

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA

# Competições Magnéticas no Sistema $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ \*

Éder Julio Kinast

Tese realizada sob orientação do Prof. Dr. Carlos Alberto dos Santos e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Porto Alegre  
Setembro – 2003

---

\* Trabalho financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

*À Myriam e Maria*

# Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Carlos Alberto dos Santos por sua orientação e incentivo ao longo deste curso de Doutorado.

Ao Dr. Denys Schmitt e ao Dr. Olivier Isnard pelo grande apoio e conhecimentos compartilhados durante a estadia em Grenoble.

Ao Prof. Dr. João Batista Marimon da Cunha e ao Volmir Antonietti pela grande ajuda nas discussões e nos procedimentos experimentais.

Ao Prof. Dr. Miguel Ângelo Gusmão por seu suporte e disponibilidade durante a execução deste trabalho.

Aos muitos amigos, professores e familiares pela atenção, amizade e incentivo.

À Myriam pela paciência e carinho durante todo tempo.

# Sumário

Lista de Figuras . . . . .	v
Lista de Tabelas . . . . .	vi
Lista de Abreviaturas e Siglas . . . . .	vii
Lista de Símbolos . . . . .	viii
Resumo . . . . .	xiii
Abstract . . . . .	xiv
<b>1. Introdução . . . . .</b>	<b>1</b>
<b>2. Revisão da Literatura . . . . .</b>	<b>6</b>
2.1 Família $AB_2O_6$ – Estrutura Trirutilo . . . . .	6
2.2 Propriedades Cristalográficas e Magnéticas do $FeTa_2O_6$ . . . . .	10
2.3 Propriedades Cristalográficas e Magnéticas do $CoTa_2O_6$ . . . . .	19
<b>3. Materiais e Métodos . . . . .</b>	<b>23</b>
3.1 Preparação das Amostras . . . . .	23
3.2 Fundamentos de Difração de Raios-X (DRX) . . . . .	23
3.2.1 Lei de Bragg . . . . .	24
3.2.2 Forma e Intensidade da Linha . . . . .	25
3.2.3 Difratorômetro Utilizado para DRX . . . . .	30
3.3 Fundamentos da Difração de Nêutrons (DN) . . . . .	30
3.3.1 Produção de Nêutrons . . . . .	31
3.3.2 Propriedades do Nêutron . . . . .	32
3.3.3 Informações contidas em um difratograma de DN . . . . .	33

---

3.3.4	Difratômetro utilizado para DN . . . . .	34
3.3.5	Comparações entre as técnicas de DRX e DN . . . . .	36
3.4	Método Rietveld (MR) . . . . .	38
3.4.1	Requerimentos Experimentais . . . . .	39
3.4.2	Forma e Intensidade da Linha . . . . .	40
3.4.3	Parâmetros do Refinamento . . . . .	41
3.4.4	Fatores de Qualidade de Ajuste . . . . .	42
3.4.5	Refinamento de Estruturas Magnéticas . . . . .	44
3.4.6	Ajuste de DRX e DN . . . . .	47
3.5	Medidas Magnéticas . . . . .	48
3.6	Método de Arrott . . . . .	49
3.7	Modelo de Heisenberg 2D . . . . .	51
3.8	Calor Específico . . . . .	54
<b>4.</b>	<b>Resultados e Discussão . . . . .</b>	<b>56</b>
4.1	Difração de Raios-X . . . . .	56
4.2	Difração de Nêutrons . . . . .	59
4.2.1	Configuração magnética das amostras com $x = 1$ , $x = 0,75$ e $x = 0,52$	63
4.2.2	Configuração magnética das amostras com $x = 0,36$ ; $x = 0,18$ e $x = 0,09$ . . . . .	64
4.2.3	Configuração magnética da amostra com $x = 0$ ( $\text{CoTa}_2\text{O}_6$ ) . . . . .	65
4.2.4	Configuração magnética da amostra com $x = 0,46$ ( $\text{Fe}_{0,46}\text{Co}_{0,54}\text{Ta}_2\text{O}_6$ )	68
4.3	Calor Específico . . . . .	70
4.4	Susceptibilidade Magnética e Magnetização . . . . .	74
4.5	Bicriticalidade e Separação de Fases Magnéticas . . . . .	80
4.6	Divergências com a Literatura . . . . .	85
<b>5.</b>	<b>Sumário e Conclusões . . . . .</b>	<b>87</b>
	<b>Referências . . . . .</b>	<b>89</b>
	<b>Apêndice Artigos Aceitos e Publicados . . . . .</b>	<b>95</b>

# Lista de Figuras

2.1	Células unitárias: <b>(a)</b> rutilo $\text{MO}_2$ ; <b>(b)</b> trirutilo $\text{AB}_2\text{O}_6$ . . . . .	7
2.2	Octaedros de oxigênio formados em torno dos sítios A da célula do trirutilo $\text{AB}_2\text{O}_6$ projetada no planos <b>(a)</b> $ac$ , e <b>(b)</b> $ab$ . . . . .	8
2.3	Curva de $\chi(T)$ do $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ (círculos) ajustada por Eicher <i>et al.</i> (1986) (símbolos “+”), e por Muraoka <i>et al.</i> (1988) (linha cheia). . . . .	11
2.4	Caminhos de interação possíveis ligando os átomos de Fe via os átomos de oxigênio do tipo 1. . . . .	12
2.5	Curva do $C_m$ do $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ (círculos) obtida e ajustada por Kremer <i>et al.</i> (1988). Detalhes descritos no texto. . . . .	13
2.6	Curvas de magnetização $M(H)$ do $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ à 1.4 e 16 K, medidas por Zawislak <i>et al.</i> (1997). . . . .	15
2.7	Modelos <b>(a)</b> I ( $2a, b, 2c$ ) e <b>(b)</b> II ( $2a, 2b, 2c$ ) para estrutura magnética do $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ propostos por Eicher <i>et al.</i> (1986). Aparecem ilustrados somente os átomos de Fe localizados nos vértices (átomos escuros) e nos centros (átomos claros). Em <b>(c)</b> e <b>(d)</b> são ilustradas as representações 2D dos dois primeiros planos atômicos das estruturas. . . . .	16
2.8	Espectros Mössbauer para o $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ , obtidos por Zawislak <i>et al.</i> (1995) nas temperaturas indicadas. . . . .	18
2.9	Simulações de espectros de Mössbauer feitos por Eicher <i>et al.</i> (1986) para os casos quando (a) $\theta = 0$ , $\phi = 0$ , e (b) $\theta = 90^\circ$ , $\phi = 0$ . . . . .	19
2.10	Curva do $C_m$ do $\text{CoTa}_2\text{O}_6$ (círculos) obtida e ajustada por Kremer <i>et al.</i> (1988). Detalhes descritos no texto. . . . .	20
2.11	Modelo proposto por Reimers <i>et al.</i> (1989) para a estrutura magnética do $\text{CoTa}_2\text{O}_6$ . Aparecem ilustrados somente os átomos de Co. . . . .	21
3.1	Representação esquemática da DRX. . . . .	24
3.2	Parâmetros de rede numa célula unitária genérica. . . . .	25

