribuição do fator de forma com o aumento de  $\sin\theta/\lambda$  faz com que a intensidade dos picos diminua para grandes ângulo difratados, além do aumento da largura de linha quando as amostras são constituídas de átomos mais pesados.

➤ A grande vantagem da DN em comparação a DRX é forma de interação com a matéria. Além da interação magnética o nêutron interage com o núcleo do átomo ao invés da nuvem eletrônica dando informações complementares sobre o estado atômico.

➤ Os nêutrons, através da difusão coerente  $b_{coe}$ , ou comprimento de Fermi, que varia de maneira sistemática de um átomo para outro ou até mesmo de um isótopo para outro, permitem determinar com maior precisão as posições atômicas de átomos leves, mesmo se eles estiverem próximos de átomos mais pesados. Também permite a identificação de dois átomos próximos na tabela periódica, por exemplo:  $b_{coe}(Mn) = -0,373 \cdot 10^{-12}$  cm,  $b_{coe}(Fe) = 0,954/10^{-12}$  cm e  $b_{coe}(Co) = 0,249 \cdot 10^{-12}$  cm.



### 3.5 – Espectroscopia Mössbauer

O espectrômetro Mössbauer empregado neste estudo, instalado no Instituto de Física da UFRGS, operou na geometria de transmissão, com aceleração constante para o transdutor de velocidade, esquematicamente representado na figura 3.4.

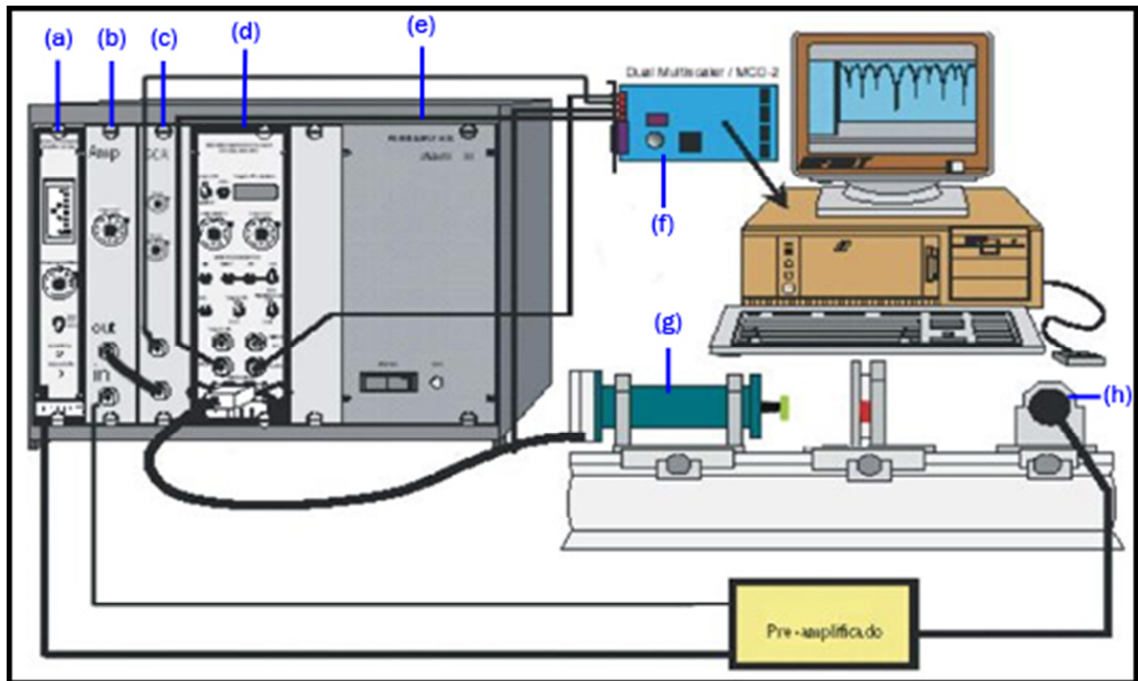


Figura 3.4: Ilustração esquemática do espectrômetro Mössbauer. (a) controlador de alta tensão, (b) amplificador, (c) analisador monocanal, (d) controlador do transdutor de velocidade, (e) fonte de alta tensão, (f) placa de aquisição, (g) transdutor, (h) detector.

A fonte de radiação utilizada foi a de  $^{57}\text{Co}$  (Rh), com intensidade nominal inicial de 50 mCi.

A quantidade de amostra aproximada para as medidas é de 50 mg, de forma a maximizar o efeito Mössbauer. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente.

Lembrando o significado dos principais parâmetros obtidos por EM [68, 69]:

- Deslocamento isomérico, simbolicamente  $\delta$ , aparece como consequência da densidade de carga eletrônica  $s$ , no núcleo atômico sonda. Este resultado é o obtido do deslocamento do centroide do espectro (figura 3.5 a)).

- O desdobramento quadrupolar,  $\Delta$ , reflete o afastamento da simetria cúbica da densidade de carga elétrica em torno do núcleo da simetria cúbica e é proporcional à interação do gradiente de campo elétrico com o momento de quadrupolo do núcleo. Do ponto de vista espectral, esta interação levanta parcialmente a degenerescência dos níveis nucleares com momento de quadrupolo não nulo. Esse parâmetro nos dá informação sobre as distorções da simetria local do átomo sonda: figura 3.5 b).

- O desdobramento hiperfino magnético, é o resultado da interação do campo magnético hiperfino efetivo,  $B_{hf}$ , com o momento magnético nuclear (efeito Zeeman). Essa interação resulta no levantamento total da degenerescência dos níveis nucleares com o momento nuclear diferente de zero.

Essas três interações podem ocorrer simultaneamente.

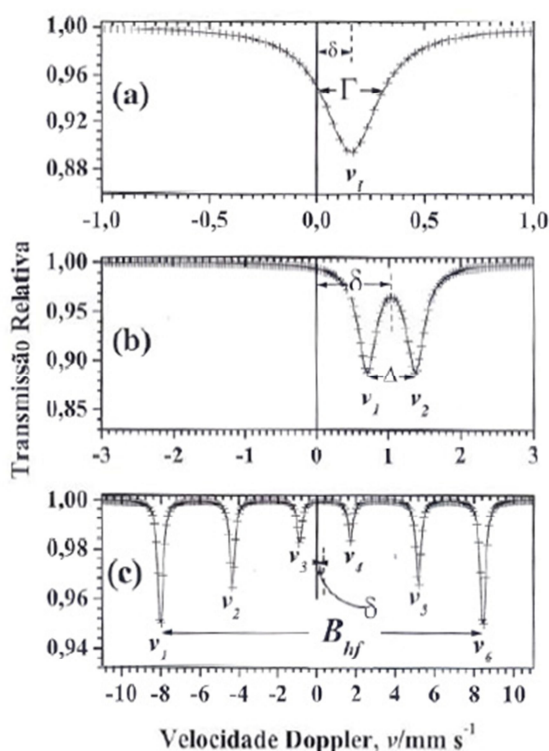


Figura 3.5 Exemplo de espectros Mössbauer para  $Fe^{57}$  (a) apenas o deslocamento isomérico (b) espectro com desdobramento quadrupolar (c) um espectro de uma amostra em estado ordenado com as 6 linhas do campo hiperfino magnético.

### 3.6 – Conceitos básicos do refinamento Rietveld

Para se fazer um bom refinamento Rietveld [70] é necessário satisfazer algumas exigências para cada tipo de difração analisada. Na DRX, por exemplo, o intervalo de contagem angular deve ser grande e compreendido preferencialmente entre  $10^\circ$  e  $120^\circ$  que ajuda na determinação de fatores de temperatura envolvidos; o passo angular das medidas deve ser pequeno para aumentar a definição dos picos difratados e com isso melhorar a definição de parâmetros que dependem da posição e da forma dos picos.

Para DN, o grande intervalo e o pequeno passo angular não são essenciais porque a estatística envolvida é maior e não existem tantas complicações de largura de linha como na DRX.

Os refinamentos desse trabalho foram feitos com o programa FullProf [70, 71] e as informações descritas aqui são do manual deste programa.

As amostras para DRX devem ser bem pulverizadas para minimizar o efeito de orientação preferencial. Mesmo a manipulação da amostra na hora da preparação para a medida deve ser feita com cuidado afim de não potencializar orientações preferenciais. Tempo de contagem por passo angular e uso de fendas e/ou monocromadores adequados também podem melhorar a qualidade do difratograma.

A DN feita na linha D1B do ILL Grenoble exige uma quantidade maior de amostra que a DRX, cerca de 2,5 g de amostra, pois é necessário ocupar todo volume do porta amostra que tem a dimensão do feixe de nêutrons, evitando assim que parte do feixe incidente seja perdido e passe sem ser difratado.

#### **3.6.1 Principais parâmetros do refinamento**

No primeiro grupo temos os parâmetros de perfil dos picos, que definem a posição, forma e largura dos picos difratados:

- $U_1, V_1, W_1, U_2, V_2$  e  $W_2$  – os parâmetros de linha à meia altura para os comprimentos de onda do feixe incidente;
- *Zero-shift* – zero da escala  $2\theta$ ;
- $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$  – parâmetros de rede e ângulo entre os eixos, conforme a rede cristalina;

Neste grupo temos ainda os parâmetros de assimetria ( $Asy_1, Asy_2, Asy_3$  e  $Asy_4$ ) e de orientação preferencial ( $G_1$  e  $G_2$ ).

O segundo grupo é aquele dos parâmetros estruturais; que definem as propriedades físicas do material analisado:

- $s$  – fator de escala;
- $x_j, y_j, z_j$  – posições atômicas;
- $B_j$  – fatores de temperatura isotrópicos do sítio do átomo  $j$ ;
- $N_j$  – o numero de ocupação do sítio do átomo  $j$ .
- $M_x, M_y, M_z$  ou  $RM$ ;  $R\varphi$  e  $R\theta$  – duas formar possíveis de se escrever o momento magnético, o primeiro em coordenadas cartesianas e o segundo coordenadas esféricas.

### 3.6.2 Fatores de qualidade de ajuste

Os fatores de qualidade servem para avaliação do refinamento. Basicamente cada um deles representa os resíduos ou desvios entre os pontos experimentais e os pontos calculados. Os fatores de qualidade ou fatores R são dados em % e os mais usados são:

- Fator de perfil  $R_p$ :

$$R_p = 100 \frac{\sum_i |y_{obs}(2\theta_i) - y_{calc}(2\theta_i)|}{\sum_i |y_{obs}(2\theta_i)|} \quad \text{Eq. 3.10}$$

- Fator de perfil ponderado  $R_{wp}$ :

$$R_{wp} = 100 \left[ \frac{\sum_i w(2\theta_i) |y_{obs}(2\theta_i) - y_{calc}(2\theta_i)|}{\sum_i |y_{obs}(2\theta_i)|^2} \right]^{1/2} \quad \text{Eq. 3.11}$$

- Fator de Bragg  $R_B$ :

$$R_B = 100 \frac{\sum_{hkl} |I_{hkl}^{obs} - I_{hkl}^{calc}|}{\sum_{hkl} |I_{hkl}^{obs}|} \quad \text{Eq. 3.12}$$

Sendo  $I_{hkl}^{obs}$  e  $I_{hkl}^{calc}$  as intensidades integradas observadas e calculadas correspondente à  $hkl$ -ésima reflexão. A intensidade integrada observada é calculada pela formula de Rietveld:

$$I_{hkl}^{obs} = I_{hkl}^{calc} \sum_i \left[ \Omega(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) \frac{y_{obs}(2\theta_i)}{y_{calc}(2\theta_i)} \right]; \quad \text{Eq. 3.13}$$

- Fator de qualidade magnética  $R_{mag}$ :

$$R_{mag} = 100 \frac{\sum_{hkl} |Imag_{hkl}^{obs} - Imag_{hkl}^{calc}|}{\sum_{hkl} |Imag_{hkl}^{obs}|} \quad \text{Eq. 3.14}$$

- Fator de qualidade de ajuste  $\chi^2$ :

$$\chi^2 = \left( \frac{R_{wp}}{R_e} \right)^2 \quad \text{Eq. 3.15}$$

onde  $R_e$  é o fator esperado,  $R_e = 100 \left[ \frac{N-P+C}{\sum_i w(2\theta_i) \cdot y_{obs}^2(2\theta_i)} \right]^{\frac{1}{2}}$ .

Onde (N-P+C) é o numero de graus de liberdade: “N” número de pontos do difratograma; “P” número de parâmetros refinados e “C” número de relações de vínculo.

Não devemos esquecer que estes valores são apenas numéricos e podem não refletir de fato a qualidade de um bom ajuste, sendo muitas vezes necessário uma análise visual dos refinamentos, conferindo se os picos propostos correspondem ao difratograma experimental.

## 4 – Résultats et Discussion

Le chapitre résultats et discussion est séparé en sous thèmes pour chaque couple de substitution. Voici les résultats et l'analyse des mesures sur chaque composé.

➤ Série  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ : La diffraction des rayons X a confirmé que toutes les séries préparées avaient une seule phase. Les mesures de susceptibilité magnétique jusqu'à 1,8 K n'ont révélé aucun ordre magnétique quel que soit le composé de cette série. Aucune des mesures de DN à 0,8 K n'a permis de détecter un ordre magnétique. Seul un très large signal est observé dans la région où étaient les pics correspondant à la phase magnétique ordonnée. Ce signal large de diffusion magnétique est interprété comme venant des interactions à courtes distances, celles-ci étant insuffisantes pour conduire à la mise en ordre magnétique.

➤ Série  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ : à la différence de la série Ni/Fe, la série Fe/Co présente un ordre magnétique pour toutes les compositions étudiées et les températures de Néel sont  $T_N = 1,8, 1,2, 1,0$  et  $1,3$  K pour  $x = 0,80, 0,60, 0,40$  et  $0,20$ , respectivement. Pour  $\text{Fe}_{0,80}\text{Co}_{0,20}\text{Nb}_2\text{O}_6$ , les vecteurs de propagation  $(0 \frac{1}{2} 0)$  et  $(\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} 0)$  sont trouvés par diffraction neutronique à 1,8 K. Des mesures de diffusion de neutrons ont été réalisées à 0,8 K pour les autres échantillons,  $x = 0,60, 0,40$  et  $0,20$ , il a été conclu que la structure présente un vecteur de propagation incommensurable et que nous ne pouvions pas le déterminer. La détermination de ces vecteurs de propagation est une des perspectives de ce travail.

➤ Série  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ : tous les échantillons de cette série sont ordonnés magnétiquement à température supérieure à 2,8 K. Entre  $x = 1$  et  $x = 0,75$ , il y a deux transitions de phase, c'est probablement un comportement similaire au composé  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$ , qui comporte deux phases: l'une commensurable et l'autre incommensurable. A partir des mesures de diffraction de neutrons 1,8 K nous avons déterminé la présence des vecteurs  $(0 \frac{1}{2} 0)$  et  $(\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} 0)$  pour  $x = 1$  et  $x = 0,95$  où la première phase magnétique le vecteur de propagation  $(0 \frac{1}{2} 0)$ , est en plus grande quantité que la deuxième phase. De  $x = 0,90$  à  $0,60$  le ratio de phases magnétiques est inversé, il est plus en faveur de la phase identifiée comme  $(\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} 0)$  que de celle  $(0 \frac{1}{2} 0)$ . Entre  $x = 0,40$  et  $0,10$  il y a une

seule phase magnétique,  $(\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} 0)$  qui a été observée. Pour  $x = 0,05$  et  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  encore la phase magnétique majoritaire est de vecteur  $(\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} 0)$  et celle correspondant à  $(0 \frac{1}{2} 0)$  est, en conséquence, en plus petite quantité .

## 4 – Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos de medidas efetivadas nas amostras que foram descritas no capítulo anterior. Os resultados experimentais para cada série são apresentados na seguinte ordem:  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  e  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ , com análise dos dados de difração de raios-X (DRX) e respectivos valores obtidos dos refinamentos, medidas magnéticas em função de campo e/ou temperatura, medidas de calor específico e difração de nêutrons (DN) a 20 K e 1,8 K. Em todas as medidas de DN o comprimento de onda utilizado foi de 2,25 Å, para a discussão sobre ordem e estrutura magnética. Alguns resultados de espectroscopia Mössbauer no  $^{57}\text{Fe}$  são apresentados para a série  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ .

### 4.1 – $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$

Foi confirmada para todas concentrações preparadas a ocorrência de uma única fase com grupo espacial *Pbcn*, com o parâmetros de rede *e*, conseqüentemente, com o volume da célula unitária variando para as diferentes concentrações.

Na figura 4.1, é mostrado o refinamento pelo método Rietveld da DRX da amostra  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  onde podemos ver as reflexões, que são as mesmas apresentadas em todas as composições preparadas, porém deslocados da esquerda para direita de acordo com o aumento na quantidade de Ni na série  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ . Os parâmetros de rede e posições atômicas são apresentados na tabela 4.1 para estas amostras da série Ni/Fe.



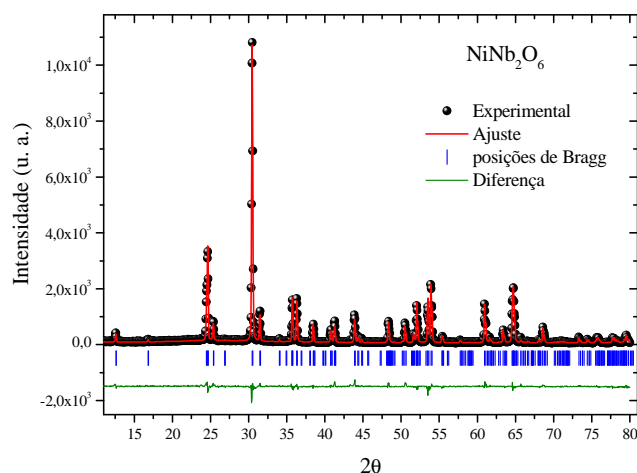


Figura 4.1: Refinamento estrutural do difratograma de raios-X para a amostra  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ .

Tabela 4.1: Dados cristalográficos da série  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ . Valores obtidos por difração de raios-X.

$x =$		<b>1</b>	<b>0,80</b>	<b>0,60</b>	<b>0,40</b>	<b>0,20</b>	<b>0</b>
Ni/Fe	$x$	0	0	0	0	0	0
	$y$	0,1558(12)	0,149(3)	0,162(4)	0,155(4)	0,159(4)	0,1683(16)
	$z$	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Nb	$x$	0,1583(19)	0,1586(5)	0,1600(6)	0,1600(6)	0,1595(5)	0,1612(20)
	$y$	0,3177(4)	0,3181(11)	0,3212(14)	0,3161(11)	0,3170(11)	0,3185(5)
	$z$	0,7419(11)	0,756(4)	0,749(6)	0,750(5)	0,752(4)	0,7521(14)
O1	$x$	0,0997(12)	0,107(3)	0,101(3)	0,105(3)	0,110(3)	0,1082(12)
	$y$	0,402(4)	0,379(11)	0,394(10)	0,400(9)	0,395(8)	0,405(4)
	$z$	0,432(4)	0,406(10)	0,436(15)	0,417(12)	0,436(12)	0,436(5)
O2	$x$	0,0818(11)	0,076(3)	0,085(3)	0,082(3)	0,086(2)	0,0797(12)
	$y$	0,129(3)	0,132(11)	0,113(11)	0,145(8)	0,142(8)	0,115(4)
	$z$	0,883(4)	0,893(13)	0,903(15)	0,919(11)	0,929(11)	0,910(6)
O3	$x$	0,2559(17)	0,254(5)	0,269(5)	0,263(5)	0,266(4)	0,2645(16)
	$y$	0,115(3)	0,122(8)	0,132(9)	0,119(9)	0,107(8)	0,120(4)
	$z$	0,584(4)	0,572(12)	0,597(12)	0,590(12)	0,576(12)	0,581(5)
<b>a (Å)</b>		14,031(3)	14,078(1)	14,123(1)	14,171(1)	14,217(3)	14,258(2)
<b>b (Å)</b>		5,681(1)	5,693(2)	5,704(2)	5,714(3)	5,723(2)	5,731(1)
<b>c (Å)</b>		5,021(2)	5,028(4)	5,034(1)	5,038(2)	5,043(2)	5,046(2)
<b>Volume</b>		400,2(2)	403,0(3)	405,5(1)	408,0(1)	410,4(2)	412,3(2)
<b><math>R_{wp}</math> (%)</b>		11,4	12,4	12,3	13,4	12,1	13,5
<b><math>R_B</math> (%)</b>		8,4	9,0	10,2	10,6	9,4	11,0

As medidas de susceptibilidade magnética para esta série são apresentadas na figura 4.2, onde também é mostrado o inverso da susceptibilidade que apresenta um comportamento típico de Curie-Weiss:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta_w}{C} \quad \text{Eq. 4.1}$$

Os parâmetros calculados através do ajuste pela equação 4.1 são apresentados na tabela 4.2.

Não se observou ordenamento magnético para nenhuma amostra desta série com  $0 < x < 1$  em nenhum tipo de medida: susceptibilidade, calor específico ou DN, como pode ser visto nas figuras 4.2, 4.3 e 4.6.

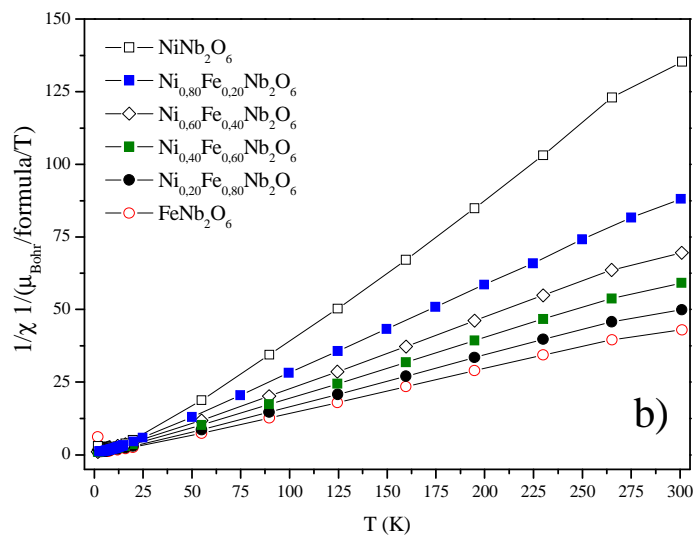
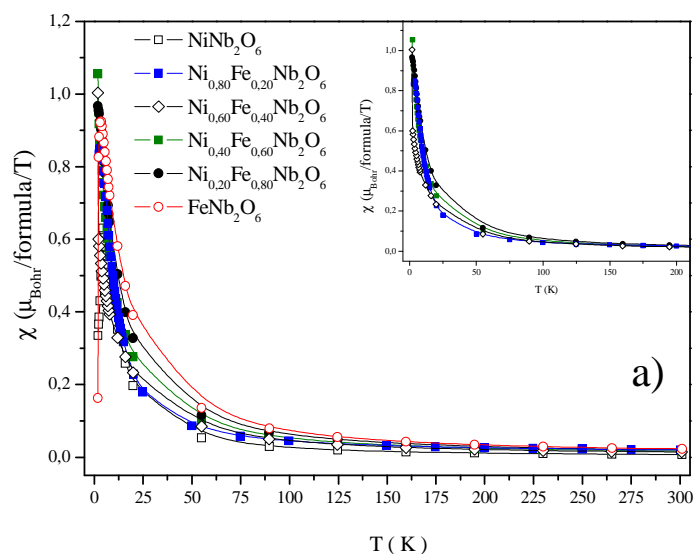


Figura 4.2: a) Curvas de susceptibilidade magnética em função da temperatura sob campo de 0,5 Teslas. Em destaque até a região de baixa temperatura para melhor visualizar a inexistência de ordenamento magnético. b) Inverso da susceptibilidade mostrado comportamento linear característico de estado paramagnético (linha contínua ligando os pontos são apenas para melhor visualização).