3.3	Definição de $M_j^\perp$ . . . . .	35
3.4	Esquema do difratômetro D1B do ILL. . . . .	36
3.5	Representação esquemática para indexação das reflexões magnéticas na DN. Detalhes no texto. . . . .	46
3.6	Detalhe esquemático do criostato de extração [46]. . . . .	50
3.7	Gráfico $M/H \times M^2$ de Arrott para amostra $\text{Fe}_{0,36}\text{Co}_{0,64}\text{Ta}_2\text{O}_6$ à 150 K. . . . .	51
3.8	Eixos cristalográficos de simetria e eixos principais do tensor gradiente de campo elétrico para os octaedros $\text{FeO}_6$ localizados <b>(a)</b> nos vértices, e <b>(b)</b> nos centros. . . . .	52
4.1	Refinamento estrutural da DRX do <b>(a)</b> $\text{CoTa}_2\text{O}_6$ ; <b>(b)</b> $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Ta}_2\text{O}_6$ e <b>(c)</b> $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ . . . . .	57
4.2	<b>(a)</b> Variação do volume da célula unitária, e <b>(b)</b> índices $c/a$ e $DI$ para DRX em temperatura ambiente. . . . .	58
4.3	Refinamento estrutural da amostra $\text{Fe}_{0,36}\text{Co}_{0,64}\text{Ta}_2\text{O}_6$ à 9 K. . . . .	60
4.4	Refinamento estrutural da amostra $\text{CoTa}_2\text{O}_6$ à 12 K. . . . .	60
4.5	Variação dos parâmetros de rede e do volume da célula unitária com a temperatura para amostra $\text{Fe}_{0,36}\text{Co}_{0,64}\text{Ta}_2\text{O}_6$ . Os erros exibidos são os estatísticos obtidos a partir do método Rietveld. . . . .	61
4.6	<b>(a)</b> Variação do volume da célula unitária à 1,6 K; <b>(b)</b> $c/a$ e $DI$ à 1,6 K. Os erros exibidos levam em conta a indeterminação no comprimento de onda da medida de DN. . . . .	61
4.7	Variação da intensidade relativa das reflexões $(1/4, 1/4, -1)$ e $(-3/4, 1/4, 0)$ da amostra $\text{Fe}_{0,36}\text{Co}_{0,64}\text{Ta}_2\text{O}_6$ com a temperatura para amostra $\text{Fe}_{0,36}\text{Co}_{0,64}\text{Ta}_2\text{O}_6$ . . . . .	62
4.8	Refinamento estrutural e magnético da amostra $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ em 1,6 K, indexado com os vetores de propagação $\vec{q}_1 = (\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2})$ e $\vec{q}'_1 = (0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2})$ . . . . .	63
4.9	Estruturas magnéticas das amostras $\text{Fe}_{0,36}\text{Co}_{0,64}\text{Ta}_2\text{O}_6$ , $\text{Fe}_{0,18}\text{Co}_{0,82}\text{Ta}_2\text{O}_6$ e $\text{Fe}_{0,09}\text{Co}_{0,91}\text{Ta}_2\text{O}_6$ <b>(a)</b> com um, e <b>(b)</b> com dois vetores de propagação. . . . .	66
4.10	Refinamento estrutural e magnético da amostra $\text{Fe}_{0,18}\text{Co}_{0,82}\text{Ta}_2\text{O}_6$ em 1,6 K indexado com os vetores de propagação $\vec{q}_2 = (\frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ 0)$ e $\vec{q}'_2 = (-\frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ 0)$ . . . . .	67
4.11	Refinamento estrutural e magnético da amostra $\text{CoTa}_2\text{O}_6$ em 1,6 K indexado com os vetores de propagação $\vec{q}_3 = (\frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4})$ e $\vec{q}'_3 = (-\frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4})$ . . . . .	67
4.12	Estrutura magnética da amostra $\text{CoTa}_2\text{O}_6$ indexada com vetores de propagação $\vec{q}_3$ e $\vec{q}'_3$ . . . . .	69

- 4.13 Estrutura magnética das amostras com  $x = 0,36$ ;  $x = 0,18$  e  $x = 0,09$  indexada com vetores de propagação  $\vec{q}_2$  e  $\vec{q}_2'$ . . . . . 69
- 4.14 Estrutura magnética das amostras com  $x = 0,52$ ;  $x = 0,75$  e  $x = 1$  indexada com vetores de propagação  $\vec{q}_1$  e  $\vec{q}_1'$ . . . . . 69
- 4.15 Refinamento estrutural e magnético das amostras  $\text{Fe}_{0,36}\text{Co}_{0,64}\text{Ta}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Fe}_{0,46}\text{Co}_{0,54}\text{Ta}_2\text{O}_6$  e  $\text{Fe}_{0,52}\text{Co}_{0,48}\text{Ta}_2\text{O}_6$ . . . . . 70
- 4.16 Variação do módulo do momento magnético ordenado nos sítios  $\mu_{\text{Fe,Co}}$  obtidos a partir da DN em 1,6 K; e do momento efetivo  $\mu_{\text{eff}}$  em alta temperatura obtidos a partir das medidas de  $\chi(T)$ . . . . . 71
- 4.17 Curvas de calor específico para as amostras **(a)**  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$ ; **(b)**  $\text{Fe}_{0,38}\text{Co}_{0,62}\text{Ta}_2\text{O}_6$ ; e **(c)**  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ . As linhas tracejadas representam as contribuições de rede. No detalhe de **(c)** é mostrado a variação da entropia e o limite  $R \ln(5)$ . . . . . 72
- 4.18 Curvas de calor específico magnético para as amostras  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Fe}_{0,38}\text{Co}_{0,62}\text{Ta}_2\text{O}_6$  e  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ . . . . . 73
- 4.19  $\chi(T)$  para algumas amostras do sistema  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ . . . . . 75
- 4.20 Curvas de magnetização medidas para amostra  $\text{Fe}_{0,36}\text{Co}_{0,64}\text{Ta}_2\text{O}_6$ . . . . . 75
- 4.21 Lei de Curie-Weiss aplicada aos pontos de susceptibilidade obtidos a partir do método de Arrott. . . . . 77
- 4.22 Curvas  $\partial(\chi T)/\partial T$  para algumas amostras do sistema  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ . . . . . 78
- 4.23 Diagrama de fase  $T \times x$ . Os pontos cheios foram obtidos a partir de  $\partial(\chi T)/\partial T$ , e os pontos abertos da DN. São indicadas as regiões onde aparecem as fases magnéticas ordenadas e os seus vetores de propagação. . . . . 80
- 4.24 Variação dos parâmetros  $J_1$ ,  $J_2$ ,  $\alpha$  e  $\bar{g}$  para o sistema  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ . . . . . 81
- 4.25 Ajustes das curvas de  $\chi(T)$  para algumas amostras do  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$  a partir do modelo de Heisenberg 2D. . . . . 82
- 4.26 Configuração dos momentos magnéticos das fases ricas em **(a)** Co, e **(b)** Fe, e **(c)** da configuração antiferromagnética simples, em dois planos  $ab$  para os átomos de Fe e Co localizados nos vértices (círculos escuros) e centros (círculos claros). As células cristalográficas são limitadas pelas linhas tracejadas, enquanto as magnéticas são limitadas pelas linhas cheias. . . . . 83



# Lista de Tabelas

2.1	Propriedades cristalográficas de alguns compostos com a fórmula genérica $AB_2O_6$ . . . . .	7
2.2	Coordenadas cristalográficas dos átomos da estrutura trirutilo $AB_2O_6$ . . . . .	8
2.3	Propriedades magnéticas de alguns compostos com a fórmula genérica $AB_2O_6$ . . . . .	9
2.4	Resultados obtidos a partir da DRX do $FeTa_2O_6$ para alguns autores. . . . .	10
2.5	Parâmetros <i>hiperfinos</i> obtidos por Zawislak <i>et al.</i> (1995) através dos ajustes Mössbauer do $FeTa_2O_6$ . O parâmetro de deslocamento isomérico é relativo ao $\alpha$ -Fe. . . . .	17
2.6	Resultados obtidos a partir da DRX do $CoTa_2O_6$ para alguns autores. . . . .	20
3.1	Coefficientes de espalhamento atômico para os íons envolvidos neste trabalho. . . . .	28
3.2	Especificações experimentais do difratômetro Siemens do IF-UFRGS. . . . .	30
3.3	Parâmetros experimentais utilizados na DRX. . . . .	30
3.4	Propriedades físicas do nêutron. . . . .	32
3.5	Fatores de espalhamento coerentes $b_c$ , incoerentes $b_i$ e seções eficazes $\sigma_a$ para alguns elementos com número atômico $Z$ e número de massa $A$ . . . . .	33
3.6	Parâmetros experimentais utilizados na DN. . . . .	37
4.1	Resultados obtidos a partir da difratometria de raios-X. . . . .	58
4.2	Distâncias atômicas utilizadas para o cálculo do $DI$ . . . . .	59
4.3	Parâmetros obtidos a partir da DN em 1,6 K para as amostras do sistema $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$ . . . . .	71
4.4	Valores obtidos a partir da Lei de Curie-Weiss para algumas amostras. . . . .	77
4.5	Parâmetros obtidos a partir dos ajustes das curvas de $\chi(T)$ . . . . .	79

## Lista de Abreviaturas e Siglas

CNRS - *Centre National de Recherche Scientifique*

D1B - aparato de difração do Instituto Laue-Langevin

DN - Difração de Nêutrons

DRX - Difração de Raios-X

GCE - Gradiente de Campo Elétrico

ICSD - *Inorganic Crystal Structure Database*

ILL - *Institut Laue-Langevin*

JCPDS - *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

MR - Método Rietveld

TDS - *temperature diffuse scattering*

uem - unidades eletromagnéticas

unid. arb. - unidades arbitrárias

# Lista de Símbolos

$\alpha$  - razão  $J_2/J_1$  nos ajustes da susceptibilidade magnética

$\beta$  - temperatura recíproca  $\frac{1}{k_B T}$

$\beta_{ij}$  - fatores de temperatura anisotrópicos do fator de Debye-Waller

$\chi, \chi(T)$  - susceptibilidade magnética e susceptibilidade magnética em função da temperatura

$\chi^2$  - fator de qualidade de ajuste

$\chi_{\perp}, \chi_{\parallel}$  - susceptibilidade magnética respectivamente perpendicular e paralela ao campo aplicado

$\chi_c, \chi_p$  - susceptibilidade magnética de monocristal e policristais

$\Delta E_Q$  - desdobramento quadrupolar

$\Delta H$  - diferença entre os máximos e mínimos valores de campo magnético efetivo médio de Fe usados na distribuição de campo

$\delta_{\text{Fe}}$  - deslocamento isomérico em relação ao  $\alpha$ -Fe

$\eta$  - fração de função lorentziana para cálculo do perfil do pico difratado

$\eta$  - parâmetro de assimetria do tensor gradiente de campo elétrico

$\eta_0$  - fração inicial de função lorentziana para cálculo do perfil do pico difratado