Tabela 4.2: Valores obtidos da Lei de Curie-Weiss para série  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ .

$x$	$\Theta_W$ (K)	$C$ (uem.k/mol/T)	$\mu_{eff}$ ( $\mu_B$ )
0	6,6( $\pm$ 2,0)	3,7	5,44
0,20	4,9( $\pm$ 1,5)	3,3	5,11
0,40	5,8( $\pm$ 1,2)	2,3	4,32
0,60	4,7( $\pm$ 1,6)	2,8	4,70
0,80	7,3( $\pm$ 1,3)	1,8	3,83
1	11,3( $\pm$ 1,7)	1,3	3,25

O valor de  $\mu_{eff}$  é determinado através da expressão:

$$\mu_{eff} = 2,83\sqrt{C}$$

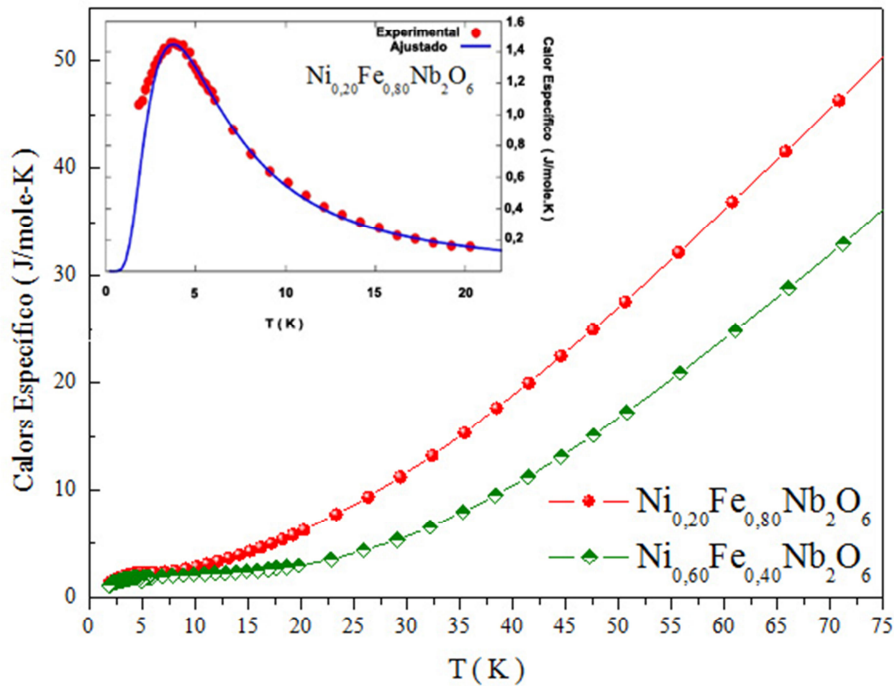


Figura 4.3: Medida de calor específico  $\text{Ni}_{0,20}\text{Fe}_{0,80}\text{Nb}_2\text{O}_6$  e em destaque a componente magnética subtraída da contribuição dos fônons da rede cristalina ajustada por uma curva do tipo cadeias de Ising 1D.

Para esta medida de calor específico apenas uma pequena alteração da curva a baixa temperatura é observada implicando na presença de interações de curto alcance, mas insuficientemente forte para trazer ordem ao sistema.

Difrações de raios-X e nêutrons a 300 K e 20 K, respectivamente (figura 4.4), acima das temperaturas de ordem foram realizadas para determinação dos dados cristalográficos. E os valores obtidos, podem ser utilizados como ponto de partida para o refinamento das possíveis fases magnéticas em baixas temperaturas.

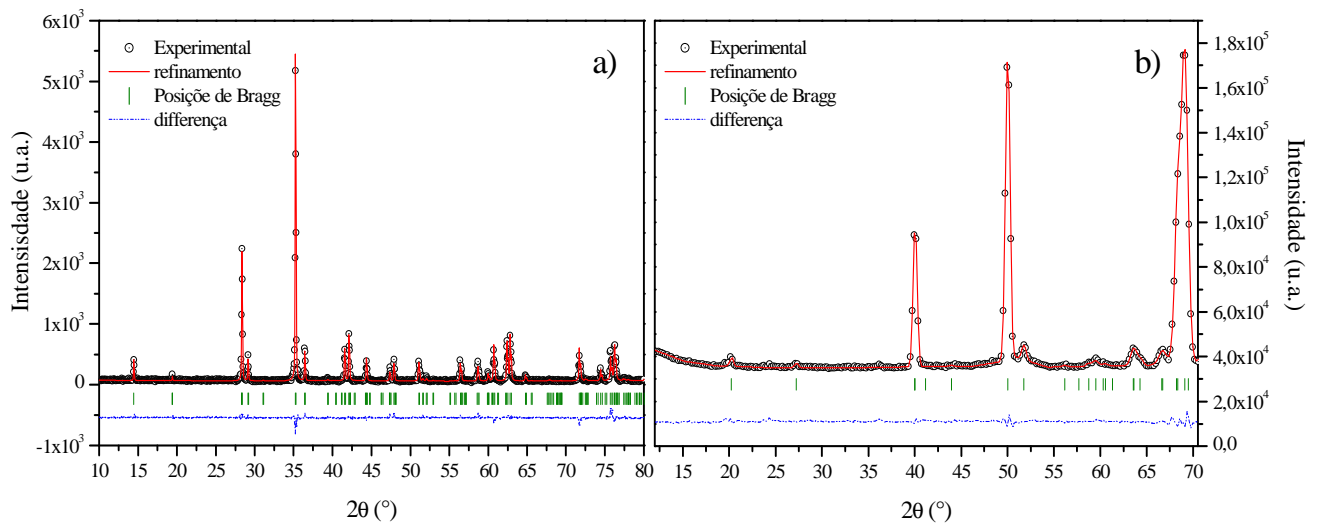


Figura 4.4: Difração de a) raio-X a 300 K e b) nêutrons a 20 K da amostra  $\text{Ni}_{0,40}\text{Fe}_{0,60}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ( $R_{\text{wp}} = 13,4 \%$   $R_{\text{B}} = 10,6 \%$  e  $R_{\text{wp}} = 1,8 \%$   $R_{\text{B}} = 1,4 \%$  respectivamente para DRX e DN).

Na figura 4.5 apresentamos para comparação, o volume da célula unitária calculado partir dos parâmetros de rede obtidos para DRX a 300 K e a DN a 20 K em função da concentração  $x$ .

A literatura reporta  $T_{\text{N}} = 5,7$  e  $4,9$  K para os compostos puros  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  e  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$ , respectivamente [25], assim foram realizadas medidas de DN a 1,8 K na série de amostras com Ni/Fe para determinar a estrutura magnética. Para uma melhor visualização de picos magnéticos, fizemos a subtração do difratograma a 20 K contendo apenas a parte estrutural daquele contendo a parte estrutural + magnética das medidas a 1,8 K. Estes resultados são apresentados na figura 4.6 e mostram apenas um pico

alargado na região ente 10-20°. Com base nestes picos largos, o que podemos confirmar é que a 1,8 K ainda estamos acima da possível temperatura de ordem magnética, mas já há indícios da aparição de interações de curto alcance, porém não suficientemente fortes para o completo ordenamento.

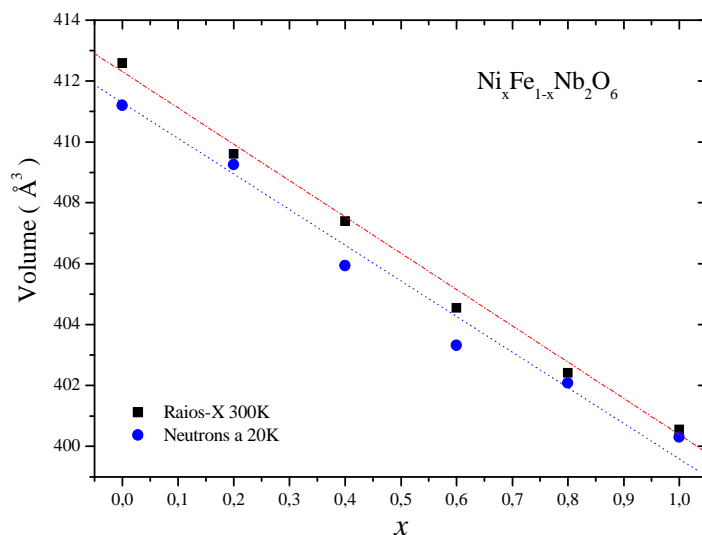


Figura 4.5: Volume da célula unitária a 300 K (DX) e a 20 K (nêutrons) e sua evolução com a concentração no sistema Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.

Medidas de susceptibilidade (figura 4.2), assim como as medidas de DN, não apresentam comportamento de uma amostra magneticamente ordenada em 1,8 K. DN a 1,6 K, 1,0 K e 0,4 K foram realizadas para a amostra Ni<sub>0,20</sub>Fe<sub>0,80</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, que apresentava a maior possibilidade de ordenamento e mesmo nestas temperaturas não observamos ordenamento magnético (figura 4.7).

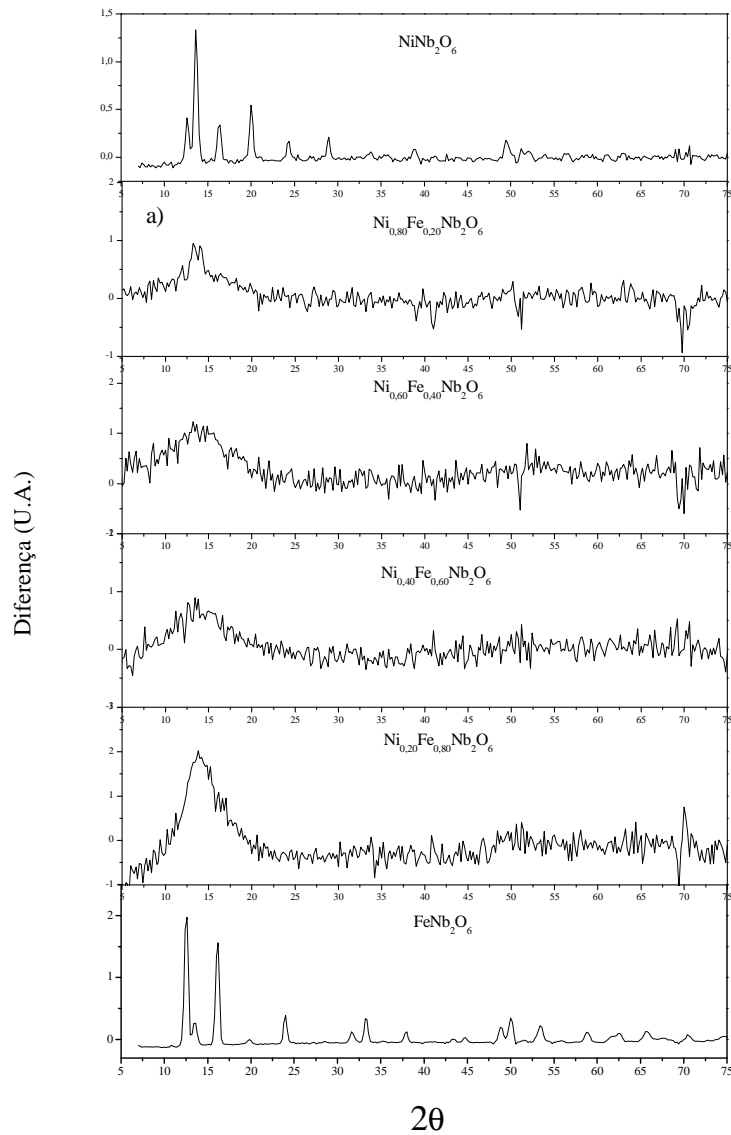


Figura 4.6: Difratoograma de nêutrons das fases quase ordenadas do sistema não pode separar

$\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  em  $T = 1,8 \text{ K}$ , a contribuição cristalográfica (difratograma de nêutrons a 20 K) foi subtraída.

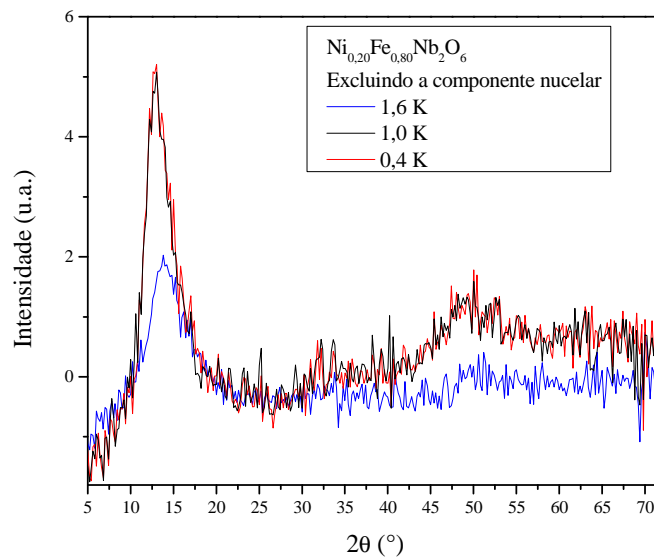


Figura 4.7: Diferença entre difratograma de nêutrons a 20 K com 1,6; 1,0 e 0,4 K.

Por outro lado, um estreitamento do pico entre 10-15°, referente a interação de curto alcance, mostra uma evolução nesta interação, sugerindo que uma medida em temperatura muito baixa, na ordem de 30-40mK, utilizando diluição  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$ , seria muito interessante. O desaparecimento da interação magnética para as concentrações intermediárias pode resultar da desordem catiônica e consequente mudança das competições das interações, que tende a frustrar o estado ordenado. Isto é discutido mais adiante, para a série Fe-Co, onde medidas de susceptibilidade magnética a baixa temperatura permitem observar a ordem magnética e a consequente redução das interações de troca.

Aproveitando a presença de ferro como sonda, medidas de espectroscopia Mössbauer a temperatura ambiente no  $\text{Fe}^{57}$  foram realizadas nesta série para um comparação com os resultados apresentados por Heid *et al.* [25]. No caso presente a diferença é a mistura com níquel no sítio do ferro. As medidas são apresentadas na figura 4.8 para  $x = 0,20, 0,40$  e  $0,60$ .



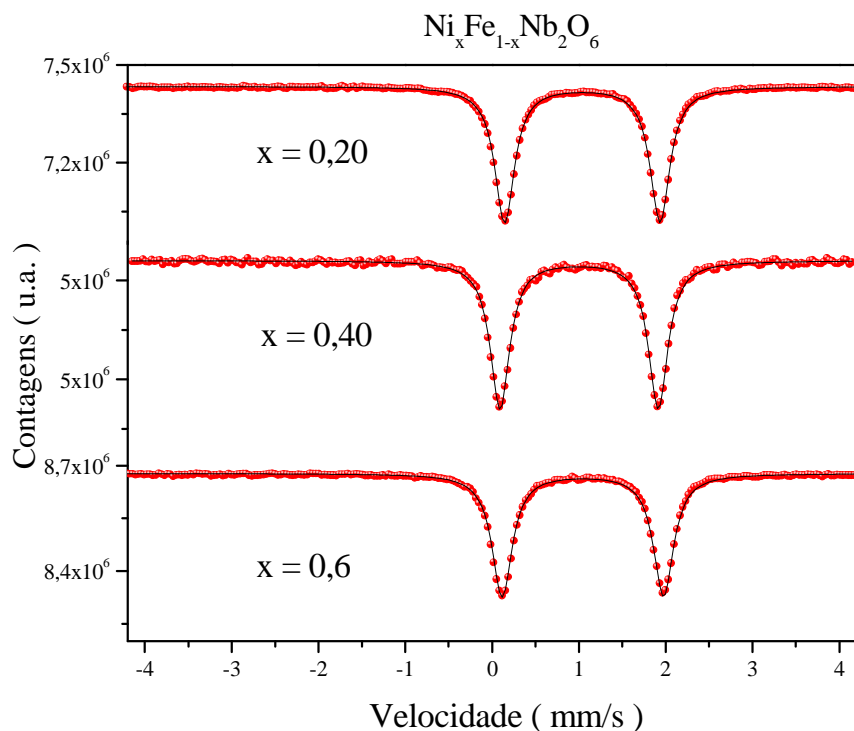


Figura 4.8: Espectroscopia Mössbauer  $Fe^{57}$  a temperatura ambiente. Os pontos são dados experimentais e a linha contínua o ajuste por mínimos quadrados.

Os resultados do ajuste do espectro da figura 4.8 são sumarizados na tabela 4.3 a seguir.

Tabela 4.3: Valores dos parâmetros hiperfinos obtidos do ajuste do espectro Mössbauer.

Amostra	EQ (mm/s)**	IS (mm/s)*,**	Larg. Lin. (mm/s)**
$Ni_{0,20}Fe_{0,80}Nb_2O_6$	1,79 (0,01)	1,15 (0,01)	0,27 (0,01)
$Ni_{0,40}Fe_{0,60}Nb_2O_6$	1,82 (0,01)	1,11 (0,01)	0,27 (0,01)
$Ni_{0,60}Fe_{0,40}Nb_2O_6$	1,86 (0,01)	1,15 (0,01)	0,28 (0,01)

\* Deslocamento isomérico em relação ao  $\alpha$ -Fe.

\*\* EQ = Desdobramento quadrupolar; IS = Desvio Isomérico; Larg. Lin.=Largura a Meia Altura.

Diferente das amostras naturais em que os espectros Mössbauer apresentam 2 dubletos com valores de desdobramento quadrupolar diferentes [72, 73], as amostras de

Ni/Fe aqui apresentadas tem apenas 1 dubleto. Nas amostras naturais é verificado uma desordem atômica com a presença de ferro no octaedro do sítio B, ocupado também por Nb e Ta, o que leva a uma interação quadrupolar diferente daquela nos átomos que estão no sítio A. Esta comparação serve para confirmar que nas amostras sintéticas com B = Nb os átomos de ferro ficam todos no mesmo sítio.

Os valores obtidos para o deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar do Ferro em ambiente octaedral com valência exclusivamente +2 podem ser comparados aos encontrados por Eibschütz *et al.* [74]. Os valores de desdobramento quadrupolar por nós reportados são ligeiramente maiores do que das amostras com Fe reportados por Eibschütz.

O valor da largura de linha em torno de 0,275 mm/s é da ordem do valor encontrado para a medida de calibração  $\alpha$ -Fe. Vale ressaltar que o deslocamento isomérico e largura de linha não variam significativamente. Já a interação quadrupolar mostra um acréscimo para maiores concentrações de Ni. Isto pode ser explicado por dois motivos:

1. Aumento da distorção do octaedro em torno do Fe.
2. Mudança da interação spin-órbita pela importância deste parâmetro na interação quadrupolar.

Resultados em função da temperatura poderiam ajudar a esclarecer a origem da variação do desdobramento quadrupolar.

## 4.2 – $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$

Na figura 4.9 é apresentado o refinamento da DRX para a amostra  $\text{Fe}_{0,40}\text{Co}_{0,60}\text{Nb}_2\text{O}_6$ . Para todas as composições preparadas as reflexões são as mesmas apresentadas nesta composição, porém deslocadas para esquerda com o aumento na quantidade de Fe na composição  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ .

Os parâmetros de rede e posições atômicas obtidos da DRX são apresentados na tabela 4.4 para esta série.

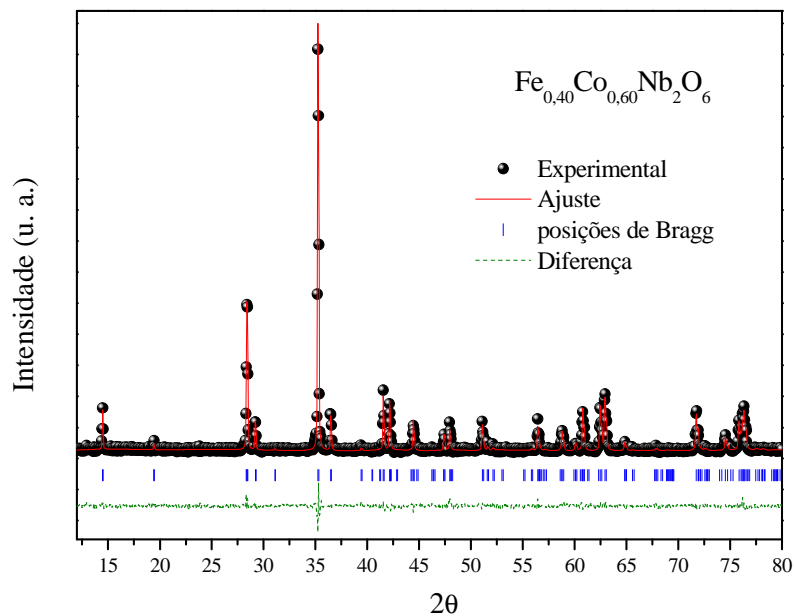


Figura 4.9: Refinamento estrutural do difratograma de Raios-X para  $\text{Fe}_{0,40}\text{Co}_{0,60}\text{Nb}_2\text{O}_6$ .

As medidas de susceptibilidade neste grupo de amostras foram feitas no magnetômetro de extração com campo magnético aplicado de 0,5 T. Alguns testes foram feitos com campo de 0,05 T. Na figura 4.10 são mostradas as curvas correspondentes ao inverso da susceptibilidade em função da temperatura e na tabela 4.5 são apresentados os valores de  $\Theta_w$ , C e  $\mu_{eff}$  obtidos pelo ajuste de Curie-Weiss.

Tabela 4.4: Dados cristalográficos da DRX para a série  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ .

<b>x =</b>		<b>1</b>	<b>0,80</b>	<b>0,60</b>	<b>0,40</b>	<b>0,20</b>	<b>0</b>
Fe/Co	<b>x</b>	0	0	0	0	0	0
	<b>y</b>	0,1683(16)	0,144(3)	0,153(4)	0,163(4)	0,157(4)	0,1599(14)
	<b>z</b>	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Nb	<b>x</b>	0,1612(20)	0,1604(6)	0,1602(5)	0,1602(5)	0,1601(5)	0,1604(20)
	<b>y</b>	0,3185(5)	0,3153(11)	0,3166(12)	0,3173(12)	0,3176(11)	0,3179(5)
	<b>z</b>	0,7521(14)	0,794(3)	0,755(4)	0,755(3)	0,759(3)	0,7510(17)
O1	<b>x</b>	0,1082(12)	0,120(3)	0,107(3)	0,114(3)	0,101(3)	0,0968(14)
	<b>y</b>	0,405(4)	0,395(9)	0,413(9)	0,407(8)	0,401(9)	0,396(4)
	<b>z</b>	0,436(5)	0,392(10)	0,427(13)	0,421(11)	0,437(12)	0,436(6)
O2	<b>x</b>	0,0797(12)	0,097(3)	0,087(3)	0,089(2)	0,086(3)	0,0813(13)
	<b>y</b>	0,115(4)	0,142(8)	0,135(9)	0,130(9)	0,139(9)	0,133(4)
	<b>z</b>	0,910(6)	0,918(11)	0,923(13)	0,908(11)	0,899(11)	0,896(5)
O3	<b>x</b>	0,2645(16)	0,270(4)	0,257(5)	0,263(4)	0,256(6)	0,2565(19)
	<b>y</b>	0,120(4)	0,106(7)	0,120(8)	0,122(9)	0,117(9)	0,119(3)
	<b>z</b>	0,581(5)	0,577(13)	0,578(13)	0,585(11)	0,582(12)	0,577(5)
<b>a (Å)</b>		14,2610(1)	14,2320(3)	14,2077(2)	14,1837(2)	14,1624(4)	14,1307(3)
<b>b (Å)</b>		5,7319(1)	5,7249(4)	5,7197(2)	5,7149(2)	5,7103(3)	5,7015(3)
<b>c (Å)</b>		5,0465(8)	5,0441(2)	5,0431(1)	5,0418(1)	5,0414(1)	5,0370(2)
<b>Volume</b>		412,6(3)	410,9(2)	409,8(1)	408,7(2)	407,7(2)	407,2(3)
<b><math>R_{wp}</math> (%)</b>		13,5	14,0	12,2	11,5	10,1	13,7
<b><math>R_B</math> (%)</b>		11,0	11,2	10,2	8,3	8,0	5,8

A partir dos dados da tabela 4.4, foi possível calcular a intensidade de distorção das bordas do octaedro (do inglês *edge-length distortion* ELD) [75]. Não se observa aparente relação entre os cálculos de ELD nos octaedros dos átomos magnéticos ou do octaedro do Nb, entre as diferentes concentrações desta série de compostos. Todavia, a distorção no octaedro dos átomos magnéticos é menor do que nos octaedros de Nb. O valor de ELD aumenta nesta série de 4 % para 12 % de acordo com o aumento da quantidade de Fe na amostra.

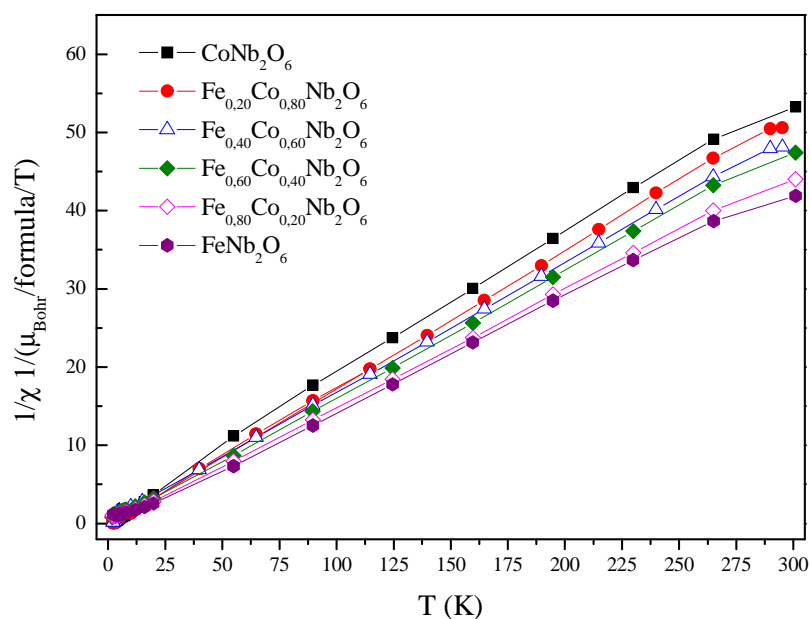


Figura 4.10: Curvas do inverso da susceptibilidade magnética para a série  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ .

Tabela 4.5: Valores obtidos da Lei de Curie-Weiss para série  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ .

$x$	$\Theta_w$ (K)	C (uem.k/mol/T)	$\mu_{eff}$ ( $\mu_B$ )
0	3,9( $\pm$ 1,5)	2,42	4,4
0,2	4,2( $\pm$ 1,1)	2,46	4,44
0,4	4,2( $\pm$ 1,7)	2,75	4,69
0,6	3,4( $\pm$ 1,2)	3,34	5,17
0,8	3,3( $\pm$ 1,3)	3,64	5,4
1	6,6( $\pm$ 1,0)	3,67	5,42

Como podemos ver na figura 4.10, a susceptibilidade magnética exibe um comportamento típico de Curie-Weiss a altas temperaturas para as amostras ricas em ferro. Já para as amostras ricas em Co, foi necessário um ajuste acrescentando uma contribuição  $\chi_0$  positiva. Este comportamento diferenciado pode ser compreendido como uma contribuição paramagnética de Van Vleck dos cátions de  $\text{Co}^{+2}$ , que é originado de uma pequena separação entre os 2 níveis mais baixos do multiplete em função da simetria octaedral do campo cristalino local [76, 77, 78].

Observou-se ainda que medidas com  $\mu_0H = 0,5$  T tem esse efeito menos acentuado que as medidas com  $\mu_0H = 0,05$  T. Isto é consistente com um aumento da separação Zeeman entre os dois níveis envolvidos nesta ação, já que correspondem a spins totais diferentes.

Os valores encontrados para constante de Curie,  $C$ , e momentos magnético efetivo  $\mu_{\text{ef}}$  estão em perfeito acordo com os reportados na literatura para  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{+2}$  [78, 79].

Outro ponto verificado pela medida de susceptibilidade é que as amostras  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  e  $\text{Fe}_{0,80}\text{Co}_{0,20}\text{Nb}_2\text{O}_6$  apresentam um máximo na curva seguido de uma diminuição; ver figura 4.11, comportamento característico de um ordenamento antiferromagnético de baixa dimensionalidade esse efeito não é observado para  $x = 0,60$  (presente na figura), 0,40 e 0,20 (não representadas). Isso confirma os resultados de nêutrons para essas amostras que não apresentam ordenamento para medidas até 1,7 K.

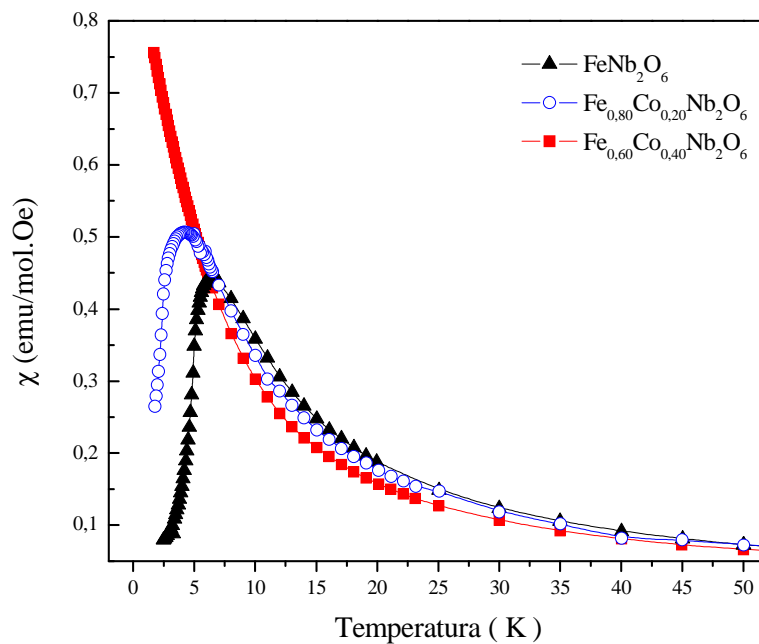


Figura 4.11: Medida magnética em função da temperatura com campo  $\mu_0H = 0,05$  T. Nota-se que a medida da amostra  $\text{Fe}_{0,60}\text{Co}_{0,40}\text{Nb}_2\text{O}_6$  não apresenta ordenamento magnético.

Medidas de magnetização em função do campo aplicado foram realizadas a 3 K para  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  e 2 K para  $\text{Fe}_{0,80}\text{Co}_{0,20}\text{Nb}_2\text{O}_6$  e estão mostradas na figura 4.12. Uma transição meta-magnética é observada para  $\mu_0H \approx 0,95$  T e  $\approx 0,92$  T para  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  e  $\text{Fe}_{0,80}\text{Co}_{0,20}\text{Nb}_2\text{O}_6$  respectivamente. Essa transição pode ser interpretada como resultante do *spin flipping* das cadeias ferromagnéticas, que são mantidos em uma estrutura globalmente AF em razão de interações muito fracas entre as cadeias. Ainda é interessante ressaltar que não há histerese magnética para nenhuma das duas amostras citadas.

A maior magnetização (figura 4.12) é de aproximadamente  $3,2 \mu_B/\text{formula}$  e ocorre para  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  para  $\mu_0H = 10$  Tesla. Este valor é substancialmente menor do que os momentos efetivos obtidos a partir da susceptibilidade paramagnética (tabela 4.5), mas devemos ter em mente que é difícil atingir a saturação devido às orientações aleatórias entre os eixos da cadeia e o campo magnético em amostras policristalinas.

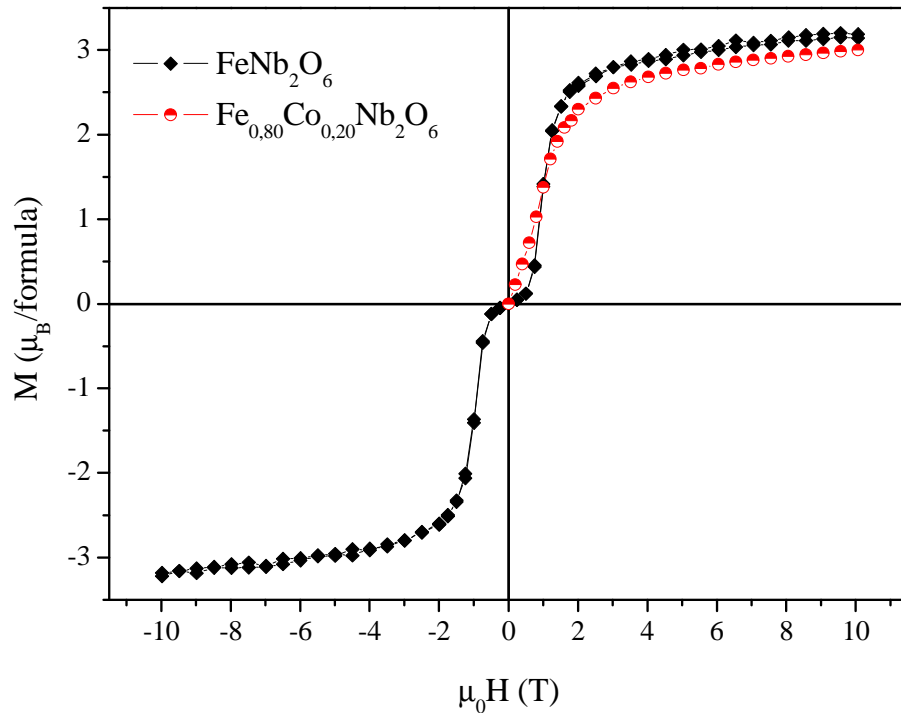


Figura 4.12: Magnetização isotérmica a 2 K em amostras de pó  $\text{Fe}_{0,80}\text{Co}_{0,20}\text{Nb}_2\text{O}_6$  comparada a  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  a 3K.

Analisando agora o extremo oposto da série, as curvas de magnetização isotérmica de  $\text{Fe}_{0,20}\text{Co}_{0,80}\text{Nb}_2\text{O}_6$  estão reunidos na figura 4.13. Uma vez que nenhuma ordem magnética foi observada por DN até aproximadamente 1,7 K para este composto, seu comportamento magnético, acima desta temperatura, deve ser considerado como um efeito induzido pelo campo. As curvas isotérmicas mostram um comportamento global ferromagnético nas temperaturas mais baixas que aparecem na figura 4.13. Isto pode ser interpretado como uma estabilização do ordenamento ferromagnético das cadeias de *spin* sob campo aplicado. De fato, como bem discutido na referência 24 [24], um campo magnético aplicado paralelamente aos *spins* de Ising induz uma torção nos spins da cadeia que suprimem o ordenamento magnético a temperatura finita. Esse comportamento é dominante nesse caso, para temperaturas acima de 25 K.

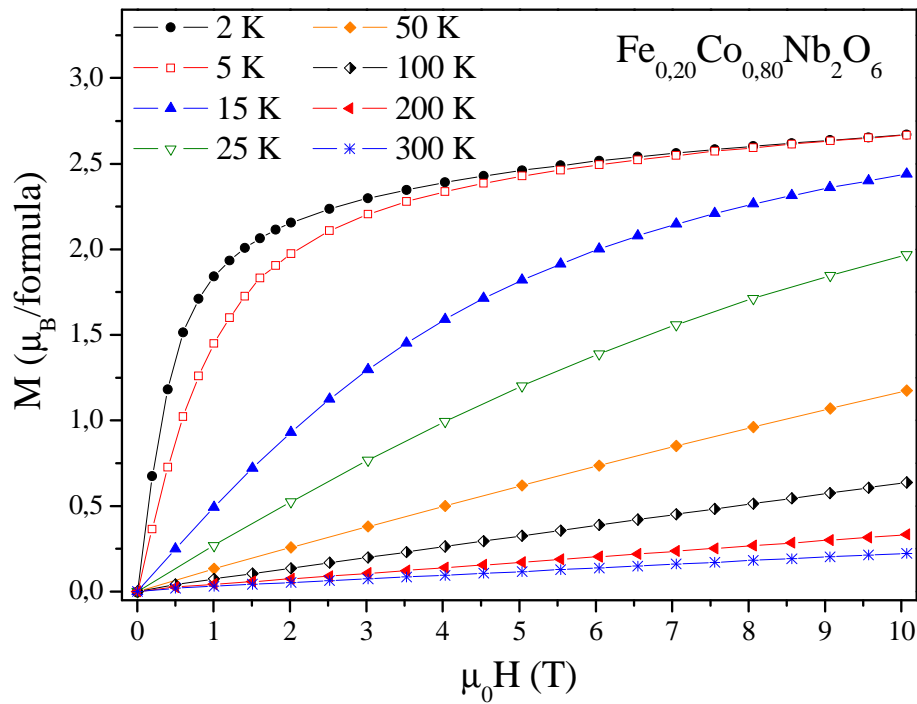


Figura 4.13: Magnetização em função do campo aplicado para as temperaturas indicadas na figura do composto  $\text{Fe}_{0,20}\text{Co}_{0,80}\text{Nb}_2\text{O}_6$ , amostra em pó.

Um exemplo de DN a 20K é mostrado na figura 4.14 para  $\text{Fe}_{0,60}\text{Co}_{0,40}\text{Nb}_2\text{O}_6$ . Não identificamos picos pertencentes a outras fases. Observa-se que os nêutrons, em razão



de suas propriedades de interação com núcleo atômico, teria maior sensibilidade em detectar impurezas magnéticas ou fases indesejadas.

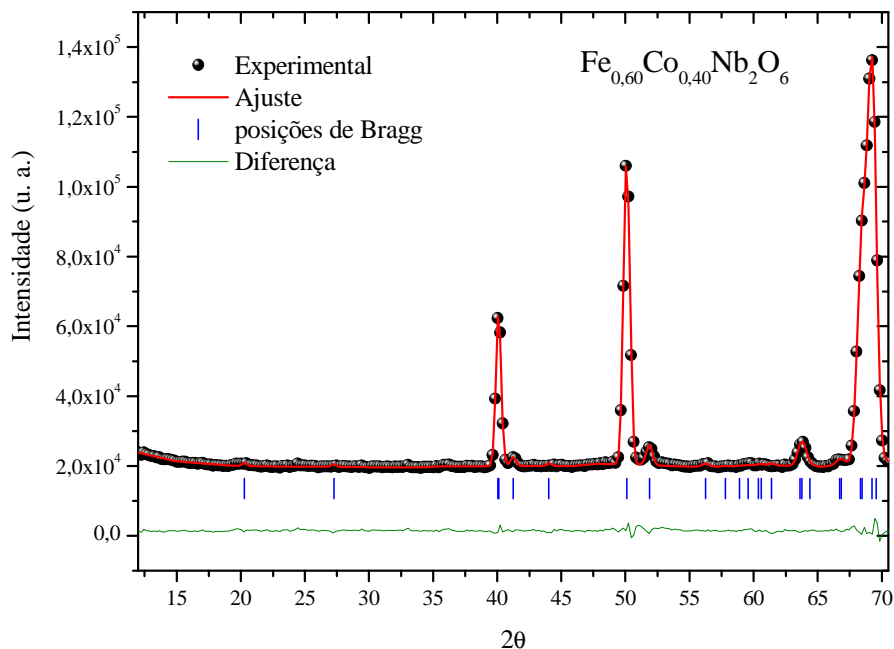


Figura 4.14: Refinamento estrutural do difratograma de nêutrons a 20 K. ( $R_{wp} = 1,68$ ;  $R_B = 1,70$ ).

A figura 4.15 mostra a comparação entre o volume calculado com os parâmetros obtidos da DRX a 300 K e do difratograma de nêutrons a 20K para a série  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ . A lei de Vegard é verificada para ambas as temperaturas uma vez que o volume varia linearmente em função da concentração. A retração do volume obtido em 20 K, em comparação às medidas realizadas a temperatura ambiente, deve-se à diminuição da agitação térmica dos átomos da rede cristalina.

A DN em  $T = 20$  K, acima das temperaturas de ordem, foi feita para todas as amostras, para determinação dos dados cristalográficos a baixas temperaturas e usá-los como ponto de partida para o refinamento de possíveis fases magnéticas em temperaturas ainda mais baixas.

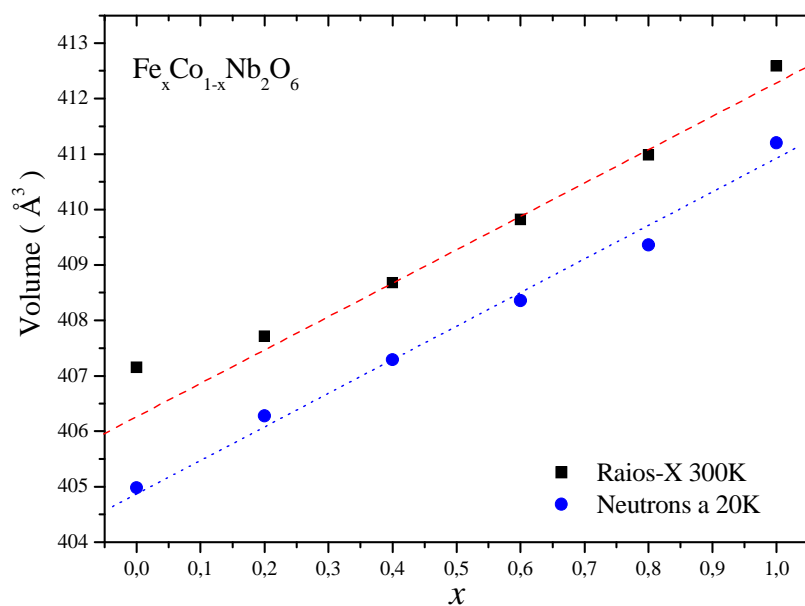


Figura 4.15: Volume da célula unitária a 300 K (DRX) e a 20 K (DN) e sua evolução com a concentração para a série  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ .

Nas medidas em  $T = 1,8$  K dessa série, apenas a amostra  $\text{Fe}_{0,80}\text{Co}_{0,20}\text{Nb}_2\text{O}_6$ , apresenta picos indexados com os vetores de propagação  $(\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} 0)$  e  $(0 \frac{1}{2} 0)$ . As outras amostras apresentam um comportamento parecido com as da série Ni/Fe e da mesma forma foram realizadas medidas em temperaturas mais baixa, como é mostrado mais adiante.

Para melhor visualização da resposta proveniente do ordenamento magnético, a figura 4.16 apresenta a subtração entre contribuição atômica da DN a 20 K e a medida em  $T = 1,8$  K que contém os picos magnéticos.

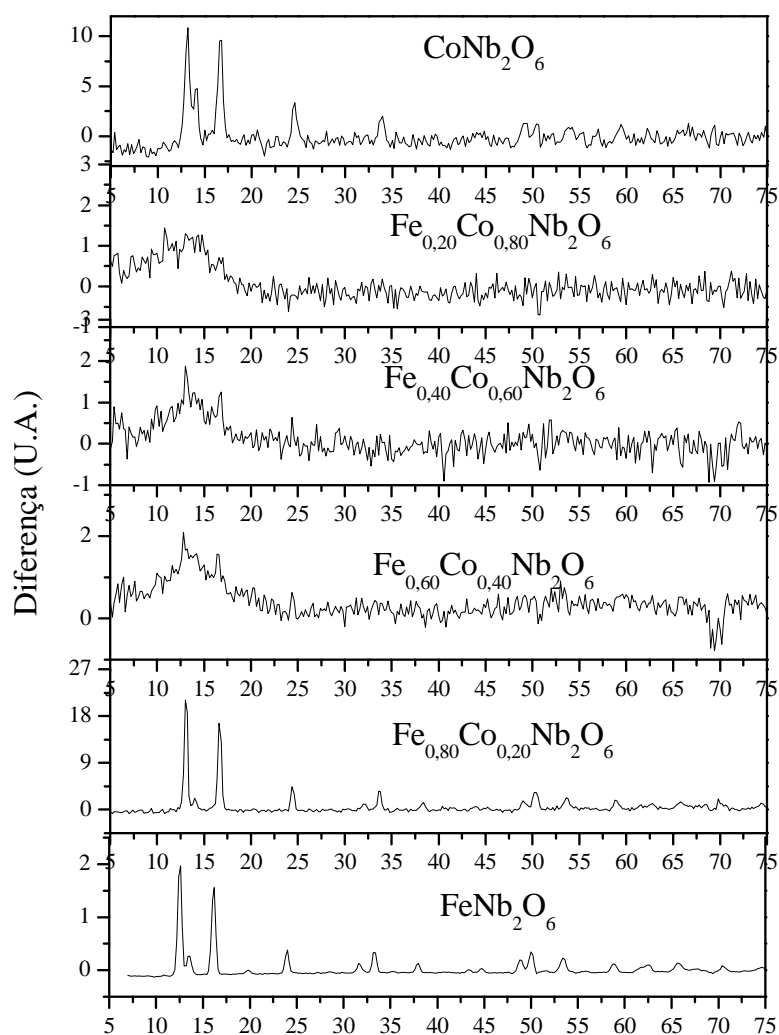


Figura 4.16: Difratoograma de nêutrons das fases quase-ordenadas do sistema  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  a 1,8 K. A contribuição cristalográfica (difratograma de nêutrons em  $T = 20$  K) foi subtraída em  $T = 1,8$  K.

Os picos referente ao estado ordenado da amostra  $\text{Fe}_{0,80}\text{Co}_{0,20}\text{Nb}_2\text{O}_6$  a 1,8 K transformam-se em um pico alargado em torno  $2\theta = 12^\circ$  para  $x = 0,60, 0,40$  e  $0,20$  comprovando tal como havíamos observado nas medidas de magnetização com variação da temperatura que estas amostras não apresentam ordenamento magnético, porém, este alargamento indica o início do fortalecimento das correlações de curto alcance. Na ausência das interações de longo alcance, o resultado é esse estado frustrado.