$\Gamma$  - largura de linha a meia altura

$\lambda$  - comprimento de onda das medidas de difração

$\mathcal{H}$  - hamiltoniano

$\mathcal{H}_{HF}$  - hamiltoniano *hiperfino*

$\mathcal{H}_M$  - hamiltoniano de interação de campo *hiperfino*

$\mathcal{H}_Q$  - hamiltoniano de interação quadrupolar

$\mu_{\text{eff}}$  - momento magnético efetivo

$\mu_B$  - magneton de Bohr

$\Omega$  - é a função que descreve o perfil da reflexão difratada

$\omega$  - frequência

$\Omega_G$  - função gaussiana

- $\Omega_L$  - função lorenziana  
 $\Omega_{pV}$  - função pseudo-Voigt  
 $\phi$  - fluxo magnético  
 $\sigma_a$  - secção eficaz  
 $\tau_B$  - tempo de relaxação com que a amostra troca calor com o ambiente  
 $\tau_i$  - tempo de resposta do calorímetro  
 $\theta$  - temperatura de Curie-Weiss  
 $\theta, \phi$  - ângulos polar e azimutal na espectroscopia Mössbauer  
 $\theta, \theta_i, \theta_{hkl}$  - ângulo de contagem, ângulo de contagem no ponto  $i$  e ângulo da reflexão  $hkl$  nos experimentos de difração  
 $\theta_M$  - ângulo de difração do monocromador  
 $\Theta_D$  - temperatura de Debye  
 $\varepsilon$  - força eletromotriz  
 $\vec{k}_0$  - vetor de propagação definido por Reimers *et al.* (1989)  
 $\vec{M}$  - momento magnético  
 $\vec{M}_0$  - momento magnético do átomo localizado na origem  
 $\vec{q}, \vec{q}_{hkl}$  - vetor de espalhamento e vetor de espalhamento da reflexão  $hkl$  na equação do fator de estrutura magnético  
 $\vec{Q}_{hkl}$  - vetor no espaço recíproco  
 $\vec{q}_n$  - vetor de propagação  
 $\vec{R}$  - posição atômica  
 $\vec{r}_j$  - posição do átomo espalhador  $j$   
 $\xi$  - ângulo entre o eixo fácil de magnetização e o campo aplicado  
 $2\theta_{hkl}$  - é a posição central do pico de Bragg da reflexão  $hkl$   
 $A$  - constante de proporcionalidade  
 $A$  - número de massa  
 $A, B$  - sítios cristalográficos da estrutura  $AB_2O_6$   
 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$  - parâmetros de rede da célula unitária  
 $a^*, b^*, c^*$  - parâmetros de rede no espaço recíproco  
 $A_{\text{corr}}$  - termo de correção para variação da temperatura  
 $A_{hkl}$  - é o fator de assimetria da reflexão  $hkl$   
 $a_n, b_n$  - coeficientes da expansão da susceptibilidade magnética em alta temperatura  
 $Asy_n$  - parâmetros de assimetria  
 $B, B_j$  - fator de temperatura isotrópico do fator de Debye-Waller do átomo  $j$

- $b_j, b_c$  - fator de espalhamento coerente na difração de nêutrons  
 $b_i$  - fator de espalhamento incoerente na difração de raios-X  
 $C$  - constante de Curie  
 $C$  - número de relações de vínculo no método Rietveld  
 $c$  - velocidade da luz  
 $C_{\perp}, C_{\parallel}$  - constante de Curie respectivamente perpendicular e paralela ao campo aplicado  
 $C_p^{2D}$  - calor específico bidimensional de Debye  
 $C_m$  - contribuição magnética ao calor específico  
 $C_n$  - coeficientes para cálculo das funções de perfil  
 $C_p$  - calor específico  
 $D$  - constante de anisotropia, medida em graus Kelvin quando normalizada pela constante de Boltzmann  
 $d, d_{hkl}$  - distância interplanar e distância interplanar do plano  $hkl$   
 $DI$  - índice de distorção dos oxigênios  
 $e$  - massa do elétron  
 $F_{A_{hkl}}$  - fator de estrutura cristalográfico  
 $F_a, F_b$  - coeficientes dos parâmetros de assimetria  
 $F_{hkl}$  - é o fator de estrutura da reflexão  $hkl$   
 $F_{hkl}$  - fator de estrutura da reflexão  $hkl$   
 $f_j$  - fator de espalhamento atômico  
 $f_j(q)$  - fator de forma magnético  
 $F_{M_{hkl}}$  - fator de estrutura magnético  
 $g$  - fator de Landé  
 $g_{\perp}, g_{\parallel}$  - fator de Landé  $g$  respectivamente perpendicular e paralelo  
 $G_1, G_2$  - parâmetros de orientação preferencial  
 $H$  - campo magnético  
 $h$  - constante de Plank  
 $H$  - campo magnético efetivo médio nos sítios de Fe nas medidas de espectroscopia Mössbauer  
 $h$  - campo aplicado na expressão do hamiltoniano  
 $H_{eff}$  - campo magnético efetivo  
 $H_{hkl}$  - largura de linha a meia altura da reflexão  $hkl$   
 $hkl$  - índices de Miller  
 $i$  - número imaginário