Um modelo para análise de interações de curto alcance foi proposto por Bertaut e Burlet para estados de vidros de spin [80], que também foi utilizado por Greedan *et al.* [81] para pirocloros. Neste modelo a secção de choque de espalhamento devido à ordem de curto alcance é expressa pela soma de funções radiais:  $sen(qR_i)/qR_i$  com os coeficientes  $R_i$  a distância de correlação entre os spins na rede. Mesmo com fraco sinal das interações de curto alcance, fomos capazes de chegar a algumas conclusões preliminares com este modelo:

1. A distância de interação é da ordem 7,6 Å, que é aproximadamente a distancia entres os átomos magnéticos ao longo da cadeia em *zig-zag*;

2. As interações dentro da cadeia são ferromagnéticas e as entre cadeia são predominantemente antiferromagnéticas e sendo as primeiras maiores que as segundas.

O DN para o composto  $Fe_{0,80}Co_{0,20}Nb_2O_6$  foi refinado com um conjunto de vetores igual ao reportado na literatura para o  $FeNb_2O_6$ ,  $(0 \frac{1}{2} 0)$  e  $(\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} 0)$ , mas com o ângulo entre o momento magnético e o eixo  $c$  e a ocupação de cada fase magnética são um pouco diferentes. Este refinamento é apresentado na figura 4.17. Os valores obtidos do refinamento são mostrados na tabela 4.6.

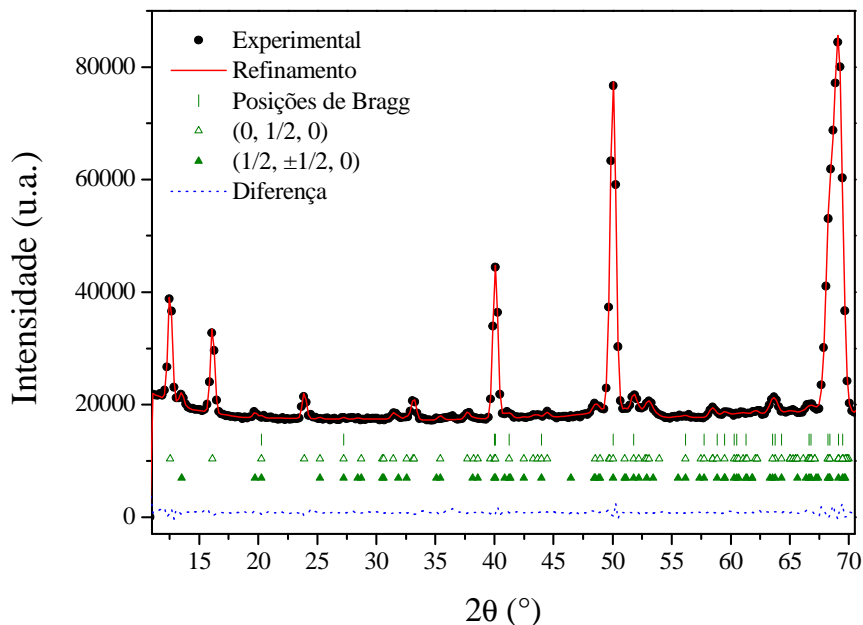


Figura 4.17: Difração de nêutrons em  $T = 1,8$  K de  $Fe_{0,80}Co_{0,20}Nb_2O_6$ .

Tabela 4.6: Parâmetros estruturais e momentos magnéticos obtidos para o composto  $\text{Fe}_{0,80}\text{Co}_{0,20}\text{Nb}_2\text{O}_6$  por análise Rietveld da difração de nêutrons a 1,8 K.

$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$R_{wp}$ (%)	$R_B$ (%)	$R_B^{Mag}$ (%)
14,189(5)	5,721(2)	5,035(1)	1,8	1,6	15,3 e 30,2
Atom	$x$	$y$	$z$	$\mu_{\text{Fe/Co}}$ ( $\mu_B$ )	
Fe/Co	0	0,1768(4)	0,25	3,18( $\pm 0,2$ )	
				(0 $\frac{1}{2}$ 0) 87%	
				( $\frac{1}{2}$ $\pm \frac{1}{2}$ 0) 13%	
Nb	0,1649(2)	0,3151(2)	0,7480(4)		
O1	0,1011(2)	0,3725(3)	0,3898(3)		
O2	0,0852(3)	0,1141(5)	0,9219(1)		
O3	0,2589(0)	0,1030(1)	0,5714(2)		

Os ângulos dos vetores de propagação encontrados foram de aproximadamente  $23^\circ$ ;  $28^\circ$  e  $31^\circ$ , com o eixo  $c$ , para  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Fe}_{0,80}\text{Co}_{0,20}\text{Nb}_2\text{O}_6$  e  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$ , respectivamente. Como o eixo de anisotropia, que é a direção em que o vetor de propagação se alinha, não é bem definido, os ângulos de orientação dos vetores de propagação tem liberdade para sofrerem pequenas flutuações.

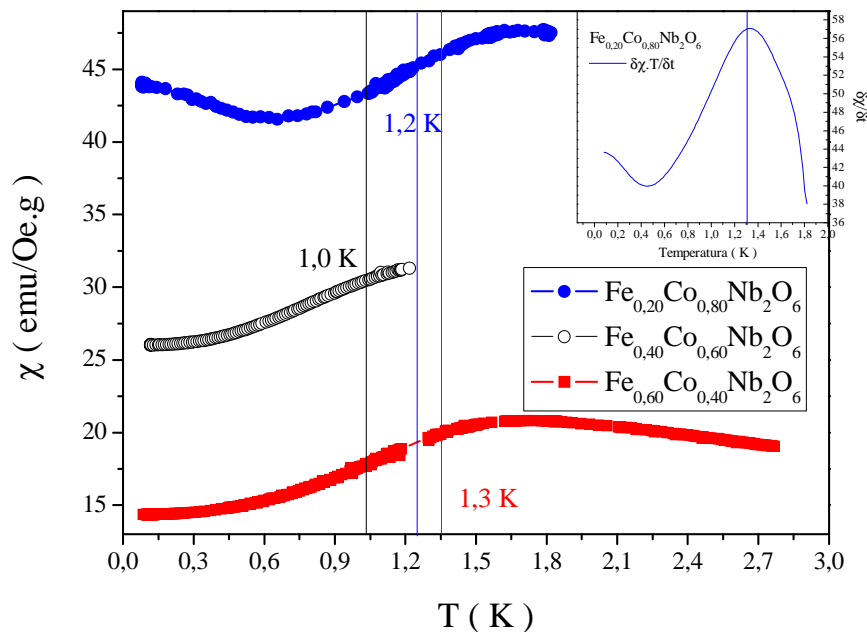


Figura 4.18: Medida de susceptibilidade magnética até 80 mK para  $x = 0,20$ ;  $0,40$  e  $0,60$ . As linhas verticais marcam as temperaturas de Néel. Ainda em destaque, a derivada da multiplicação da susceptibilidade e da temperatura em função da temperatura para estimativa da temperatura de ordem para  $x = 0,20$ .

Como já foi comentado, foram realizadas medidas complementares de susceptibilidade magnética até 80 mK e difração de nêutrons a 0,4 K, que são apresentadas nas figuras 4.18 e 4.19, respectivamente.

As temperaturas de ordenamento foram obtidas através da derivada da susceptibilidade com relação à temperatura, com  $T_N = 2,4$  K, 1,3 K, 1,0 K e 1,2 para  $x = 0,80, 0,60; 0,40$  e  $0,20$ , respectivamente. Este método de obtenção da temperatura de ordem é apresentado no trabalho de Fisher 1962 [46], onde é mostrado que através da derivada da susceptibilidade magnética em função da temperatura obtém-se a mesma temperatura de ordem do calor específico, já que corresponde à contribuição magnética do calor específico, conforme descrito na seção 2.3.

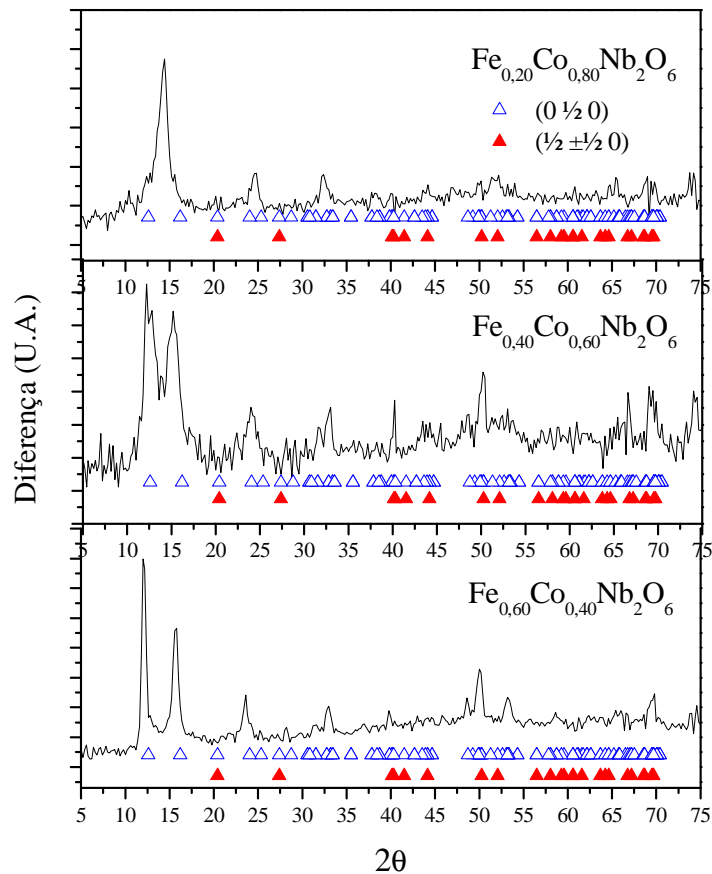


Figura 4.19: Difratoograma de nêutrons a 400 mK das amostras não ordenadas do sistema  $Fe_xCo_{1-x}Nb_2O_6$  a 1,8 K (com subtração do difratograma a 20 K) e indicadores dos vetores encontrados nas amostras puras de Fe e Co.

Em relação à difração de nêutrons, o sistema apresenta um comportamento único para  $x = 0,20, 0,40$  e  $0,60$ , não remetendo aos vetores de propagação obtidos para  $x = 1,0, 0,80, (0 \frac{1}{2} 0)$  e  $(\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} 0)$ , em nenhum dos compostos aqui estudados. Ainda não foi possível precisar o vetor de propagação que definem estes novos estados ordenados.

Conhecendo as temperaturas de ordenamento das amostras com  $x = 0,60; 0,40$  e  $0,20$ , medidas de magnetização isotérmicas foram feitas a temperatura de  $0,08$  Kelvin, ou seja, abaixo das temperaturas de ordem (figura 4.20).

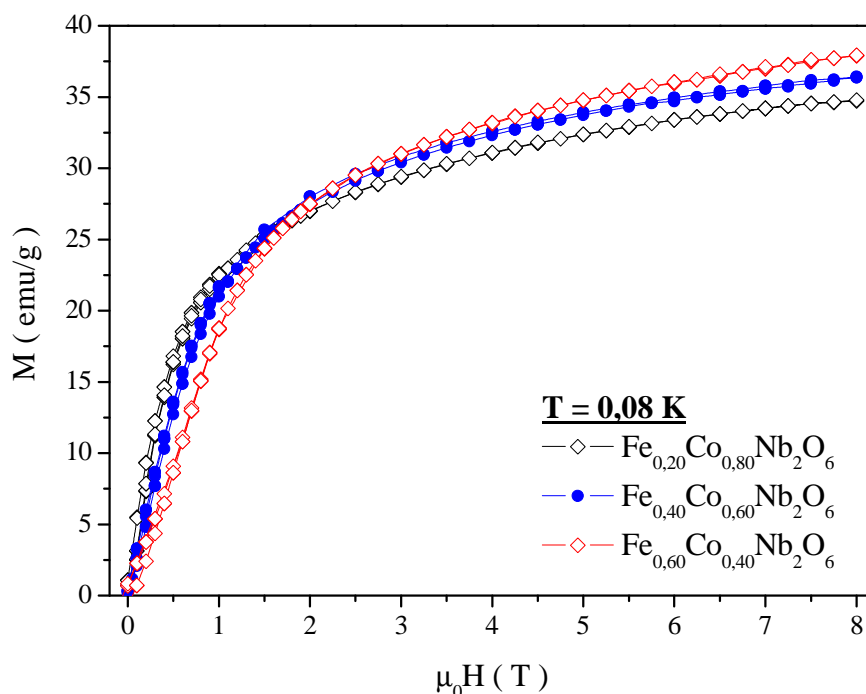


Figura 4.20: Curva magnética isotérmica em função do campo aplicado para  $T = 0,08$  K para os compostos indicados na figura.

Um comportamento de certo modo parecido com os das medidas de  $M(H)$  para  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  e  $\text{Fe}_{0,80}\text{Co}_{0,20}\text{Nb}_2\text{O}_6$  a  $T \geq 2\text{K}$ , mas ainda abaixo da temperatura de ordem. A transição *spin flip* das cadeias ferromagnéticas é observada aqui, mas essa transição é bem mais discreta e são observadas a  $\mu_0H \approx 0,16$  e  $0,14$  T para  $\text{Fe}_{0,60}\text{Co}_{0,40}\text{Nb}_2\text{O}_6$  e  $\text{Fe}_{0,40}\text{Co}_{0,60}\text{Nb}_2\text{O}_6$ . Mas a análise da possível transição *spin flip* para a amostra  $\text{Fe}_{0,20}\text{Co}_{0,80}\text{Nb}_2\text{O}_6$  foi inconclusiva na determinação de um campo de compensação.

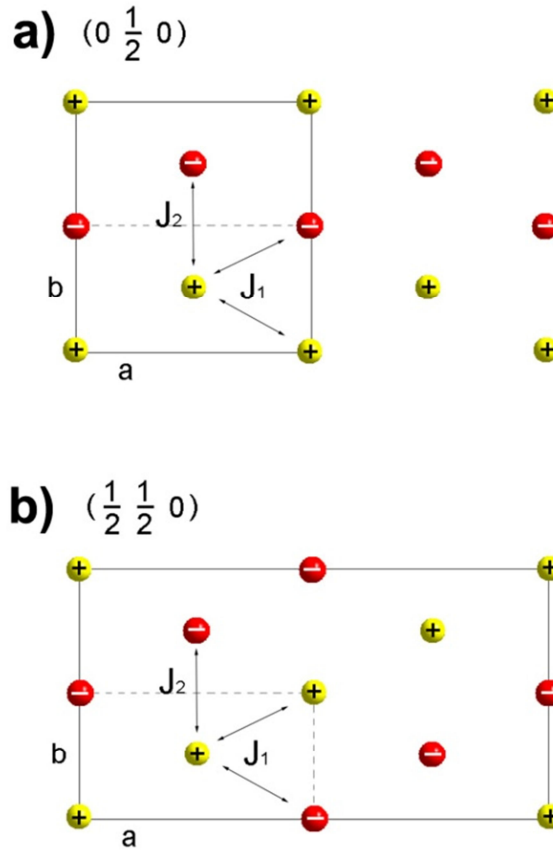


Figura 4.21: As projeções dos dois tipos de estrutura de domínios magnéticos em  $M\text{Nb}_2\text{O}_6$  ( $M = \text{Fe}; \text{Co}$  e/ou  $\text{Ni}$ ) no plano  $a$   $b$ . (a) mostra a estrutura  $(0 \frac{1}{2} 0)$ , e (b)  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ .

Na figura 4.21 as linhas sólidas delimitam a célula magnética elementar e as tracejadas a célula da estrutura atômica. Os círculo simbolizam os íons pertencentes a mesma cadeia de interação ferromagnética mais (+) e menos (-) indicam sentido dos momentos e  $J_1$  e  $J_2$  são as interações antiferromagnéticas entre as cadeias.

Considerando como uma cadeia Ising de spins com módulo  $S$ , a expressão resultante para a magnetização em função do campo e da temperatura é:

$$M(H, T) = S \frac{e^{2S^2 J_0/T} \sinh(SH/T)}{[e^{4S^2 J_0/T} \sinh^2(SH/T)]^{1/2}} \quad \text{Eq. 4.1}$$

Onde o campo magnético  $H$  é dado por [82]:

$$H = -h^x \sum_n S_n^x - J \sum_n S_n^z S_{n+1}^z \quad \text{Eq. 4.2}$$



Sendo que os índices superiores  $x$  e  $z$  correspondem às interações ao longo da cadeia e entre as cadeias, respectivamente.

Tratando as interações entre cadeias através do campo médio e colocando o campo externo em 4.1 como um campo efetivo:

$$H^{Ef} = H + z_{\perp} \cdot J_{\perp} M \quad \text{Eq. 4.3}$$

Consideramos  $J_{\perp}$ , a interação entre uma cadeia e as seis vizinhas mais próximas ( $z_{\perp} = 6$ ), como o valor médio entre  $J_1$  e  $J_2$ , já que tem intensidades similares.

Tomando os termos de primeira ordem em  $M$  e com um potencial  $V$  com fator de Boltzman para  $H$  na Eq. 4.3, obtemos a susceptibilidade paramagnética como [83]:

$$V_n = e^{\left[\beta J_n S_n S_{n+1} + \frac{1}{2} \beta (B_n S_n + B_{n+1} S_{n+1})\right]} \quad \text{Eq. 4.4}$$

Escrevendo  $V_n$  substituindo as informações de estados de spin dos átomos magnéticos do sistema obtemos as componentes da susceptibilidade dentro da cadeia e entre as cadeias:

$$\text{Intra cadeias:} \quad \chi_0 = \frac{S^2}{T} e^{2S^2 J_0 / T} \quad \text{Eq. 4.5}$$

$$\text{Entre as cadeias:} \quad \chi = \frac{1}{\chi_0^{-1} - z_{\perp} \cdot J_{\perp}} \quad \text{Eq. 4.6}$$

Em alta temperatura, expandindo a exponencial até o termo linear em  $1/T$ , a Eq. 4.5 assume a forma usual de Curie-Weiss,  $\chi = C/(T - \theta_w)$ , com  $\chi = \frac{C}{(T - \theta_w)}$

$$\theta_w = (2J_0 + z_{\perp} \cdot J_{\perp}) S^2 \quad \text{Eq. 4.7}$$

Se considerarmos a fase ordenada sem campo externo aplicado, equacionando os coeficientes lineares de  $M$  em ambos os lados da Eq. 4.1, obtemos uma expressão para determinar  $T_N$  ou, inversamente, a interação de troca entre cadeias:

$$z_{\perp}^* \cdot |J_{\perp}| S^2 = T_N e^{-2S^2 J_0 / T_N} \quad \text{Eq. 4.8}$$

Como 4 das interações entre cadeias tendem a se cancelarem [84], tomamos  $z_{\perp}^* = 2$ .

Conhecendo  $T_N$  e  $\theta_w$  dos resultados experimentais, podemos calcular  $J_0$  e  $J_{\perp}$  através das Eq. 4.7 e 4.8. Estes resultados são apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Valores de  $T_N$ ,  $J_0$  e  $J_{\perp}$  para o sistema  $Fe_xCo_{1-x}Nb_2O_6$ .

Concentração x	$T_N$ (K)	$J_0$ (K)	$J_{\perp}$ (K)
1	4,9	1,12	-0,098
0,80	2,4	0,61	-0,052
0,60	1,2	0,56	-0,012
0,40	0,8	0,73	-0,0025
0,20	1,3	0,84	-0,0065
0	2,95	1,18	-0,104

Entre  $x = 1$  e  $x = 0$   $T_N$  passa por um mínimo, assim como os valores de  $J_0$  e  $J_{\perp}$ . Embora seja difícil estabelecer uma relação entre  $T_N$  e essas interações, devido a imprecisão na sua determinação, é nítido o fato da frustração estar ligada ao enfraquecimento dessas interações intra cadeias e entre cadeias

### 4.3 - $Co_xNi_{1-x}Nb_2O_6$

Esta série é apresentada no final por seu comportamento magnético diferenciado das anteriores. Um maior número de amostras com concentrações diferentes foi preparado para um detalhamento da variação dos vetores de propagação, conforme discutido no texto abaixo.

Para os compostos com Co/Ni, os difratogramas de raios-X foram indexados ao grupo espacial  $Pbcn$  (ver figura 4.22) e com deslocamento dos picos da direita para esquerda com o aumento da concentração de cobalto.

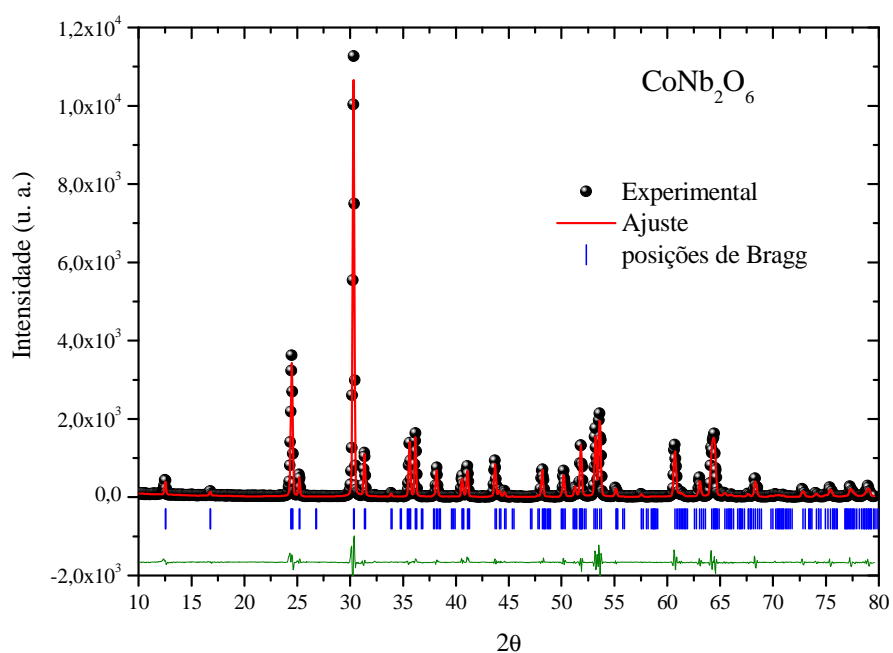


Figura 4.22: Refinamento estrutural do difratograma de Raios-X para  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$ .

Valores detalhados dos resultados dos refinamentos da DRX, tabela 4.8, são usados na construção da estrutura cristalina mostrada e detalhes dos octaedros centrados nos átomos magnéticos: Co, Ni e Fe.