- $I_{\text{calc}}$  - intensidade integrada calculada
- $I_{\text{obs}}$  - intensidade integrada observada
- $I_{hkl}$  - intensidade integrada da reflexão  $hkl$
- $I_i$  - componente  $i$  de *spin* nuclear
- $J, J_1, J_2$  - constante de troca para primeiros (sem índice e 1) e segundos (2) vizinhos, medidas em graus Kelvin quando normalizadas pela constante de Boltzmann
- $J_{\perp}, J_{\parallel}$  - constante de troca respectivamente perpendicular e paralela
- $K_{\alpha_1}, K_{\alpha_2}$  - comprimentos de onda 1 e 2
- $k_B$  - constante de Boltzmann
- $K_B$  - condutância
- $L_{hkl}$  - contém os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade da reflexão  $hkl$
- $Lp_{hkl}$  - fator de Lorentz e polarização da reflexão  $hkl$
- $M$  - fator que compõe o fator de Debye-Waller
- $m$  - massa do nêutron
- $M, M(H)$  - magnetização e magnetização em função do campo magnético
- $m_g$  - multiplicidade geral
- $m_{hkl}$  - fator de multiplicidade da reflexão  $hkl$
- $M_j^{\perp}$  - componente perpendicular ao vetor de espalhamento do momento magnético do átomo  $j$
- $m_s$  - multiplicidade do sítio  $s$
- $M_{x^*}, M_{y^*}, M_{z^*}$  - componentes do vetor momento magnético
- $M_j$  - momento magnético do átomo  $j$
- $n$  - número de átomos por fórmula
- $N$  - número de Avogadro
- $N$  - número de pontos do difratograma
- $n$  - ordem de difração
- $N_j$  - número de ocupação de sítio do átomo  $j$
- $Occ$  - fração de ocupação
- O1, O2 - oxigênios do tipo 1 e 2 da estrutura trirutilo
- $P$  - número de parâmetros refinados
- $P$  - potência
- $P_{hkl}$  - descreve a orientação preferencial na amostra da reflexão  $hkl$
- $P_n, Q_n$  - coeficientes da expansão da susceptibilidade magnética em alta temperatura
- $Q$  - momento quadrupolar nuclear

- $R$  - constante molar dos gases
- $R_{wp}$  - fator de perfil ponderado
- $r_0$  - raio clássico do elétron
- $R_1, R_2, R_3$  - reflexões 1, 2 e 3
- $R_B$  - fator de Bragg
- $R_e$  - fator esperado de Rietveld
- $R_p$  - fator de perfil de Rietveld
- $s$  - fator de escala
- $S, \vec{S}_i$  - *spin* e *spin* do átomo  $i$
- $T$  - temperatura
- $t$  - tempo
- $T_{\chi_{\max}}$  - temperatura onde a susceptibilidade magnética possui seu valor máximo
- $T_{hkl}$  - é o fator de transmissão da reflexão  $hkl$
- $T_B$  - temperatura do banho térmico
- $T_N$  - temperatura de Néel
- $U, U_1, U_2, V, V_1, V_2, W, W_1, W_2$  - parâmetros de largura de linha
- $V$  - volume da amostra submetida ao feixe na difração de nêutrons
- $v$  - velocidade do nêutron
- $V_{ij}$  - componente  $ij$  do tensor gradiente de campo elétrico
- $V_c$  - volume da célula cristalográfica na difração de nêutrons
- $w$  - peso estatístico da intensidade observada
- $X$  - parâmetro linear da variação de  $\eta$
- $x$  - variável que define a fração molar em um sistema de troca, neste trabalho geralmente representando a do Fe
- $x^*, y^*, z^*$  - eixos principais do tensor gradiente de campo elétrico para os octaedros de oxigênio da estrutura trirutilo
- $x_j, y_j, z_j$  - posições atômicas do átomo  $j$
- $Y$  - equivalente à expressão  $S(S + 1)$
- $y_{bkg}$  - é a linha de base no ponto  $i$
- $y_{\text{calc}}$  - intensidade calculada
- $y_{\text{obs}}$  - intensidade observada
- $Z$  - número atômico

## Resumo

São apresentados resultados obtidos a partir de difração de raios-X (DRX), difração de nêutrons (DN), susceptibilidade magnética ( $\chi(T)$ ), magnetização ( $M(H)$ ), espectroscopia Mössbauer (EM) e calor específico ( $C_p$ ) de amostras do sistema  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ . Difrato-gramas de DRX e de DN e as curvas  $M(H)$  indicam que as amostras estão bem cristali-zadas e homogêneas, e que o sistema é uma solução sólida para toda faixa de substituição  $\text{Fe} \rightarrow \text{Co}$ . Os ajustes de DN revelam fases magnéticas com dois vetores de propagação  $(\pm\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$  para o  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  e  $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$  e  $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$  para o  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ . A segunda configuração permanece a mesma para as amostras ricas em Fe ( $0,46 \leq x < 1,00$ ), enquanto que as amostras ricas em Co ( $0,09 \leq x < 0,46$ ) apresentam configuração magnética indexada pelos vetores de propagação  $(\pm\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)$ . O diagrama de fase temperatura vs.  $x$  exibe um ponto bicrítico em torno de  $T = 4,9$  K e  $x = 0,46$ . A temperatura de Néel máxima das região rica em Fe é 9,5 K, e 7,1 K para a região rica em Co. No ponto bicrítico, o sistema mostra coexistência de ambas estruturas magnéticas. Esse comportamento bicrítico é interpretado como sendo induzido pelas competições entre as diferentes fases magnéticas e pela variação das propriedades cristalográficas.



# Abstract

X-ray and neutron diffraction, dc magnetic susceptibility, magnetization, Mössbauer spectroscopy and specific-heat measurements are reported for  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$  mixed oxides. Accurate X-ray and neutron diffraction refinement and the magnetization data indicate highly homogeneous samples for all the reported concentrations and that the system is an unlimited solid solution. The neutron-diffraction measurements reveal magnetic structures with double propagation vectors  $(\pm\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$  for  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$ , and double propagation vectors  $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$  and  $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$  for  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ . The latter remain unchanged in the Fe-rich samples,  $0.46 \leq x < 1.00$ , while the Co-rich samples show double propagation vectors  $(\pm\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)$  for  $0.09 \leq x < 0.46$ . The temperature vs.  $x$  phase diagram exhibits a bicritical point at about  $T = 4.9$  K and  $x = 0.46$ . The maximum Néel temperature for the Fe-rich region is 9.5 K, while that for the Co-rich region is 7.1 K. At the bicritical point, the system shows coexistence of both magnetic structures. This bicritical behavior is interpreted as induced by competitions between the different magnetic phases and the crystallographic properties variations.

# 1. Introdução

Estudos com os compostos do tipo trirutilo,  $AB_2O_6$ , são realizados há pelo menos quatro décadas. Através desses, foram reveladas as principais propriedades cristalográficas e magnéticas, que variam dependendo dos átomos ocupantes dos sítios  $A$  e  $B$ . Inicialmente, os trabalhos envolvendo os compostos  $FeTa_2O_6$ ,  $CoTa_2O_6$  e  $NiTa_2O_6$  procuravam estabelecer uma relação com o  $K_2NiF_4$ , que é tido como um composto bidimensional, a ponto de ser considerado o padrão bidimensional de Heisenberg. A sub-rede do Ni no  $K_2NiF_4$  possui a mesma simetria do sítio  $A$  nos compostos trirutilo [1, 2]. Em outras palavras, foram investigadas as propriedades de baixa dimensionalidade nos compostos  $AB_2O_6$  formados por átomos magnéticos.

Trabalhos contando com diversas técnicas de medida, confirmam o caráter bidimensional nesses três compostos supra citados e também para amostras de  $CoSb_2O_6$  e  $NiSb_2O_6$  [3, 4]. Contudo, foram observadas duas estruturas magnéticas, bastante diferentes entre si, uma para os compostos  $FeTa_2O_6$ ,  $CoSb_2O_6$  e  $NiSb_2O_6$  e outra para o  $CoTa_2O_6$  e  $NiTa_2O_6$  [1, 3, 4]. No primeiro grupo, a estrutura magnética foi descrita como o empilhamento de planos antiferromagnéticos com os momentos todos alinhados no plano  $ab$ , conforme as direções principais dos *octaedros de oxigênio*, formados pelos seis 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.

Motivados por esses resultados, foram iniciados no Laboratório Mössbauer os trabalhos para síntese de amostras do tipo  $AB_2O_6$  que envolvessem substituições de átomos magnéticos nos sítios  $A$ , para estudo das competições magnéticas presentes nesses tipos de compostos. Em especial, para investigar a possível competição de anisotropias existentes entre as fases magnéticas dos compostos  $FeTa_2O_6$  e  $CoTa_2O_6$ . Ao longo deste trabalho foi possível identificar outros aspectos interessantes, tais como as variações dos parâmetros cristalográficos e, em função dessas, as estruturas magnéticas observadas nos compostos do tipo  $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$ .

A estrutura cristalográfica dos compostos do tipo trirutilo é tetragonal. Sua ocorrência

é verificada quando o sítio  $A$  é ocupado pelos íons  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  e quando o sítio  $B$  é ocupado pelos íons  $\text{Ta}^{5+}$  e  $\text{Nb}^{5+}$ . Íons como  $\text{Mn}^{2+}$  no sítio  $A$  e  $\text{Nb}^{5+}$  no sítio  $B$  podem causar a troca da estrutura cristalina para estruturas do tipo ortorrômbica  $\alpha\text{-PbO}_2$ , e em determinadas condições de desordem, fazer a estrutura trocar para ixiolita  $\text{MO}_2$  ou wodginita  $\text{ABC}_2\text{O}_8$  [5].

Na estrutura  $\text{AB}_2\text{O}_6$  trirutilo sem desordem cristalográfica, os íons magnéticos ocupam os sítios  $A$ , localizados nos vértices e no centro das células cristalográficas. Os átomos do sítio  $B$  estão localizados acima e abaixo dos átomos do sítio  $A$ , de tal forma que entre cada camada de átomos do sítio  $A$  localizam-se duas camadas de átomos do sítio  $B$ . Além disso, átomos de oxigênio envolvem os sítios catiônicos em simetria octaedral. Os parâmetros de rede variam no máximo 0,3% entre os compostos  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  e  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$ , porém as suas estruturas magnéticas, abaixo das respectivas temperaturas de Néel, são diferentes.

As propriedades magnéticas do  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  foram investigadas por diversos autores [1, 2, 6, 7, 8]. Sua curva de susceptibilidade magnética revela um máximo bastante arredondado pouco acima da temperatura de Néel ( $T_N$ ), indicando que o  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  possui correlações de curto alcance nesta região de temperatura, típicos de materiais de baixa dimensionalidade. Acima deste máximo,  $\chi(T)$  decresce conforme a Lei de Curie-Weiss. A temperatura de ordenamento magnético, observada como um ponto de inflexão na curva  $\chi(T)$ , é confirmada pelo pico observado na medida de  $C_p$ . Aliás, na curva de  $C_p$  pode-se observar uma anomalia do tipo  $\lambda$ , que também é um indicativo de correlações de curto alcance ao longo de uma grande faixa de temperatura, como observado para sistemas de baixa dimensionalidade. Tentativas para extração da contribuição de rede ao calor específico também foram feitas para estimativa do valor do *spin* do íon  $\text{Fe}^{2+}$ . A estrutura magnética do  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  é do tipo  $(2a, 2b, 2c)$ , com os momentos nos planos  $ab$  adjacentes girados de  $90^\circ$  entre si. No capítulo de resultados e discussão serão apresentados ainda os vetores de propagação que descrevem essa configuração magnética.

No capítulo de revisão da literatura também serão tratadas as propriedades cristalográficas e magnéticas do  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  [3, 6, 7]. As características magnéticas de baixa dimensionalidade e de correlações de curto alcance, observadas no  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  são bastante similares às do  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ . A sua estrutura magnética é do tipo  $(4a, 4b, 4c)$ , e segundo Reimers *et al.* (1989), com uma configuração magnética bastante complexa que não respeita as direções de anisotropia dos oxigênios. No capítulo de resultados e discussão será apresentada a nova estrutura magnética obtida com difração de nêutrons do  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$ ,

mais simples do que a obtida por Reimers *et al.* (1989), e condizentes com características de forte anisotropia. Isso foi possível graças ao aparato de difração utilizado, do Institut Laue-Langevin de Grenoble, que conta com um alto fluxo de nêutrons e com baixas larguras de linhas características, e devido à descrição da estrutura magnética via dois vetores de propagação.