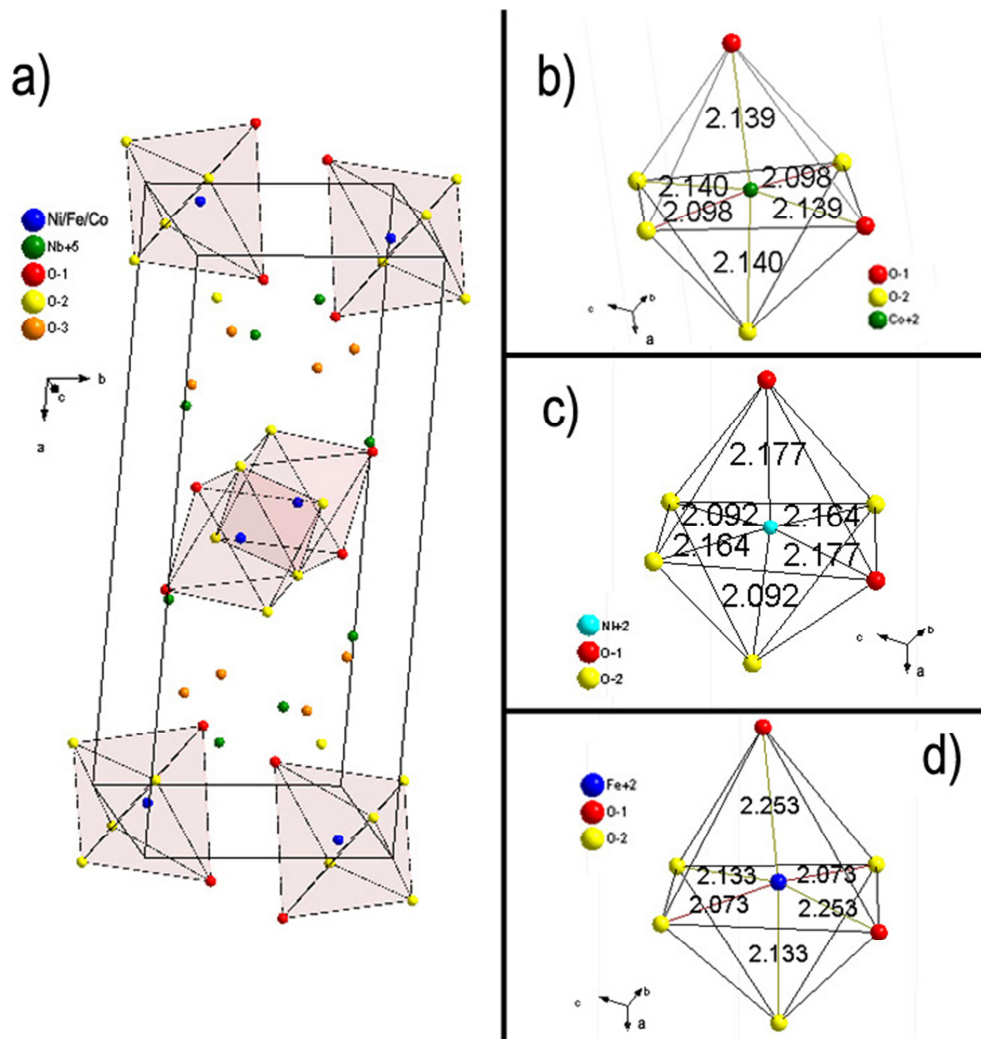


Figura 4.23: a) Estrutura atômica e octaedros gerados pelos dados extraídos do refinamentos de Raios-X b)  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$ , c)  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  e d)  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$ .

Para esta família de compostos, 3 distâncias entre o átomo magnético e os oxigênios são encontradas. No octaedro do composto  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$  (figura 4.23 b)) as distâncias são reduzidas para duas aproximadamente  $\approx 2,14 \text{ \AA}$  e  $2,10 \text{ \AA}$  e correspondem a oxigênios colocados em vértices opostos. Podemos entender que a deformação do octaedro formado pelos oxigênios em torno do átomo magnético tem uma compressão ao longo de um dos eixos desse octaedro.

Para o Ni e o Fe, as três distâncias entre o átomo magnético e os oxigênios são diferentes:  $\approx 2,09$ ;  $2,16$  e  $2,18 \text{ \AA}$  e  $\approx 2,07$ ;  $2,13$  e  $2,25 \text{ \AA}$ , respectivamente (figura 4.23 c) e d)). Assim, a deformação do octaedro quebra parcialmente a simetria axial observada

no caso anterior. Isso é relevante para a análise das orientações do momento magnético determinado a partir da difração de nêutrons.

Tabela 4.8 a): Parâmetros de rede e fatores de qualidade de refinamento da série  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ . Valores obtidos por difração de raios-X.

Amostra x =	1	0,95	0,90	0,85
a (Å)	14,146(1)	14,140	14,134(9)	14,132(1)
b (Å)	5,707(8)	5,705	5,704(1)	5,704(3)
c (Å)	5,043(5)	5,033	5,044(3)	5,039(4)
Volume Å <sup>3</sup>	407,157	406,92	406,684	406,272
$R_{wp}$ (%)	13,7	14,2	14,4	13,5
$R_B$ (%)	4,8	12,3	6,6	5,5

Tabela 4.8 b): Parâmetros de rede e fatores de qualidade de refinamento da série  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ . Valores obtidos por difração de raios-X.

Amostra x =	0,80	0,75	0,70	0,65	0,60
a (Å)	14,121(5)	14,122(2)	14,115(9)	14,113(6)	14,085(4)
b (Å)	5,701(5)	5,700(8)	5,699(6)	5,701(5)	5,701(4)
c (Å)	5,039(1)	5,036(1)	5,033(3)	5,029(9)	5,0322(3)
Volume Å <sup>3</sup>	405,725	405,180	404,890	404,696	404,082
$R_{wp}$ (%)	16,5	15,6	21,1	18,6	13,8
$R_B$ (%)	7,7	7,4	12,2	11,6	6,8

Tabela 4.8 c): Parâmetros de rede e fatores de qualidade de refinamento da série  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ . Valores obtidos por difração de raios-X.

Amostra x =	0,40	0,20	0,15	0,10	0,05
a (Å)	14,073(7)	14,050(5)	14,054(1)	14,045(9)	14,043(4)
b (Å)	5,690(6)	5,685(7)	5,686(1)	5,685(0)	5,683(9)
c (Å)	5,026(5)	5,029(7)	5,023(9)	5,022(5)	5,024(3)
Volume Å <sup>3</sup>	402,505	401,683	401,448	401,017	400,671
$R_{wp}$ (%)	12,3	12,9	11,1	10,9	17,2
$R_B$ (%)	4,6	5,7	4,1	3,5	5,9

Um refinamento típico das medidas de difração de nêutrons a 20K é mostrado na figura 4.24. O resultado comparativo entre os volumes a 300 K (DRX) e 20 K (DN) é apresentado na figura 4.25.

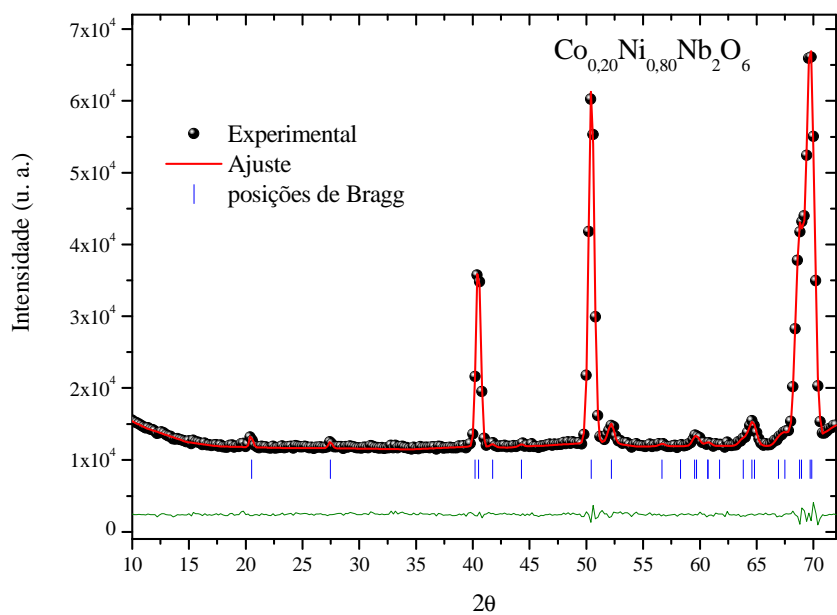


Figura 4.24: Refinamento estrutural do difratograma de nêutrons a 20 K para  $\text{Co}_{0,20}\text{Ni}_{0,80}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ( $R_{\text{wp}} = 1,66\%$   $R_{\text{B}} = 1,48\%$ ).

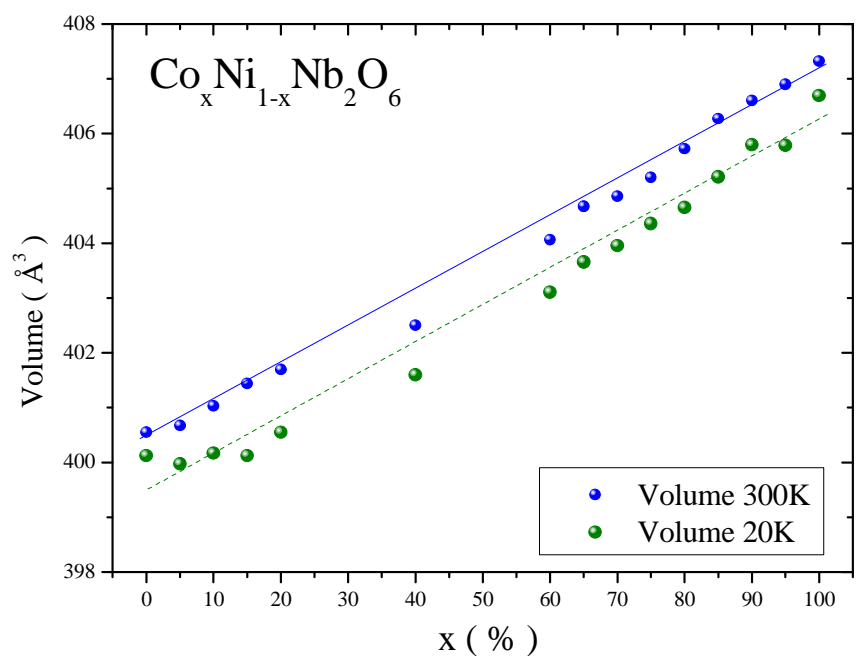


Figura 4.25: Evolução com a concentração do volume da célula unitária a 300 K (RX) e a 20 K (DN).

Como mencionado na introdução desta seção, as amostras da série Co/Ni têm um comportamento diferenciado dos resultados anteriormente descritos, pois o difratograma de nêutrons a 1,8 K apresenta picos magnéticos bem definidos para todas as concentrações correspondentes à fase antiferromagnética bem ordenada.

Na figura 4.26 são apresentados os DN, com picos magnéticos bem definidos, e detalhamento dos refinamentos das amostras  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$  e  $\text{Co}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{Nb}_2\text{O}_6$  a 1,4 K e 1,8 K, respectivamente.

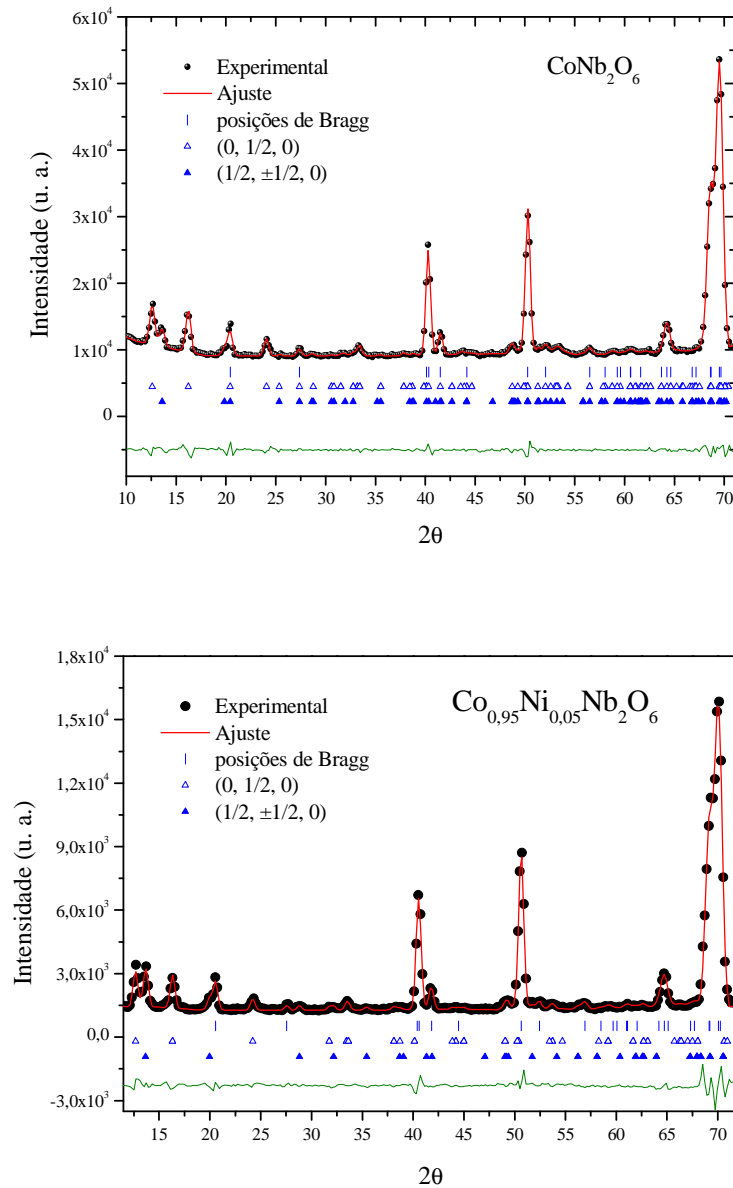


Figura 4.26: Difratograma de nêutrons com refinamento das fases magnéticas do sistema  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  para  $x = 1$  (1,4 K) e  $x = 0,95$  (1,8 K).

Inicialmente foram feitos os refinamentos dos parâmetros de rede apenas, pelo método de “*Le Bail*” [85], isto foi feito para ter-se mais liberdade no estudo dos possíveis vetores de propagação, Refinando-se as posições atômicas há um aumento no número de variáveis e pode se perder o real sentido físico do refinamento. De posse das informações obtidas através do método de Le Bail refinam-se as componentes atômicas, extraindo as informações físicas complementares. Obteve-se para estes refinamentos dois distintos vetores de propagação  $(0 \frac{1}{2} 0)$  e  $(\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} 0)$ , que são vistos para quase todas as concentrações dessa família de compostos.

A amostra  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$  apresenta um comportamento diferenciado mas conhecido [43, 86] onde uma transição magneto-estrutural ocorre entre 2,5 K e 1,9 K. Nossa medida, a 1,4 K, apresentada na figura anterior, refinada com vetores de propagação  $(0 \frac{1}{2} 0)$  e  $(\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} 0)$  não condiz com os resultados da literatura a 1,6 K [43] onde apenas o vetor  $(0 \frac{1}{2} 0)$  é reportado. Na figura 4.27 apresentamos a medida a 2,5 K, onde o vetor  $(0 \ 0,4 \ 0)$  é associado a esse difratograma, resultado que é coerente com valores reportados na literatura [43].

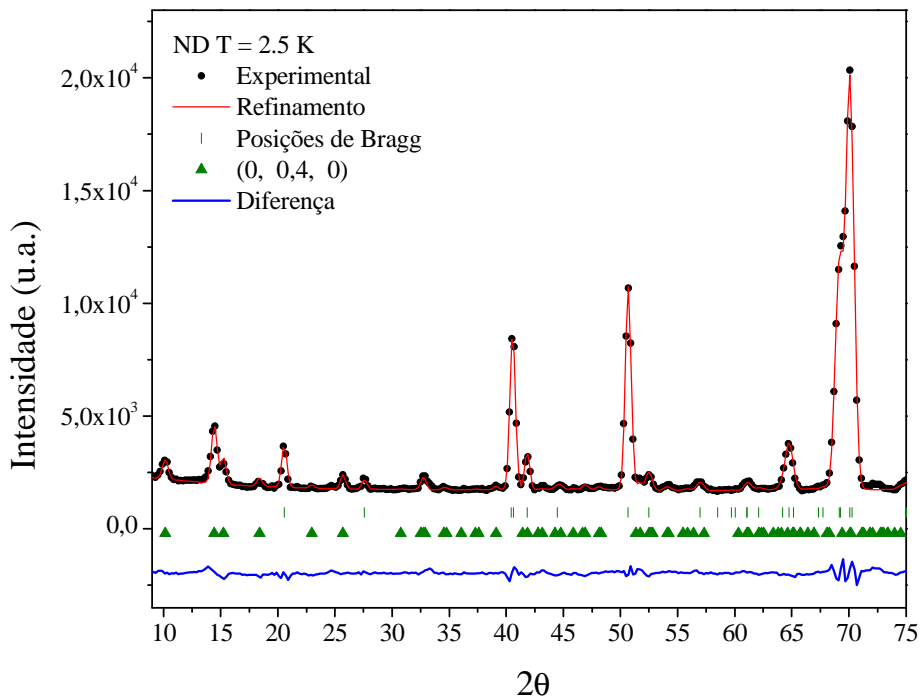


Figura 4.27: Difração de nêutrons em  $T = 2,5 \text{ K}$  do composto  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$ .



Os valores obtidos dos refinamentos são apresentados na tabela 4.9. É importante notar que para concentrações de Ni a partir de 5%, esta fase incomensurável não é observada em 1,8 K.

Tabela 4.9: Dados dos refinamentos magnéticos das difrações de nêutrons.

Amostra	CoNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> T = 2,5 K		CoNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> T = 1,4 K		Co <sub>0,95</sub> Ni <sub>0,05</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> T = 1,8 K	
<b>a</b> (Å)	14,125(2)		14,124(5)		14,127(1)	
<b>b</b> (Å)	5,701(3)		5,701(2)		5,704(2)	
<b>c</b> (Å)	5,038(4)		5,037(1)		5,035(2)	
<b>V</b> (Å)	404,82(5)		404,6(1)		405,8	
<b>R<sub>wp</sub></b> (%)	3,6		4,1		5,2	
<b>R<sub>B</sub></b> (%)	2,4		2,2		3,2	
<b>μ</b> (μ <sub>B</sub> )   <b>Θ</b> (°)	0,94+2,98i	47,2 ±4,1	3,0(3)	44,1 ±5,0	3,1(2)	52,2 ±4,2
<b>Fase</b> (%) (0 <i>k<sub>y</sub></i> 0)	<i>k<sub>y</sub></i> = 0,4; 100		<i>k<sub>y</sub></i> = ½; 80		<i>k<sub>y</sub></i> = ½; 60	
<b>R<sub>B</sub><sup>Mag</sup></b> (%) (0 <i>x</i> 0)	25,7		15,5		16,9	
<b>Fase</b> (%) (½ ±½ 0)	-		20		40	
<b>R<sub>B</sub><sup>Mag</sup></b> (%) (½ ±½ 0)	-		20,7		15,1	

O mesmo vetor de propagação reportado para CoNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> a 1,4 K e Co<sub>0,95</sub>Ni<sub>0,05</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> a 1,8 K é obtido para x = 0,90, 0,85, 0,80, 0,75, 0,70, 0,65 e 0,60. A figura 4.28 mostra a DN da amostra Co<sub>0,60</sub>Ni<sub>0,40</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, representativo deste grupo de amostras.

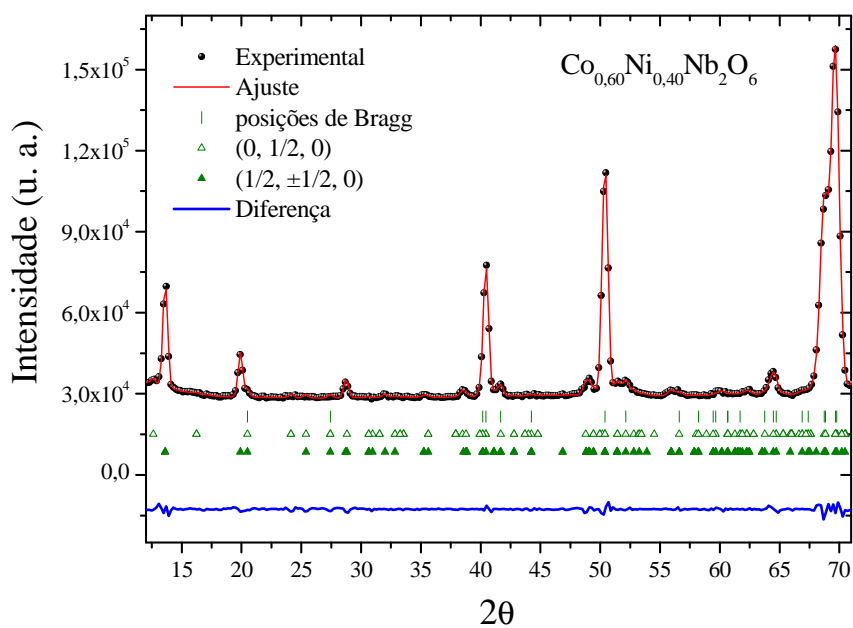


Figura 4.28: Difração de nêutrons 1,8 K do composto  $\text{Co}_{0,60}\text{Ni}_{0,40}\text{Nb}_2\text{O}_6$ .

Observa-se que para as amostras entre  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$  e  $\text{Co}_{0,60}\text{Ni}_{0,40}\text{Nb}_2\text{O}_6$  há uma diminuição da quantidade de fase magnética com vetor  $(0 \frac{1}{2} 0)$  e uma predominância da fase identificada pelo vetor  $(\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} 0)$ . A porcentagem destas fases e mais informações destes refinamentos são mostrados na tabela 4.10 a) e b).

Tabela 4.10 a): Dados dos refinamentos magnéticos da difração de nêutrons  $x = 0,90, 0,85, 0,80$  e  $0,75$ .

Amostra	$\text{Co}_{0,90}\text{Ni}_{0,10}\text{Nb}_2\text{O}_6$		$\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,15}\text{Nb}_2\text{O}_6$		$\text{Co}_{0,80}\text{Ni}_{0,20}\text{Nb}_2\text{O}_6$		$\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_2\text{O}_6$	
<b>a</b> (Å)	14,113(3)		14,116(1)		14,079(4)		14,096(2)	
<b>b</b> (Å)	5,699(1)		5,693(3)		5,690(1)		5,704(2)	
<b>c</b> (Å)	5,035(2)		5,032(4)		5,026(3)		5,025(3)	
<b>V</b> (Å)	404,90(3)		404,43(2)		402,63(3)		404,08(4)	
$R_{wp}$ (%)	6,0		8,6		2,8		9,6	
$R_B$ (%)	7,1		6,5		6,7		10,2	
$\mu$ ( $\mu_B$ )   $\Theta$ (°)	3,5	47,1 $\pm$ 3,8	3,4	43,8 $\pm$ 4,3	3,6	33,9 $\pm$ 5,2	3,2	42,7
<b>Fase</b> (%) ( $0 \frac{1}{2} 0$ )	45		40		37		32	
$R_B^{Mag}$ (%) ( $0 \frac{1}{2} 0$ )	14,2		18,7		30,0		20,1	
<b>Fase</b> (%) ( $\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} 0$ )	55		60		63		68	
$R_B^{Mag}$ (%) ( $\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} 0$ )	12,7		10,5		16,4		13,9	

Tabela 4.10 b): Dados dos refinamentos magnéticos da difração de nêutrons para  $x = 0,70, 0,65$  e  $0,60$ .