No capítulo de materiais e métodos serão apresentados as técnicas de análise e tópicos das técnicas experimentais utilizadas neste trabalho. As propriedades cristalográficas foram estudadas via difração de raios-X e nêutrons, analisadas através do método Rietveld [9, 10]. Já as características magnéticas foram investigadas com medidas de magnetização, susceptibilidade, calor específico e espectroscopia Mössbauer. O método de Arrott [11] foi utilizado para determinação de  $\chi$  quando  $H \rightarrow 0$  nas temperaturas acima de 50 K, onde foi aplicado um ajuste da Lei de Curie-Weiss [12] para determinação das constantes  $C$  e  $\theta$  de Curie-Weiss, além dos momentos efetivos. As curvas  $\chi(T)$  também foram ajustadas através das expressões obtidas por Muraoka *et al.* (1988) [13] a partir do hamiltoniano de Heisenberg 2D de primeiros e segundos vizinhos com um eixo de anisotropia. A derivada de Fisher [14], dada por  $\partial(\chi T)/\partial T$ , foi utilizada para mostrar a variação da forma do calor específico magnético em função da fração molar  $x$ . As curvas  $C_p$  foram analisadas com tentativas de descontar a contribuição de rede para estimação do *spin* dos átomos magnéticos.

Dentre os diversos resultados obtidos a partir das técnicas de medida colocadas acima, cujos resultados são discutidos no capítulo 4, alguns fatos experimentais podem ser destacados. O sistema  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$  apresenta 3 configurações magnéticas distintas, uma para as amostras ricas em Fe (com  $0,46 < x \leq 1$ ), outra exclusiva para a amostra  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  e uma terceira para as amostras ricas em Co (com  $0 < x < 0,46$ ). O diagrama de fases  $T \times x$  é constituído pelas temperaturas de Néel – obtidas a partir das derivadas de Fisher – e pelas medidas de difração de nêutrons. Esse diagrama mostra que o sistema possui comportamento bicrítico, sendo o ponto bicrítico localizado em  $x = 0,46$  e  $T = 4,9$  K. A coexistência de fases magnéticas na amostra com  $x = 0,46$  é observada em todas as temperaturas abaixo de  $T_N$  em que foram medidos difratogramas de nêutrons. Um diagrama de fases muito semelhante foi observado para os compostos do tipo  $\text{Pr}_{0,55}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0,45}\text{MnO}_3$  [15], que também apresenta competições entre fases magnéticas diferentes.

A separação de fases magnéticas foi prevista teoricamente por Nagaev [16, 17] muito tempo antes da descoberta dos supercondutores de alta temperatura. Porém o seu interesse teórico e experimental voltou a estar em evidência após a sua observação nesse tipo

de material e em manganitas que apresentavam magneto-resistência colossal [18]. Inicialmente, o fenômeno foi associado a inhomogeneidades químicas presentes no material, mas a sua observação em monocristais de  $\text{Sr}_3\text{CuIrO}_6$  [19], sugere que sua ocorrência é mais ampla, não restrita a um pequeno número de materiais e nem a compostos com inhomogeneidade química. Dagotto *et al.* (2001) sugerem que a coexistência de fases magnéticas é uma característica intrínseca em manganitas, não relacionada aos efeitos de contorno de grãos dos policristais, mas que o seu entendimento teórico e controle experimental encontram-se em fase inicial e que novas pesquisas são necessárias para o completo domínio do fenômeno. Basicamente a separação de fases magnéticas está relacionada com as competições entre dois estados ordenados. Em alguns casos isso ocorre entre fases ferromagnéticas (FM) e antiferromagnéticas (AF). Em outros casos essa separação ocorre entre outros tipos de estados ordenados e as configurações FM e AF. Recentemente, a separação de fases foi observada *diretamente* via microscopia eletrônica no composto  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$  [20].

Neste trabalho, a coexistência de fases magnéticas se dá com duas configurações antiferromagnéticas no sistema isolante  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ , que possui conforme será exposto, amostras puras e bem cristalizadas. No capítulo de Resultados e Discussão são analisadas as propriedades magneto-cristalográficas que levam ao entendimento deste comportamento. À temperatura ambiente, o sistema é uma solução sólida, que segue a Lei de Vegard. Também podem ser observados comportamentos quase lineares de decréscimo em função de  $x$  dos índices de “achatamento” da célula cristalográfica,  $c/a$ , e de distorção dos octaedros dos oxigênios,  $DI$ . Por outro lado, abaixo da temperatura de ordenamento magnético, esses índices não apresentam mais a mesma linearidade, além de serem divergentes em função de  $x$ , ou seja, enquanto  $c/a$  continua a mostrar tendência de decréscimo,  $DI$  mostra clara tendência de crescimento.

As curvas de calor específico magnético, obtidas a partir da derivada de Fisher, indicam que existe uma forte instabilidade magnética na região logo acima de  $T_N$  para as amostras próximas de  $x = 0,46$ ; o que, aliás, provoca queda de  $T_N$ . Em outras palavras, a instabilidade magnética faz com que essas amostras “necessitem” de uma temperatura mais baixa para alcançarem o ordenamento magnético. Informações importantes são obtidas através dos ajustes das curvas  $\chi(T)$  usando o modelo de Heisenberg 2D. Destacam-se duas: (i) todas as amostras possuem caráter fortemente anisotrópico, uma vez que as constantes de anisotropia,  $D$ , permanecem pelo menos uma ordem de grandeza maiores que os módulos das constantes de troca  $J_1$  e  $J_2$ ; (ii) as variações dos módulos das cons-

tantes de troca decrescem em função de  $x$ , e suas curvas cruzam-se em  $x \simeq 0,4$ . Ou seja, em todas as amostras, independente da suas configurações magnéticas, existem competições que provavelmente envolvem as variações das intensidades das interações de troca, primeiramente nos planos  $ab$  e em segundo lugar entre planos.

Em suma, serão apresentadas as variações dos parâmetros cristalográficos – como  $c/a$ ,  $DI$  e volume da célula unitária – e magnéticos – como as constantes de troca e anisotropia, entropia alcançada abaixo de  $T_N$  e momento ordenado – em função da concentração molar,  $x$ . Os comportamentos desses parâmetros sugerem que as propriedades cristalográficas e magnéticas podem ser correlacionadas. Essa correlação chega ao ponto em que ambos os tipo de propriedades indicam a existência das competições típicas entre dois estados ordenados, a medida que  $x$  se aproxima do valor em que foi observado coexistência de fases magnéticas.