Amostra	$\text{Co}_{0,70}\text{Ni}_{0,30}\text{Nb}_2\text{O}_6$		$\text{Co}_{0,65}\text{Ni}_{0,35}\text{Nb}_2\text{O}_6$		$\text{Co}_{0,60}\text{Ni}_{0,40}\text{Nb}_2\text{O}_6$	
<b>a</b> (Å)	14,101		14,092		14,048	
<b>b</b> (Å)	5,695		5,694		5,674	
<b>c</b> (Å)	5,032		5,032		5,015	
<b>V</b> (Å)	404,11(2)		403,82		399,83	
$R_{wp}$ (%)	8,7		10,3		2,1	
$R_B$ (%)	9,9		11,5		5,8	
$\mu$ ( $\mu_B$ )   $\Theta$ (°)	3,3	39,7 $\pm$ 5,4	3,4	40,1 $\pm$ 5,1	3,5	32,9 $\pm$ 3,4
<b>Fase</b> (%) ( $0 \frac{1}{2} 0$ )	27		19		9	
$R_B^{Mag}$ (%) ( $0 \frac{1}{2} 0$ )	24,4		44,9		25,2	
<b>Fase</b> (%) ( $\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} 0$ )	73		81		91	
$R_B^{Mag}$ (%) ( $\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} 0$ )	12,1		81		10,4	

O comportamento de dois vetores magnéticos nas fases ordenadas muda para os compostos  $x = 0,40$  até  $x = 0,10$  onde apenas, o vetor ( $\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} 0$ ) é indexado nos

refinamentos. A mudança nos picos magnéticos dos difratogramas é exemplificada com o refinamento mostrado na figura 4.29 para a amostra  $\text{Co}_{0,20}\text{Ni}_{0,80}\text{Nb}_2\text{O}_6$ .

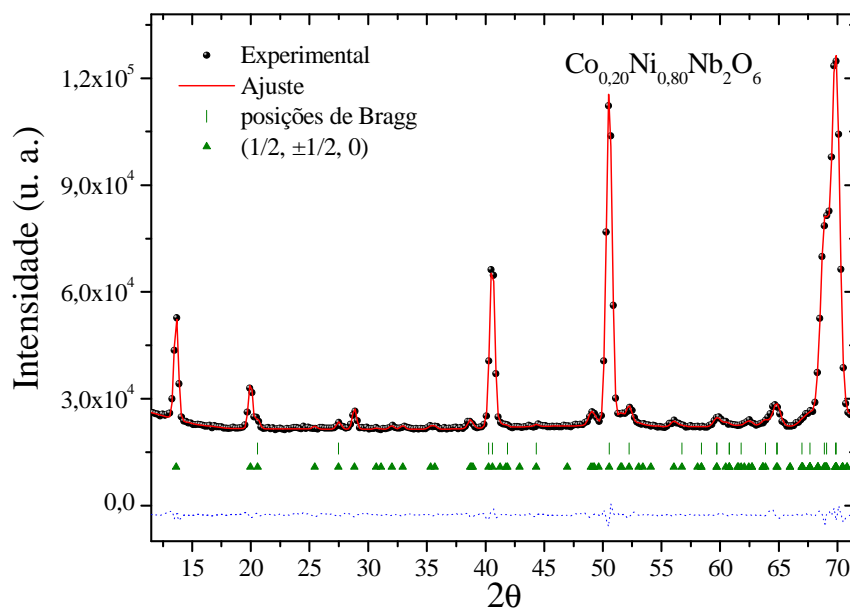


Figura 4.29: A difração de nêutrons de  $\text{Co}_{0,20}\text{Ni}_{0,80}\text{Nb}_2\text{O}_6$  a 1,8 K é indexado apenas pelo vetor  $(\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} 0)$ .

A tabela 4.11 abaixo é referente aos refinamentos da DN do grupo que contém apenas um vetor de propagação.

Tabela 4.11: Dados dos refinamentos magnéticos da difração de nêutrons  $x = 0,40, 0,20, 0,15$  e  $0,10$ .

Amostra	$\text{Co}_{0,40}\text{Ni}_{0,60}\text{Nb}_2\text{O}_6$		$\text{Co}_{0,20}\text{Ni}_{0,80}\text{Nb}_2\text{O}_6$		$\text{Co}_{0,15}\text{Ni}_{0,85}\text{Nb}_2\text{O}_6$		$\text{Co}_{0,10}\text{Ni}_{0,90}\text{Nb}_2\text{O}_6$	
<b>a</b> (Å)	14,009		13,983		14,016		14,007	
<b>b</b> (Å)	5,661		5,674		5,673		5,667	
<b>c</b> (Å)	5,020		5,018		5,032		5,030	
<b>V</b> (Å)	398,14		398,13		400,19		399,32	
$R_{wp}$ (%)	2,35		1,8		11,8		12,6	
$R_B$ (%)	6,37		3,1		18,6		15,8	
$\mu$ ( $\mu_B$ )   $\Theta$ (°)	3,4	$31,5 \pm 3,9$	3,3	$32,0 \pm 3,1$	3,1	$21,0 \pm 5,4$	4,2	$26,2 \pm 4,7$
Fase (%) ( $0 \frac{1}{2} 0$ )	-		-		-		-	
$R_B^{Mag}$ (%) ( $0 \frac{1}{2} 0$ )	-		-		-		-	
Fase (%) ( $\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} 0$ )	100		100		100		100	
$R_B^{Mag}$ (%) ( $\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} 0$ )	17,1		10,1		25,5		30,2	

O último grupo a ser apresentado para essa série corresponde a  $x = 0,05$  e  $x = 0$ , onde verificamos, para ambas as concentrações, o reaparecimento do vetor de propagação ( $0 \frac{1}{2} 0$ ), ou seja, ambas apresentam ( $0 \frac{1}{2} 0$ ) e ( $\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} 0$ ) como vetores de propagação.

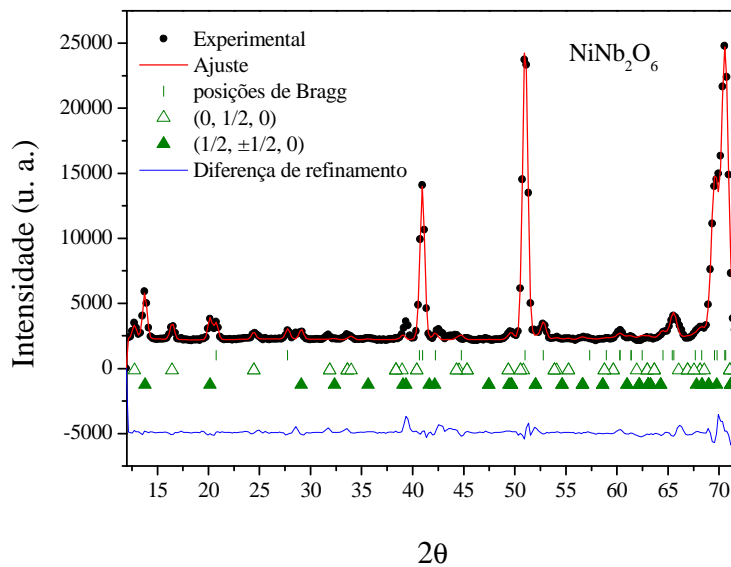


Figura 4.30: A Difração de Nêutrons de  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  a 1,8 K apresenta os 2 vetores de propagação de sua fase ordenada.

A análise dos refinamentos da difração de nêutrons para estas concentrações é resumida na tabela 4.12 a seguir.

Tabela 4.12: Parâmetros refinados da DN a 1,8K das amostras com  $x = 0,05$  e  $0$ .

<b>Amostra</b>	<b>Co<sub>0,05</sub>Ni<sub>0,95</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub></b>	<b>NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub></b>
<b><i>a</i> (Å)</b>	14,010	13,999
<b><i>b</i> (Å)</b>	5,677	5,670
<b><i>c</i> (Å)</b>	5,024	5,018
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	399,65	398,32
<b><i>R</i><sub>wp</sub> (%)</b>	17,1	5,8
<b><i>R</i><sub>B</sub> (%)</b>	19,8	2,8
<b><math>\mu</math> (<math>\mu_B</math>)</b>   <b><math>\Theta</math> (°)</b>	3,1	43,4 $\pm$ 3,7
<b>Fase (%)</b> <i>(0 1/2 0)</i>	24	18
<b><i>R</i><sub>B</sub><sup>Mag</sup> (%)</b> <i>(0 1/2 0)</i>	57,8	28,9
<b>Fase (%)</b> <i>(1/2 <math>\pm</math> 1/2 0)</i>	76	82
<b><i>R</i><sub>B</sub><sup>Mag</sup> (%)</b> <i>(1/2 <math>\pm</math> 1/2 0)</i>	35,3	23,5

As medidas de susceptibilidade deste grupo de amostras são mostradas nas figuras 4.31 e 4.32. As amostras foram medidas em equipamentos diferentes. A susceptibilidade medida no magnetômetro SQUID, é apresentada na figura 4.31 e o inverso da susceptibilidade, feito no magnetômetro de extração BS2, na figura 4.32. Na tabela 4.13 são mostrados os valores de  $\Theta_w$ ,  $C$ ,  $\mu_{eff}$  e  $T_N$  obtidos como descrito na subseção 4.1.

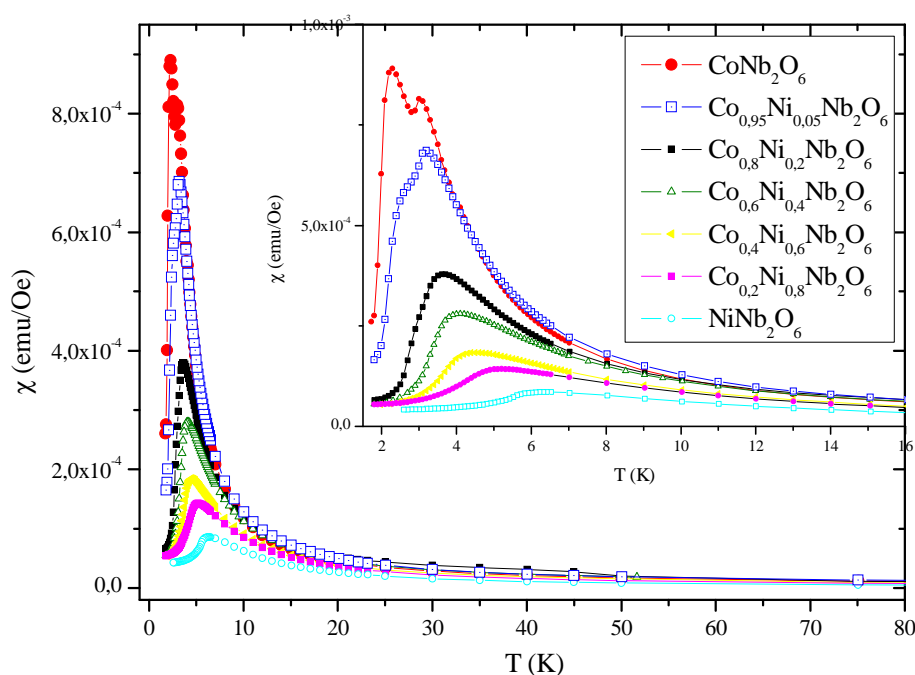


Figura 4.31: Susceptibilidade magnética em função da temperatura com campo aplicado  $\mu_0H = 0,05$  T. Em detalhe a anormalidade devido às duas temperaturas de transição vai desaparecendo com o aumento da quantidade Ni.

Como é conhecido da literatura [21, 22, 43], o composto  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$  tem 2 temperaturas de ordem,  $T_{N1} = 1,9$  K e  $T_{N2} = 2,9$  K, que foram também obtidas no presente trabalho. Mas a informação adicional aqui é o fato que, mesmo com formação da fase mista Co/Ni, ainda observamos duas temperaturas de transição como é mostrado na tabela a seguir para  $x \geq 0,75$ , e também como é mostrada na figura 4.31. A presença de duas temperaturas de transição nos indica a existência de 2 possíveis configurações de vetores de propagação em função da temperatura da amostra.

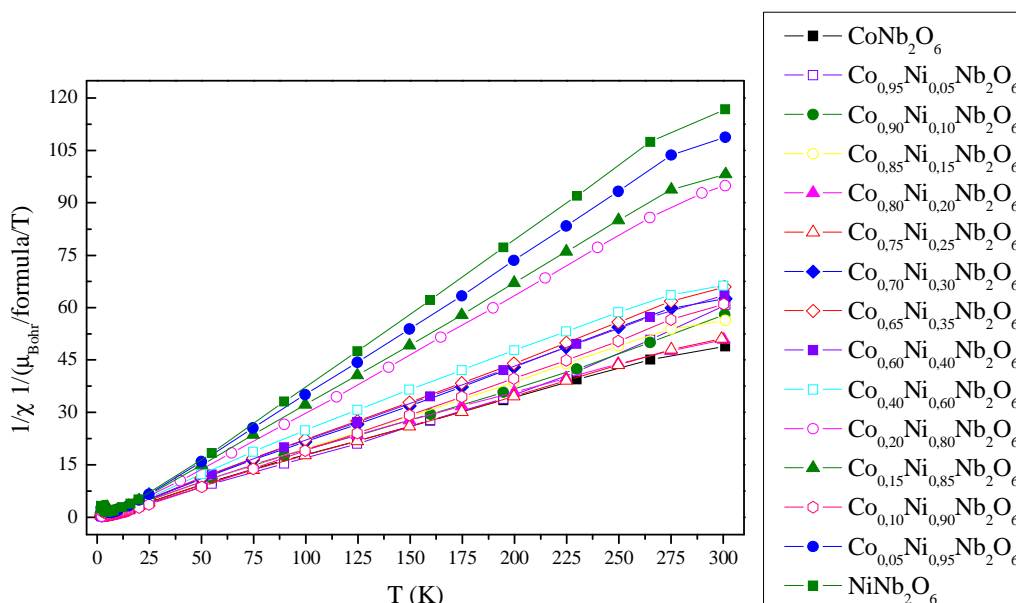


Figura 4.32: Curvas do inverso da susceptibilidade magnética para a série  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ , com o ajuste pela Lei de Curie-Weiss.

Tabela 4.13: Valores obtidos da Lei de Curie-Weiss para série  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$

$x$	$\Theta_W \pm 2,5$ (K)	$C$ (uem.k/mol/T)	$\mu_{eff}$ ( $\mu_B$ )	$T_N$ (K)
0	11,3	1,3	3,25( $\pm 0,9$ )	5,1
0,05	8,7	1,28	3,21( $\pm 0,8$ )	4,9
0,10	8,6	1,24	3,15( $\pm 1,2$ )	4,5
0,15	7,1	1,2	3,12( $\pm 1,5$ )	4,4
0,20	9,4	1,19	3,09( $\pm 1,2$ )	3,7
0,40	4,3	1,49	3,45( $\pm 0,9$ )	3,4
0,60	3,4	1,78	3,77( $\pm 1,5$ )	3,2
0,65	3,52	1,84	3,84( $\pm 1,1$ )	3,1
0,70	3,09	1,88	3,88( $\pm 1,2$ )	2,8
0,75	2,5	1,43	3,38( $\pm 1,7$ )	2,7   3,2
0,80	3,3	1,97	3,98( $\pm 1,2$ )	2,6   3,1
0,85	2,42	2,10	4,10( $\pm 1,6$ )	2,3   3,0
0,90	4,61	2,25	4,25( $\pm 1,3$ )	2,2   3,1
0,95	4,56	2,37	4,36( $\pm 1,1$ )	2,0   3,0
1	3,9	2,39	4,40( $\pm 1,3$ )	1,9   2,9

As temperaturas de Néel encontradas pela susceptibilidade (SQUID) foram confirmadas por medidas de calor específico (figura 4.33).



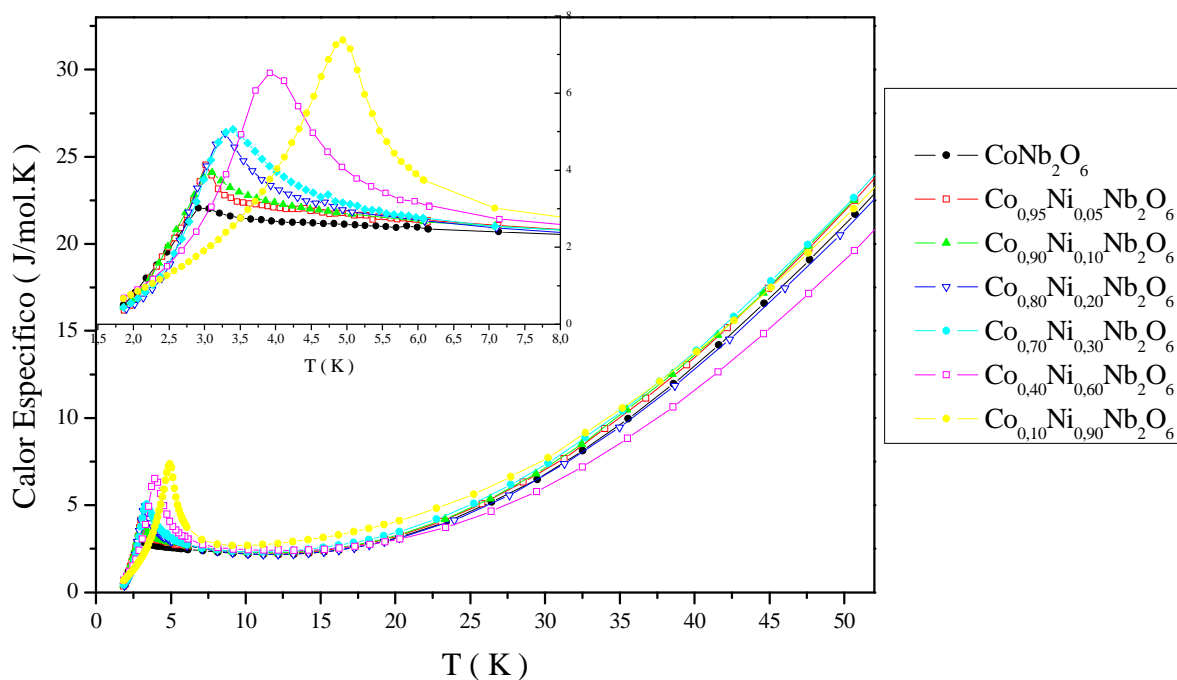


Figura 4.33: Medidas de calor específico.

Nas medidas de calor específico a temperatura de Néel encontrada é praticamente a mesma encontrada através das medidas de susceptibilidade magnética.

Medidas isotérmicas  $M(H)$  (figura 4.34) em diferentes temperaturas foram realizadas na amostra  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$ , afim de determinar o comportamento das amostras acima e abaixo da temperatura de ordem.

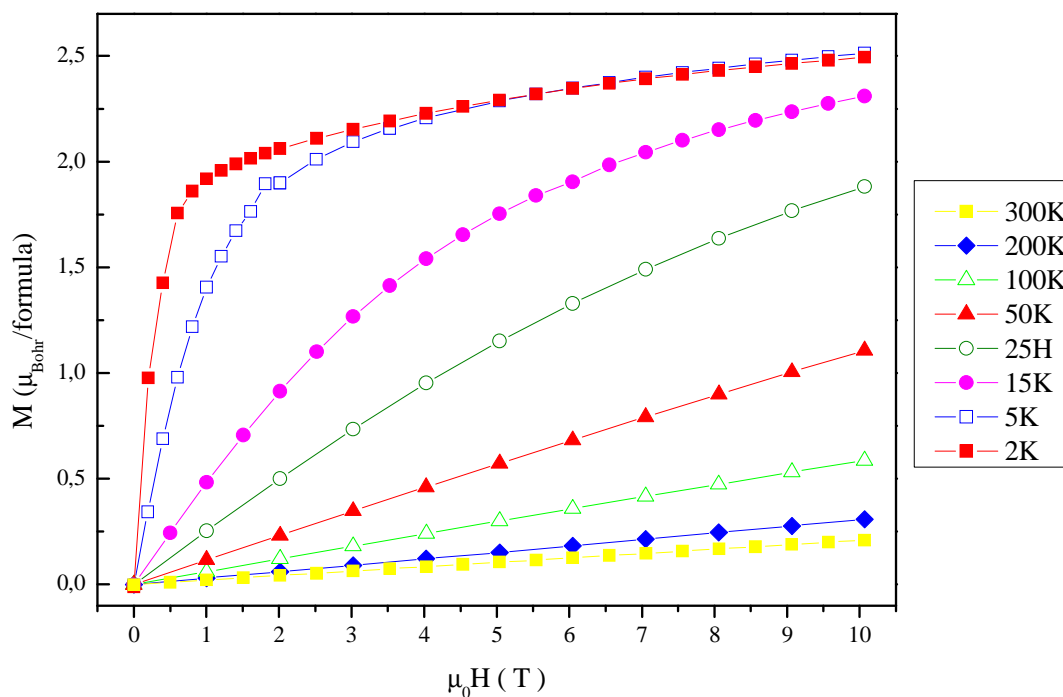


Figura 4.34: Magnetização para  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$  em função do campo aplicado para diferentes temperaturas.

A medida a 2,0 K, mesmo abaixo da temperatura de ordem, mas bem próxima dela, não satura com campo de 10 T aplicado, isso se deve ao fato da interação com o campo externo aplicado não superar as interações antiferromagnéticas e a anisotropia magnetocristalina da amostra. A partir de 50 K o gráfico da magnetização é uma reta. Podemos entender esse efeito analisando a figura 4.31. Aproximadamente a partir dessa temperatura a curva apresenta comportamento totalmente paramagnético, ou seja, sem influência das interações de curta e longa distância responsáveis pelo ordenamento magnético.

Na figura 4.35 são mostradas as isotermas em baixas temperaturas para  $x = 1, 0,60, 0,20$  e  $0,10$ .

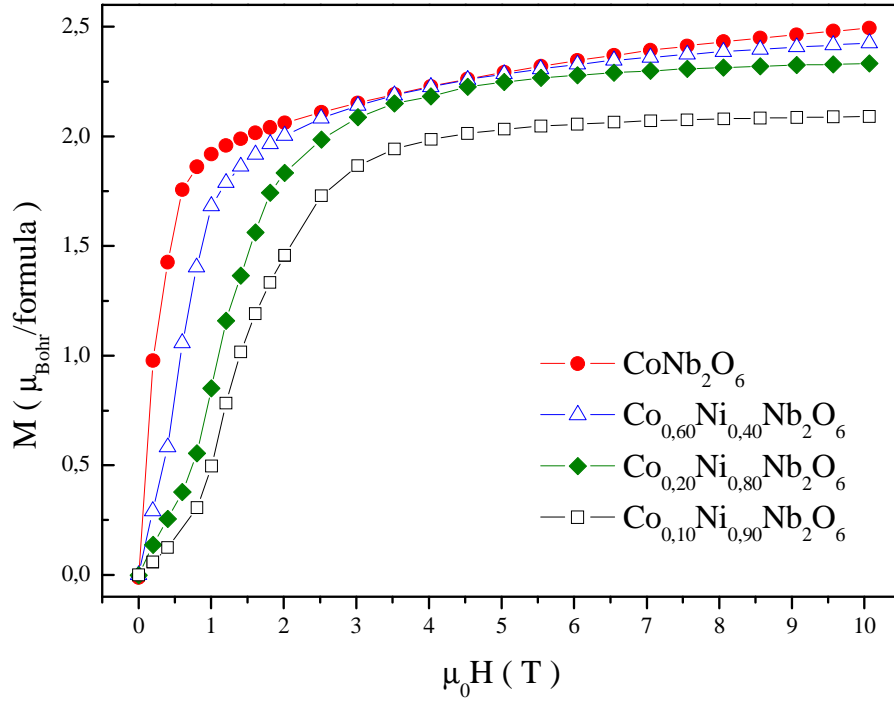


Figura 4.35: Magnetização em função do campo aplicado para diferentes concentrações em  $T = 2\text{K}$ .

As amostras mais ricas em cobalto não apresentam saturação até 10 T e a magnetização nesse ponto é de aproximadamente  $2,5 \mu_{\text{Bohr}}/\text{formula}$ . A medida que quantidade de níquel aumenta, a magnetização no campo máximo vai diminuindo e aparentemente chegando a uma saturação com valor próximo  $2 \mu_{\text{Bohr}}/\text{formula}$ , que é coerente com o valor encontrado por Heid *et al.* [25] para amostra pura de  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ .

Na tabela 4.14 e figura 4.36 são apresentados os valores de  $J_0$  e  $J_{\perp}$ , calculados conforme descrito na secção anterior. Podemos observar que os valores de  $\theta_w$ ,  $T_N$  e  $J_0$  decaem a medida que  $x$  aumenta, com um comportamento muito similar, enquanto  $J_{\perp}$ , com valores negativos muito pequenos e bastantes dispersos, tende a zero. Nesta série não é observada frustração.

Tabela 4.14: Valores de  $\theta_w$ ,  $T_N$ ,  $J_0$  e  $J_\perp$  para o sistema  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ .

$x$	$\Theta_w \pm 2,5$ (K)	$T_N$ (K)		$J_0$ (K)	$J_\perp$ (K)
0	11,3	5,1		6,3	-0,216
0,05	8,7	4,9		4,97	-0,277
0,1	8,6	4,5		4,55	-0,219
0,15	7,1	4,4		3,83	-0,254
0,2	9,4	3,7		4,18	-0,099
0,4	4,3	3,4		2,09	-0,2
0,6	3,4	3,2		1,55	-0,183
0,65	3,52	3,1		1,49	-0,163
0,7	3,09	2,8		1,28	-0,145
0,75	2,5	2,7	3,2	1,24	-0,194
0,8	3,3	2,6	3,1	1,3	-0,153
0,85	2,42	2,3	3,0	1,1	-0,167
0,9	4,61	2,2	3,1	1,42	-0,1
0,95	4,56	2,0	3,0	1,34	-0,098
1	3,9	1,9	2,9	1,18	-0,0104

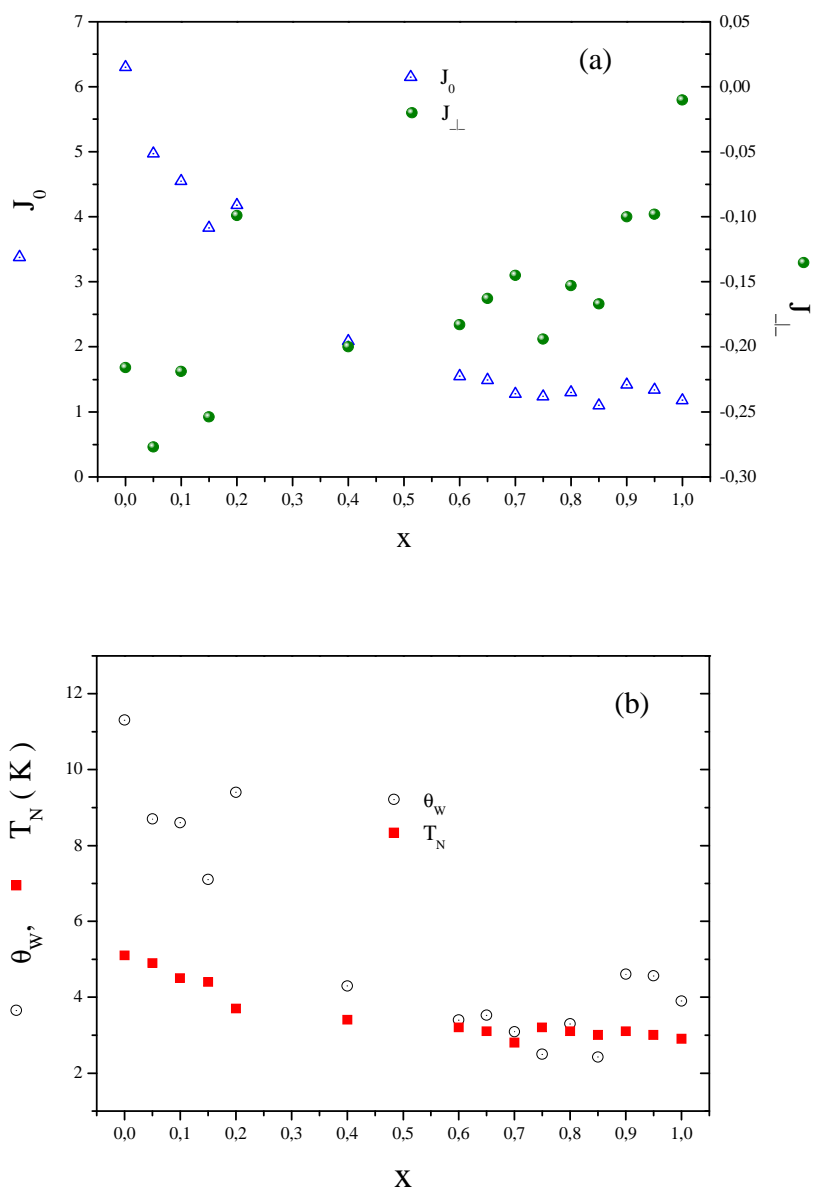


Figura 4.36: Valores de (a)  $J_0$  e  $J_{\perp}$ ; (b)  $\theta_w$  e  $T_N$ , para o sistema  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ . Note a escala à direita para  $J_{\perp}$ .

## 5 – Conclusion et Perspectives

Les résultats présentés dans ce mémoire apportent une contribution expérimentale à l'étude des phases  $AB_2O_6$ . Nous nous sommes concentrés sur les composés  $ANb_2O_6$  qui cristallisent dans une structure orthorhombique de groupe d'espace  $Pbcn$  également connus sous le nom de columbite. Nous avons cherché à étudier l'influence de la substitution sur le site A sur les propriétés structurales et magnétiques de ces matériaux tout en conservant la structure de ces matériaux. Pour cela nous avons exploré les systèmes  $Ni_xFe_{1-x}Nb_2O_6$ ,  $Fe_xCo_{1-x}Nb_2O_6$  et  $Co_xNi_{1-x}Nb_2O_6$ . Après optimisation des conditions de synthèse, nous avons mené une étude structurale approfondie et déterminé les propriétés magnétiques intrinsèques de ces phases tant à l'échelle macroscopique que microscopique.

Ce travail a soulevé des questions auxquelles nous n'avons pas, à ce jour, trouvé toutes les réponses. Nous décrivons ci-dessous les principaux résultats et conclusions et dresserons des perspectives pour de futures études.

L'étude structurale a démontré que la structure cristalline  $Pbcn$  est préservée pour les trois séries étudiées. Au-delà des analyses de diffraction des rayons X effectuées à température ambiante, les affinements de Rietveld des données de diffraction des neutrons l'ont aussi confirmé à 20 K comme à 2 K. Chacune des séries investiguées constitue donc une solution solide complète. La substitution sur le site A induit une importante évolution de la maille cristalline dont le volume suit une loi de Vegard dans chacune des séries. Il est cependant remarquable que l'expansion de la maille est anisotrope et apparaît principalement dans le plan  $a,b$  tandis que le paramètre  $c$  est pratiquement insensible au remplacement d'un cation A par un autre. Cela indique que c'est l'octaèdre  $NbO_6$  qui est le paramètre déterminant sur le paramètre  $c$  plutôt que celui  $AO_6$ .

Nos mesures magnétiques ont confirmé les températures d'ordre de la littérature pour les échantillons des extrémités :  $NiNb_2O_6$ , et  $FeNb_2O_6$   $CoNb_2O_6$  ainsi que les paramètres de la loi de Curie-Weiss. Cependant la substitution sur le site A a révélé des

comportements inattendus, chaque série étudiée étant caractérisée par un comportement magnétique qui lui est propre.

Dans la série  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ , les mesures de susceptibilité ne montrent aucun ordre magnétique mais on observe seulement une augmentation de la valeur de la susceptibilité pour des températures inférieures à 25 K montrant les effets des interactions à courte distance. Interactions qui ne sont pas assez fortes pour conduire à un ordre magnétique des composés de cette série. L'analyse des mesures de chaleur spécifique démontre cependant que ces matériaux présentent un comportement de type chaîne d'Ising isolée ce qui semble indiquer d'une part une forte interaction intra-chaîne et d'autre part une faible interaction inter-chaines. Nous attribuons cela en particulier aux frustrations des interactions antiferromagnétiques entre les chaînes 1D.

Pour la série  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  hormis les extrêmes,  $x = 0,80$  est l'unique échantillon qui montre un ordre magnétique pour les mesures dans le magnétomètre SQUID ( $T > 1,5\text{K}$ ). Pour d'autres concentrations des mesures ont été nécessaires dans le système de réfrigération à dilution de  $\text{He}^3/\text{He}^4$ . Celles-ci ont permis de démontrer l'existence à très basse température, d'une transition de mise en ordre magnétique dans ces matériaux. A partir des températures d'ordre et des caractéristiques paramagnétiques (loi de Curie-Weiss), il nous a été possible d'obtenir des valeurs estimées des constantes d'échange  $J_0$  et  $J_{\perp}$ , qui correspondent respectivement à l'interaction d'échange intra chaîne et aux interactions moyennes entre les chaînes. Les interactions au sein de la chaîne sont trouvées plus fortes que celles entre les chaînes et ceci d'environ un ordre de grandeur. Dans une analyse qualitative, il ressort que, entre  $x = 1$  et  $x = 0$ , les valeurs de  $T_N$  et des interactions d'échange des premiers et seconds voisins passent par un minimum. Nous pouvons dire que, même avec l'incertitude de ces valeurs, il y a une relation forte entre la faiblesse de ces valeurs d'interactions et le fait que le système est presque frustré, puisque sa mise en ordre arrive à une température d'ordre très faible. Signalons aussi que la diffraction neutronique montre que l'orientation des moments magnétiques dans la chaîne ferromagnétique suit un zigzag dicté par la distorsion de l'octaèdre entourant le cation magnétique.

Le système  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  est le seul qui présente un ordre magnétique pour tout le domaine des substitutions des atomes magnétiques et ceci à des températures

supérieures à 1,8 K. La raison pour laquelle ce groupe s'ordonne facilement, à des températures d'environ 3 K tandis que les autres ne présentent pas d'ordre, ou s'ordonne que dans des conditions extrêmes est une question à laquelle nous n'avons pas encore de réponse définitive. Les caractéristiques magnétiques de ces phases ont été déterminées dans l'état ordonné et dans l'état paramagnétique.

Nous avons réalisé une étude systématique de ces phases columbitiques par diffraction de neutrons à basse température et ceci pour chacune des séries. Dans ces mesures, aucun des composés  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ne montrent de pic caractéristique d'une structure magnétique ordonnée. Contre toute attente, alors que les deux composés extrêmes sont ordonnés, les compositions intermédiaires présentent plutôt une bosse de diffusion diffuse. Ce signal d'origine magnétique, très large, se situe dans la région où sont habituellement observés les pics magnétiques plus importants des phases  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  et  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$ . Ces observations ainsi que celles issues des mesures d'aimantation montrent l'établissement progressif d'un ordre à courte distance lorsque la température est abaissée. Cependant la force des interactions reste insuffisante pour conduire à une mise en ordre à longue distance du système comme dans d'autres séries.

L'étude neutronique menée à 1,8 K pour la série  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  montre un ordre magnétique pour  $x = 0,80$  avec des vecteurs de propagation  $(0 \frac{1}{2} 0)$  et  $(\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} 0)$ , c'est-à-dire similaire à celui des composés de références  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$  et  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  alors que les autres concentrations présentent presque le même comportement que la série  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  décrite précédemment. Des mesures de diffraction neutronique ont aussi été réalisées à 400 mK pour  $x = 0,60, 0,40$  et  $0,20$  et, en accord avec les mesures de susceptibilité, les figures de diffraction font apparaître des pics correspondant à des phases magnétiques. Nous avons montré qu'il n'y a pas de vecteur de propagation commensurable qui puisse expliquer les pics magnétiques observés. Cependant, le fait que les mesures de diffusion de neutrons aient été faites à des températures relativement proches de  $T_N$  peut avoir été déterminant. Nous pouvons conclure que à cette température, les vecteurs de propagation observés sont incommensurables. Des mesures effectuées à des températures encore inférieures pourraient peut-être conduire les échantillons à un état magnétique commensurable, comme cela a été observé pour l'échantillon  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$ .



Pour les composés  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  les mesures de diffraction neutroniques à 1,8 K attestent de l'existence d'un ordre magnétique observé confirmant ainsi les résultats de mesures de susceptibilité magnétique. L'échantillon  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$  a été mesuré à deux températures différentes: 2,5 K et 1,8 K. Nos résultats montrent un comportement légèrement différent de ceux rapportés dans la littérature pour ce composé, pour lequel seul le vecteur  $(0 \frac{1}{2} 0)$  a été rapporté pour les mesures inférieures à 1,9 K. Dans les mesures faites dans notre étude, deux vecteurs sont nécessaires pour identifier tous les pics magnétiques à 1,8 K :  $(0 \frac{1}{2} 0)$  et  $(\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} 0)$ . Par contre un comportement semblable est trouvé dans la littérature pour la mesure effectuée entre 1,9 et 2,9 K pour laquelle nous obtenons un vecteur de propagation :  $(0 0,4 0)$ . Aussi dans cette série, pour  $x = 0, 0,95, 0,90, 0,85, 0,80, 0,75, 0,70, 0,65$  et  $0,60$ , nous avons trouvé les vecteurs  $(0 \frac{1}{2} 0)$  et  $(\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} 0)$ , et la phase correspondant au premier vecteur est réduite au bénéfice de la quantité de phase caractérisée par le second vecteur. Pour  $x = 0,40, 0,20, 0,15$  et  $0,10$ , il y a seulement le vecteur  $(\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} 0)$ . Cependant  $\text{Co}_{0,05}\text{Ni}_{0,95}\text{Nb}_2\text{O}_6$  présente déjà le même comportement que l'échantillon  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ , c'est à dire, encore une fois la coexistence des deux vecteurs de propagation.

Pour résumer, nous avons montré que les composés sélectionnés sont des phases modèles caractérisées par un magnétisme quasi-1D constitué de chaînes ferromagnétiques en zigzag. L'étude des systèmes précédents nous a permis de démontrer la force des interactions intra chaînes et l'existence de frustration des interactions inter chaînes. Dans les structures ordonnées, les moments magnétiques sont alignés en direction d'oxygènes voisins formant des chaînes en zigzag le long de l'axe  $c$ . Si les trois composés  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  et  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  présentent à basse température des structures magnétiques similaires, basées sur la coexistence de deux vecteurs de propagations, les systèmes substitués se sont avérés avoir des comportements nettement différents d'une série à l'autre et parfois inattendus.

A l'issue de cette étude expérimentale, il y a encore des questions, des idées et des perspectives qui méritent d'être étudiés, parmi lesquelles, sans être exhaustif, citons:

- Les mesures de diffraction de neutrons à ultra basse température qui pourraient aider à identifier le vecteur de propagation des échantillons  $x = 0,60, 0,40$  et  $0,20$  dans la série  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ .

- Les échantillons avec  $x = 0, 95, 0,90, 0,85, 0,80$  et  $0,75$  dans la série  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ont-ils le même comportement magnétique de l'échantillon  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$  pour mesures des températures intermédiaires entre  $2,9$  et  $1,9$  K ?

- La possibilité de fabriquer des échantillons monocristallins mixtes Co/Ni ou Fe/Co pourrait nous permettre d'étendre les études à la diffraction de neutrons élastique et inélastique sur monocristaux. Mais plus généralement disposer de monocristaux permettrait d'accéder plus facilement aux paramètres d'interactions d'échange en ajustant les courbes expérimentales en particulier magnétiques.

- Il serait intéressant d'envisager des mesures détaillées de chaleur spécifique et de diffusion de neutrons sous champ magnétique afin de provoquer une transition antiferro-ferromagnétique.

- Le modèle d'interaction utilisé pour estimer les interactions entre les atomes magnétiques est-il suffisant ? Des développements théoriques seraient probablement utiles. Mais les nombreux et récents travaux théoriques parus sur le seul composé  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$  montrent que ces matériaux connus depuis plusieurs décennies méritent encore toute l'attention de la communauté scientifique pour accéder à une meilleure compréhension de leur comportement complexe.

## 5 – Conclusões e Perspectivas

Os resultados apresentados nesta tese trazem uma contribuição experimental ao estudo da fase  $AB_2O_6$ . Nós nos concentramos nos compostos  $ANb_2O_6$  que cristalizam com uma estrutura ortorrômbica do grupo espacial  $Pbcn$ , também conhecidos como columbitas. Nós estudamos a influência da substituição no sítio A nas propriedades estruturais e magnéticas conservando a estrutura cristalina destes materiais. Para isto, exploramos os sistemas  $Ni_xFe_{1-x}Nb_2O_6$ ,  $Fe_xCo_{1-x}Nb_2O_6$  e  $Co_xNi_{1-x}Nb_2O_6$ . Após otimização das condições de síntese, realizamos um estudo estrutural aprofundado e determinamos as propriedades magnéticas intrínsecas destas fases tanto na escala macroscópica quanto microscópica.

Este trabalho levantou algumas questões para as quais ainda não encontramos as respostas. Descrevemos a seguir os principais resultados e conclusões e perspectivas para estudos futuros.

O estudo estrutural demonstrou que a estrutura cristalina  $Pbcn$  é preservada para as três séries estudadas. Além das análises de difração de raios-X em temperatura ambiente, os refinamentos de Rietveld dos dados de difração de nêutrons também confirmaram esta estrutura a  $T = 20$  K e a  $T = 2$  K. Cada uma das séries investigadas constitui assim uma solução sólida completa. A substituição no sítio A leva a uma importante evolução da rede cristalina onde o volume segue uma lei de Vegard em cada uma das séries. É notável que a expansão da rede é anisotrópica e aparece principalmente no plano  $ab$ , enquanto o parâmetro  $c$  é praticamente insensível à substituição de um cátion A por outro. Isto indica que o octaedro  $NbO_6$  é mais determinante sobre o parâmetro  $c$  que o  $AO_6$ .

Nossas medidas magnéticas confirmaram as temperaturas de ordem propostas na literatura para as amostras das extremidades das séries:  $NiNb_2O_6$ ,  $FeNb_2O_6$  e  $CoNb_2O_6$  bem como os parâmetros da lei de Curie-Weiss. No entanto, a substituição no sítio A apresentou comportamentos inesperados. Cada série estudada é caracterizada por um comportamento magnético próprio.

Na série  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ , as medidas de susceptibilidade magnética não mostram nenhuma ordem observamos apenas um aumento no valor da susceptibilidade magnética para temperaturas abaixo de 25 K, mostrando os efeitos das interações de curto alcance. Interações que não são suficientemente fortes para levarem os compostos desta série a uma ordem magnética. A análise das medidas de calor específico, no entanto, mostra que esses materiais apresentam um comportamento do tipo cadeias de Ising isoladas, sugerindo uma interação forte intra cadeia e interação fraca inter cadeias. Nós atribuímos isto a uma frustração das interações antiferromagnéticas entre as cadeias 1D.

Para a série,  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ , além das extremidades a amostra com,  $x = 0,80$  é a única que apresenta ordem magnética segundo medidas no magnetômetro SQUID ( $T > 1,5$  K). Para as demais concentrações foram necessárias medidas com sistema de refrigeração a diluição  $\text{He}^3/\text{He}^4$ . Estas medidas permitiram observar a existência, em temperatura muito baixas, de uma transição para um ordenamento magnético nestes materiais. A partir das temperaturas de ordem e das características paramagnéticas (lei de Curie-Weiss) foi possível obter valores estimativos das constantes de troca  $J_0$  e  $J_L$ , que correspondem respectivamente à interação de troca inter cadeia e à interação média entre as cadeias. Em uma análise qualitativa pudemos ver que, entre  $x = 1$  e  $x = 0$ , os valores  $T_N$  e das interações de trocas dos primeiros e segundo vizinhos passam por um mínimo. Podemos dizer então que, mesmo com a incerteza nesses valores, há uma forte relação entre os fracos valores dessas constantes e o fato do sistema ser quase frustrado, pois o ordenamento somente ocorre em temperaturas muito baixas. Notamos também que a difração de nêutrons mostra que a orientação dos momentos magnéticos nas cadeias ferromagnéticas segue um *zig-zag*, ditado pela distorção do octaedro ao redor do cátion magnético.

O sistema  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  é o único que apresenta ordenamento em todo o domínio de substituições entre os átomos magnéticos em temperaturas superiores a 1,8 K. O motivo desse grupo se ordenar facilmente, em temperaturas da ordem de 3 K, e os outros não ordenarem, ou ordenarem apenas em condições extremas, é uma das questões para as quais ainda não temos resposta definitiva. As características magnéticas destas fases foram determinadas no estado ordenado e no estado paramagnético.

Foi realizado um estudo sistemático das fases columbita por difração de nêutrons a baixa temperatura para cada uma destas séries. Nestas medidas, nenhum dos compostos  $Ni_xFe_{1-x}Nb_2O_6$  apresenta os picos característicos de uma estrutura magnética ordenada. Contra todas as probabilidades, enquanto os dois compostos extremos estão ordenados, as composições intermédias apresentam um pico alargado difuso. Este sinal de origem magnética, muito amplo, está localizado na região onde habitualmente os picos magnéticos mais importantes são observados nas fases  $NiNb_2O_6$  e  $FeNb_2O_6$ . Estas observações bem como os resultados de medidas de magnetização, mostram o estabelecimento progressivo de uma ordem de curto alcance quando baixamos a temperatura. No entanto, a força destas interações é insuficiente para conduzir a uma ordem de longo alcance do sistema, como em outras séries.

Os resultados de DN a 1,8 K para a serie  $Fe_xCo_{1-x}Nb_2O_6$  mostram ordenamento magnético para  $x=0,80$  com vetores de propagação  $(0 \frac{1}{2} 0)$  e  $(\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} 0)$ , similar à dos compostos de referência  $CoNb_2O_6$  e  $FeNb_2O_6$  enquanto as outras concentrações apresentaram praticamente o mesmo comportamento da série  $Ni_xFe_{1-x}Nb_2O_6$  descrita anteriormente. Medidas de DN foram também realizadas em  $T = 0,4$  K para  $x = 0,60, 0,40$  e  $0,20$  e, em concordância com as medidas de susceptibilidade, os difratogramas apresentaram picos referentes às fases magnéticas. Não foi possível determinar vetores de propagação comensuráveis que pudessem identificar os picos da fase magnética encontrada. O fato das medidas de DN terem sido feitas em temperaturas relativamente próximas de  $T_N$  pode ter dificultado essa identificação. O que podemos afirmar é que os vetores de propagação nessa temperatura são incomensuráveis, uma vez que vetores de valores inteiros ou semi-inteiros não refinam o difratograma. Medidas a temperatura inferior poderiam trazer as amostras para um estado magnético comensurável, assim como é observado para a amostra  $CoNb_2O_6$ .

Para os compostos  $Co_xNi_{1-x}Nb_2O_6$  medidas de difração de nêutrons a 1,8 K mostram a existência de uma ordem magnética confirmando assim os resultados de medidas de susceptibilidade magnética. A amostra  $CoNb_2O_6$  foi medida em duas temperaturas diferentes: 2,5 K e 1,8 K. Nossos resultados mostram um comportamento um pouco diferente daqueles reportados pela literatura sobre este composto, onde apenas o vetor  $(0 \frac{1}{2} 0)$  foi reportado para medidas abaixo de 1,9 K. Nas medidas feitas em nosso estudo, 2 vetores são necessários para indentificar todos os picos magnéticos a

1,8 K:  $(0 \frac{1}{2} 0)$  e  $(\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} 0)$ . Por outro lado, um comportamento similar ao da literatura é encontrado para a medida entre 1,9 e 2,9 K para o qual obtivemos um vetor de propagação  $(0 0,4 0)$ . Ainda nesta série, para  $x = 0, 0,95, 0,90, 0,85, 0,80, 0,75, 0,70, 0,65$  e  $0,60$ , foram encontrados os vetores  $(0 \frac{1}{2} 0)$  e  $(\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} 0)$ , sendo que a fase correspondente ao primeiro vetor é reduzida em benefício da quantidade da fase caracterizada pelo segundo vetor. Para  $x = 0,40, 0,20, 0,15$  e  $0,10$  temos apenas o vetor  $(\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} 0)$ . No entanto,  $\text{Co}_{0,05}\text{Ni}_{0,95}\text{Nb}_2\text{O}_6$  já apresenta o mesmo comportamento da amostras  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ , ou seja, novamente os 2 vetores de propagação.

Resumindo, nós mostramos que os compostos selecionados são modelos de fases caracterizadas por um magnetismo quasi-1D constituído de cadeias magnéticas ferromagnéticas em zig-zag. O estudo dos sistemas anteriores nos permitiu demonstrar a força das interações intra-cadeia e a existência de frustração das interações entre cadeias. Nas estruturas ordenadas, os momentos magnéticos estão alinhados em direções dos oxigênios vizinhos formando cadeias em zig-zag ao longo do eixo c. Se os três compostos  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  e  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  apresentam a baixa temperatura estruturas magnéticas semelhantes, com base na coexistência de dois vetores de propagação, os sistemas com substituição tem comportamentos significativamente diferentes de uma série para outra e por vezes inesperadas .

No final deste estudo experimental, ainda restam perguntas, ideias e perspectivas que devem ser estudadas, entre as quais, sem ser exaustivo, podemos citar:

- As medidas de difração de nêutrons a temperaturas mais baixas poderiam ajudar na identificação do vetor de propagação das amostras  $x = 0,60, 0,40$  e  $0,20$  da série  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ .

- As amostras com  $x = 0,95, 0,90, 0,85, 0,80$  e  $0,75$  da série  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  teriam o mesmo comportamento magnético da amostra  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$  para as medidas de DN entre 2,9 e 1,9?

- A possibilidade de fabricar de amostras monocristalinas mistas Co/Ni ou Fe/Co poderiam nos permitir realizar estudos por difração de nêutron elástica e inelástica nesses monocristais. Geralmente, monocristais permitem acessar mais facilmente aos

parâmetros de interações de troca pelo ajuste das curvas experimentais particularmente magnéticas.

- Medidas complementares e mais detalhadas de calor específico e de difusão nêutrons com campo magnético aplicado a fim de provocar uma transição antiferroferromagnética. O modelo de interação utilizado para considerar as interações entre os átomos magnéticos é suficiente? Desenvolvimentos teóricos seriam provavelmente úteis. Mas os numerosos trabalhos teóricos publicados recentemente sobre o composto  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$  mostram que estes materiais, conhecidos desde várias décadas, merecem ainda toda a atenção da comunidade científica para se obter uma melhor compreensão do seu comportamento complexo.

## References / Referências

- [1] – Kinast, E. J. “Competições magnéticas no sistema  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ ” Porto Alegre: UFRGS, 2003. *Tese (Doutorado em Física)*, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [2] – Dagotto E., Hotta T., Moreo A. “Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation” *Physics Reports*, Amsterdam, v. **344**, n: 1, p 1-153 (2000).
- [3] – De Oliveira Neto S. R. “Propriedades estruturais e magnéticas de compostos tetragonais do tipo  $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ , onde A e B são metais de transição 3d” Porto Alegre: UFRGS, 2008. *Tese (Doutorado em Física)*, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [4] – Kremer R. K., Greedan J. E. “Magnetic Ordering in  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  and  $\text{NiTa}_2\text{O}_6$ ” *Journal of Solid State Chemistry*, Duluth, v. **73**, pag. 579-582, (1988).
- [5] – Reimers, J. N., Greedan, J. E., Stager C. V., Kremer, R. “Crystal Structure and Magnetic in  $\text{CoSb}_2\text{O}_6$  and  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$ ” *Journal of Solid State Chemistry*, Duluth, v. 83, p. 20-30, (1989).
- [6] – Kinast E. J., Antonietti V., Schmitt D., Isnard O., da Cunha J. B., Gusmão M. A., Dos Santos C. A. “Bicriticality in  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ ” *Physical Review Letters*, v. 91, (2003).
- [7] – Oliveira Neto S. R., Kinast E. J., Gusmão M. A., Santos C. A. dos, Isnard O., Cunha J. B. M. da. “X-ray diffraction and magnetic susceptibility measurements for  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ ” *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. **19**, pag. 356210 (2007).
- [8] – Oliveira Neto S. R., Kinast E. J., Gusmão M. A., Santos C. A. dos, Isnard O., Cunha J. B. M. da. “Multi-magnetic phases in  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ta}_2\text{O}_6$ ” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. **320**, pag. 125-127, (2008).
- [9] – Santos E. G. , Oliveira Neto S. R., Kinast E. J., da Cunha J. B. M., Isnard O., Gusmão M. A. “Magnetic phases of the quasi-two-dimensional compounds Fe Co Ta O”. *Journal of Physics. Condensed Matter*, v. **22**, pag. 496004, (2010).
- [10] – Reimers, J. N., Greedan, J. E., Subramanian, M. A. “Crystal structure and magnetism in  $\text{MnSb}_2\text{O}_6$ ” *Journal of Solid State Chemistry*, Duluth, v. **79**, pag. 263-276, (1989).
- [11] – Ehrenberg, H., Wltschek, G., Rodriguez-Carvajal, J., Vogt, T. “Magnetic Structure of trirutiles  $\text{NiTa}_2\text{O}_6$  and  $\text{NiSb}_2\text{O}_6$ ” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Evanston, v. **184**, pag. 111-115, (1998).



- [12] – Pullar R. C. “The Synthesis, Properties, and Applications of Columbite Niobates ( $M^{2+}Nb_2O_6$ ): A Critical Review”, *J. Am. Ceram. Soc.* **v. 92** pag. 563-577 (2009).
- [13] – Lee H.-J., Kim I.-T., and Hong K.-S. “Dielectric Properties of  $AB_2O_6$  Compounds at Microwave Frequencies (A5Ca, Mg, Mn, Co, Ni, Zn and B5Nb, Ta)” *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 2*, 36 [10A] L318–20 (1997).
- [14] – Maeda M., Yamamura T., and Ikeda T. “Dielectric Characteristics of Several Complex Oxide Ceramics at Microwave Frequencies”, *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1*, pag. 26-2 [Supl.] 76–9 (1987).
- [15] – Khamman O., Yimnirun R., and Ananta S. “Effect of Calcination Conditions on Phase Formation and Particle Size of Nickel Niobate Powders Synthesized by Solid-State Reaction”, *Mater. Lett.*, **v. 61**, pag. 639–43 (2007).
- [16] – Belous A. G., Ovchar O. V., Kramarenko A. V., Mishchuk D. O., Jancar B., Bezjak J., and Suvorov D. “Effect of Nonstoichiometry on the Structure and Microwave Dielectric Properties of Cobalt Metaniobate” *Inorg. Mater.*, **v. 42**, pag. 1369– 73 (2006).
- [17] – Yu Y., Feng C., Li C., Yang Y., Yao W., and Yan H. “Formation of Columbite-type Precursors in the Mixture of  $MgO-Fe_2O_3-Nb_2O_5$  and the Effects on Fabrication of Perovskites” *Mater. Lett.*, **v. 51**, pag. 490–9 (2001).
- [18] – Tokizaki E., Sugitani Y., and Nagashima K. “Phase Diagram and Valence state of Iron in  $FeNb_2O_6$  Synthesized Under Controlled Redox Atmosphere” *Mater. Res. Bull.*, **v. 21** pag. 231–6 (1986).
- [19] – Guochang L., Peraldo Bicelli L., and Razzini G. “Photoelectrochemical Characterization of  $NiNb_2O_6$ ” *Solar Energy Mater.*, **v. 21**, pag. 335–46 (1991).
- [20] – Yea J., Zou Z., and Matsushita A., “A Novel Series of Water Splitting Photocatalysts  $NiM_2O_6$  ( $M^{5+} = Nb; Ta$ ) Active Under Visible Light” *Int. J. Hydrogen Energy*, **v. 28**, pag. 651–5 (2003).
- [21] – Kobayashi S., Mitsuda S., Ishikawa M., Miyatani K., and Kohn K., “Three-dimensional magnetic ordering in the quasi-one-dimensional Ising magnet  $CoNb_2O_6$  with partially released geometrical frustration”, *Phys.Rev. B*, **v. 60**, pag. 176-178 (1999).
- [22] – Kobayashi S., Mitsuda S., Prokes K., “Low-temperature magnetic phase transitions of the geometrically frustrated isosceles triangular Ising antiferromagnet  $CoNb_2O_6$ ”, *Phys. Rev. B*, **v. 63**, pag. 24415 (2000).
- [23] – Lee S., Kaul R. K., Balents L., “Interplay of Quantum Criticality and Geometric Frustration in Columbite”, *Nature Physics*, **v. 6**, pag. 702-706, (2010).

- [24] – Coldea, R., Tennant, D. A., Wheeler, E. M., Wawrzynska, E., Prabhakaran, D., Telling, M., Habicht, K., Smeibidl, P., Kiefer, K., “Quantum criticality in an Ising chain: experimental evidence for emergent E8 symmetry.”, *Science*, **v. 327**, pag. 177-180 (2010).
- [25] – Heid C., Weitzel H., Bourdarot F., Calemczuk R., Vogt T., Fuess H. “Magnetism in FeNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> and NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>” *J. Phys. Condens. Matter* pag. 10609-10625, (1996).
- [26] – Dos Santos, C. A., Zawislak, L I., Antonietti, V., Kinast, E. J., Da Cunha, J. B. M. “Iron oxidation and order-disorder in the (Fe<sup>2+</sup>, Mn) (Ta,Nb)<sub>2</sub>O<sub>6</sub> → (Fe<sup>2+</sup>, Mn)(Ta,Nb)<sub>2</sub>O<sub>8</sub> transition” *Journal of physics: Condensed Matter*, Bristol, **v. 11**, pag. 7021-7033, (1999).
- [27] – Cerný P., Ercit T. S. “Some recent advances in the mineralogy and geochemistry of Nb and Ta in rare-element granite pegmatite” *Bulletin Minéralogique, Paris*, **v. 108**, n. 3/4, p. 499-532, (1985).
- [28] – Moreau J., Tramasure G. “Contribution a l’étude des séries columbite-tantalite ET tapiolite-mossite” *Annales de La Société Géologique de Belgique, Liege*, **v. 88**, pag. 301-391, (1965).
- [29] – Ising E. *Z. Physik*, **v. 31**, pag. 253, (1925).
- [30] – Weiss P. *J. Phys. Radium*, Paris 6, pag. 667, (1907).
- [31] – Peierls R. E. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **v. 32**, pag. 471, (1936).
- [32] – Heisenberg W. *Z. Physik bf*, **v. 31**, pag. 619, (1928).
- [33] – Hubbard J. “Electron Correlations in Narrow Energy Bands” *Proc Roy. Soc. A*, **v. 276**, pag. 238-257, (1963).
- [34] – Mattis D. C. “The theory of Magnetism I” Berlin: Springer-Verlag, (1988).
- [35] – Oliveira Neto S. R., Souza A. M. C., Macêdo C. A. “Magnetic behavior PF the KFeS<sub>2</sub>” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **v. 272**, p. 521-522, (2004).
- [36] – Jongh L. J., Miedema A. R. “Experiments on simple magnetic model systems”, *Advances in Physics*, **v. 23:1**, 1-260 (1974).
- [37] – Sachdev S. “Quantum Phase Transition”, Cambridge University Press, (1999).
- [38] – Wannier G. H., “Antiferromagnetism. The Triangular Ising Net”, *Phys. Rev.* **v. 79**, pag. 357, (1950).
- [39] – Sachdev S., Keimer B., “Quantum Criticality”, *Physics Today* **v. 64** pag. 29-35 (2011)

- [40] – Saes M., Raju N. P., Greedan J. E. “Structure and Magnetism in CrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: A Trirutile Oxide Based on Cr<sup>2+</sup>” *Journal of Solid State Chemistry*, v. **140**, pag. 7-13, (1998).
- [41] – Nakua A., Yun H., Reimers J. N., Greedan J. E., Stager C. V. “Crystal Structure, Short Range and long Range Magnetic Ordering in CuSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>” *Journal of Solid State Chemistry*, v. **91**, pag. 105-112, (1991).
- [42] – Eicher S. M., Greedan J. E., Lushington K. J. “The Magnetic Properties of FeTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Magnetic Structure and Low-Dimesion Beahavior” *Journal of Solid State Chemistry, Duluth*, v. **62**, n. 2, pag. 220-230, (1986).
- [43] – Heid C., Weitzel H., Burlet P., Bonnet M., Gonschorek W., Vogt T., Norwig J., Fuess H. “Magnetic phase diagram of CoNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: a nêutron diffraction study” *J. Magn. Magn. Mater. Ed.* 151, pag. 123, (1995).
- [44] – Ramos E., Fernandez L., Jerez A., Pico C., Rodriguez-Carvajal R., Saez-Puche R., Viega M. L. “One-dimensional antiferromagnetic ordering for a novel nickel-antimony oxides” *Mater. Res. Bull.*, v. **27**, pag. 1041, (1992).
- [45] – Hanawa T., Ishikawa M. e Miyatani K. “Disappearance of Ferromagnetism at Low Temperature CoNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>” *J. Phys. Soc. Jpn.*, v. **61** pag. 4287-4289 (1992).
- [46] – Fisher, M. E. “Relation between the specific heat and susceptibility of an antiferromanet” *Philos. Mag.*, London, v. **7**, n.82, p. 1731-1743, Oct. 1962.
- [47] – Weitzel, H., *Z. Kristallograf.*, Ed. 144, pag. 238, (1976).
- [48] – Scharf W., Weitzel H., Yaeger I., Maartense I., Wanklyn B. M., “Magnetic structures of CoNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>” *J. Magn. Magn. Mater. Ed.* 13, pag. 121, (1979).
- [49] – Maartense I., Yaeger I., Wanklyn B. M., “Field-induced magnetic transition of CoNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> in the ordered state” *Solid State. Commun. Ed* 21, pag. 93, (1977).
- [50] – Rodriguez-Carvajal J. FullProf Manual. Disponível em: <<http://www.ill.eu/sites/fullprof/php/tutorials.html>> Acesso em: 1 maio 2011
- [51] – Weitzel, H., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, Ed. 380, pag.119, (1971).
- [52] – Weitzel H. *Acta Crystallogr. A* 32, pag. 587, (1976).
- [53] – Greninger A. B. *Zeitschrift fur Kristallographie* v. **91**: pag. 424,(1935).
- [54] – Compton A., “A Quantum Theory of the Scattering of X-rays by Light Elements” *Phys. Rev. vol. 21* pag. 483 (1923).

- [55] – Friedrich W, Knipping P, von Laue M. “Interferenz-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen”. Sitzungsberichte der Mathematisch-Physikalischen Classe der Königlich-Bayerischen Akademie der Wissenschaften zu München (1912).
- [56] – Bragg W. L., “The Specular Reflexion of X-rays” *Nature*, **vol. 90** pag. 410 (1912).
- [57] – Bragg W. L., “The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal”. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **vol. 17** pag. 43 (1913).
- [58] – Bragg W. L., “Die Reflexion der Röntgenstrahlen” *Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik* **vol. 11**: pag. 350 (1914).
- [59] – Barlet A., Genna J. C., Lethuillier P., *Cryogenics*, **vol. 31** pag. 801-805 (1991).
- [60] – Andra, Willfried Nowak, Hannes Magnetism in Medicine: *A Handbook*, 2. Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007.
- [61] – Mahdi A; E., Panina L., Mapps D. “Some new horizons in magnetic sensing: high-Tc SQUIDS, GMR and GMI materials” *Sensors and Actuators A*, **v. 105**, p. 271-285, 2003.
- [62] – Clarke J., Branginski A. I. *The SQUID Handbook: Vol. II Applications of SQUID's and SQUID systems*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006.
- [63] – Clarke J., Branginski A. I. *The SQUID Handbook: Vol. I Fundamentals and Technology of SQUID's and SQUID systems*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004.
- [64] – Boll R., Overshott K. J. *Sensors: A Comprehensive Survey – Vol. 5: Magnetic Sensors*, Wiley-VCH, 1989.
- [65] – **Magnéto­métrie à très basse température** disponível em: <<http://neel.cnrs.fr/spip.php?rubrique248&lang=en>> acessado em 07/04/2011 as 11:19:50.
- [66] – Lashley J. C., Hundley M. F., Migliori A., Sarrao J. L., Pagliuso P. G., Darling T. W., Jaime M., Cooley J. C., Hults W. L., Morales L., Thoma D. J., Smith J. L., Boerio-Goates J., Woodfield B. F., Stewart G. R., Fisher R. A. e Phillips N. E. “Critical examination of heat capacity measurements made on a Quantum Design physical property measurement system” *Cryogenics*, **vol. 43** pag. 369-378 (2003)
- [67] – Wikipédia – Física Nuclear, disponível em: <<http://en.wikipedia.org/wiki/Neutron>>. Acessado 10/08/2010 as 14:35:10.
- [68] – Long G. J. Grandjean F. *Mössbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Magnetic Materials Science* . **v. 1** Ed. Penum Press (1993).

- [69] – Heinrich B., Bland J. A. C. *Ultrathin Magnetic Structures II* Ed. Springer-Verlag (1994).
- [70] – Young R.A. *The Rietveld Method* Oxford University Press UK (1995).
- [71] – Rodriguez-Carvajal J., *Abstract of the Satellite Mtg. Of the XV Congresso of the Int. Union of Crystallography*, Toulouse, pag. 127 (1990).
- [72] – Yaeger I., Morrish A. H., Wanklyn B. M., “Magnetization studies in transition-metal niobates. II.  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$ ” *Phys. Rev. B*, v. **15**, pag. 1465, (1977).
- [73] – Weitzel H., Klein S., “Magnetische struktur von columbiten  $\text{MnTa}_2\text{O}_6$  und  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$ ” *Solid State Communications*, v. **12**, pag. 113-116 (1973).
- [74] – Eibschutz, Ganiel and Shtrikman, “Crystal-field Studies of  $\text{Fe}^{2+}$  in  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  by Mossbauer effect”, *Phys. Rev.*, v. **156** pag. 259 (1967).
- [75] – Griffen D. T., “Distortion in the Teterahedral Oxyanions of Crystalline Substances, with Crystal Structure Refinements Slawsonite and Celsian”, *Tese de doutorado*, Instituto Politecnico da Univerisdade do estado da Virginia Blacksburg – VA (1975).
- [76] – Cossee P., Van Arkel A. E., “Magnetic properties of  $\text{Co}^{2+}$  ions in tetrahedral interstices of an oxide lattice” *J. Phys. Chem. Sol.*, v. **15**, pag. 1-66, (1960).
- [77] – Cossee P., “Magnetic properties of  $\text{Co}^{2+}$  ions in octahedral interstices of an oxide lattice” *Mol. Phys.* v. **3**, pag. 125-129, (1960).
- [78] – Gignoux D, Schlenker M 2002 *Magnetism I: Fundamentals* (E. du Trémolet de Lacheisserie, Kluwer Academic Press)
- [79] – Martin D. H., *Magnetism in solids* Ed. Ilife books Ltd (1967).
- [80] –Bertaut E. F. and Burlet P., “Ordre magnetique a courte distance dans les solutions solides  $\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{S}$ ”, *Solid State Commun.*, v. **5**, pag. 279-283 (1967).
- [81] –Greedan J. E., Reimers J. N., C. V. Stager, and S. L. Penny, “Neutron-diffraction study of magnetic ordering in the pyrochlore series  $R_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  ( $R=\text{Nd,Tb,Y}$ )” *Phys. Rev. B*, v. **43**, pag. 5682 - 5691 (1991).
- [82] – Kjall J. A., Pollmann F., and Moore J. E. “Bound states and  $E_8$  symmetry effects in perturbed quantum Ising chains” *Phys. Rev. B*, v. **83**, 020407, 2011.
- [83] – D. C. Mattis, *The Theory of Magnetism* (Harper & Row, New York, 1965).
- [84] – Sarvezuk P. W. C., Kinast E. J., Colin C. V., Gusmão M. A., da Cunha J. B. M., and Isnard O., “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*, v. **83**, (2011).

- [85] – Le Bail B. A., Duroy H. and Fourquet J. L., *Matter Res. Bull.* **v. 23** (1988), p. 447
- [86] – Sarveuk P.W.C., Kinast E.J., Colin C.V., Gusmão M.A., 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.*, **v. 109**, id. 07E160 (2011).

## Apêndice

### Participações em Eventos Científicos

➤ 55th MMM Conference. New investigation of the magnetic structure of  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$  columbite. 2010. (Atlanta - EUA).

➤ Rencontres Rossat-Mignod et 18èmes Journées. Étude des propriétés magnétiques de basse dimensionnalité des composés  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ . 2010. (Montélimar - França).

➤ European School on Magnetism 2009 Model in Magnetism. Structural and magnetic properties of the two dimensional  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  system. 2009. (Timisoara - Romenia).

➤ Apports des symétries en matière condensée. Structural properties of the trirutile  $\text{A}_x\text{A}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  system (A and A = Fe, Ni or Co). 2009. (Presqu'île de Giens - França).

➤ XXXI ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA. Propriedades estruturais do sistema tri-rutilo  $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{Sb}_2\text{O}_6$  (A e B = Fe, Ni e Co). 2008. (Águas de Lindóia - Brasil).

### Artigos Publicados

1 – Sarvezuk P.W.C., Kinast E.J., Colin C.V., Gusmão M.A., 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.*, v. **109**, id. 07E160 (2011). DOI:10.1063/1.3562516.

2 – Sarvezuk P. W. C., Kinast E. J., Colin C. V., Gusmão M. A., da Cunha J. B. M., and Isnard O., “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*, v. **83**, (2011). DOI: 10.1103/PhysRevB.83.174412.