No capítulo de Resultados e Discussão ainda são confrontados os resultados aqui obtidos com aqueles já publicados para amostras de  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  e  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$ .

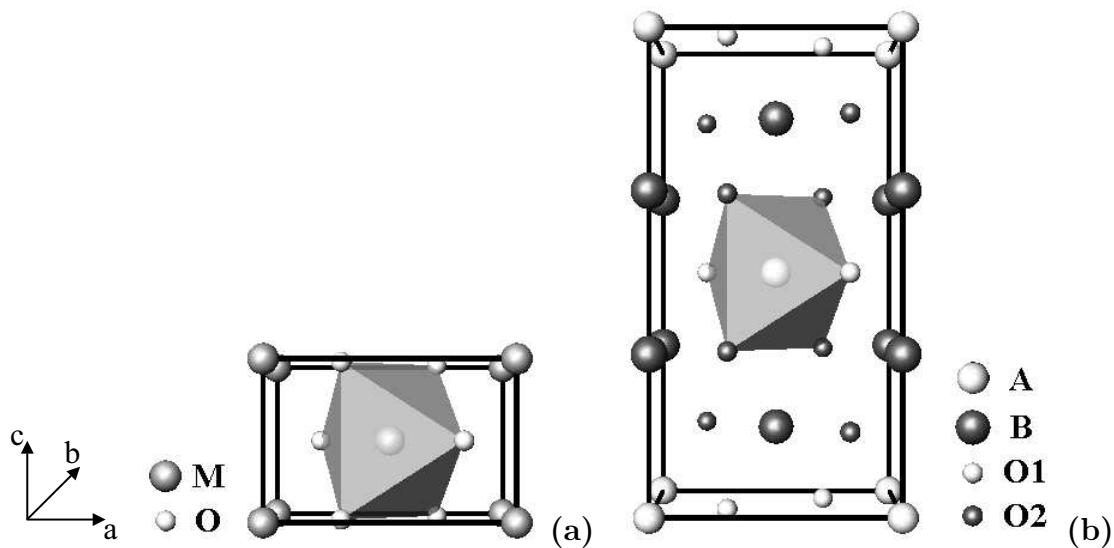
## 2. Revisão da Literatura

### 2.1 Família $AB_2O_6$ – Estrutura Trirutilo

Pelo fato do sistema  $(Fe,Co)Ta_2O_6$  pertencer à família  $AB_2O_6$  em sua forma trirutilo, será apresentado um apanhado geral envolvendo tal família: sua estrutura cristalográfica, os compostos que a compõem, as propriedades e as configurações magnéticas já reportadas para esse tipo de estrutura. Contudo, será dada especial atenção aos compostos  $FeTa_2O_6$  e  $CoTa_2O_6$  por serem esses os compostos das extremidades do sistema alvo de estudo neste trabalho. Após isso, ainda serão mostrados resultados encontrados em outros tipos de sistemas, que não envolvam necessariamente os mesmos tipos de competições cristalo-magnéticas presentes no  $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$ .

Todas as amostras envolvidas neste estudo possuem a estrutura cristalográfica do tipo trirutilo – com fórmula química genérica do tipo  $AB_2O_6$ . A estrutura trirutilo pode ser entendida basicamente como o empilhamento, no eixo  $z$ , de três estruturas do tipo rutilo, tipicamente com fórmula química  $MO_2$ . Este empilhamento é o resultado do ordenamento dos cátions  $A$  e  $B$ . Enquanto no rutilo esses elementos ocupam posições aleatoriamente, e por isso a estrutura tem composição  $MO_2$ , no trirutilo os cátions  $A$  ocupam os vértices e os centros da célula unitária, e os cátions  $B$  ocupam posições em  $z \cong \frac{1}{6}, \cong \frac{1}{3}, \cong \frac{2}{3}, \cong \frac{5}{6}$ , como ilustram as Figura 2.1a e 2.1b.

O grupo espacial da estrutura trirutilo é o  $P4_2/mnm$ , que é tetragonal com multiplicidade geral 16. Esse também é o grupo espacial do rutilo. Contudo existem pelo menos três outros tipos de estruturas cristalográficas com a mesma fórmula química genérica  $AB_2O_6$ , com grupos espaciais  $P321$  (trigonal),  $P2_1/n$  (monoclínico) e  $Pbcn$  (ortorrômbico). A escolha cristalográfica do sistema parece depender fortemente da natureza dos átomos que ocupam os sítios  $A$  e  $B$ . Por exemplo, o  $FeTa_2O_6$  possui estrutura cristalográfica trirutilo tetragonal  $P4_2/mnm$ , enquanto que o  $FeNb_2O_6$  possui estrutura cristalográfica ortorrômbica  $Pbcn$ ; o  $CrTa_2O_6$  é monoclínico  $P2_1/n$ , e o  $MnSb_2O_6$  é da forma trigonal  $P321$ . A Tabela 2.1 apresenta algumas características cristalográficas de diversos com-



**Fig. 2.1:** Células unitárias: (a) rutilo MO<sub>2</sub>; (b) trirutilo AB<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.

postos com a fórmula genérica AB<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.

**Tab. 2.1:** Propriedades cristalográficas de alguns compostos com a fórmula genérica AB<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.

Composto	Grupo Espacial	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\beta$ (°)	T <sup>†</sup> (K)	Ref.
CrTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	$P2_1/n$	4,738(1)	4,7421(6)	9,2972(9)	90,55(1)	20	[21]
CuSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	$P2_1/n$	4,6349(1)	4,6370(1)	9,2931(10)	91,124(2)	300	[22]
FeTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	$P4_2/mnm$	4,749(2)		9,192(4)		300	[1]
CoTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	$P4_2/mnm$	4,7358(3)		9,1708(7)		300	[3]
NiSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	$P4_2/mnm$	4,62957(7)		9,19811(20)		50	[4]
NiTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	$P4_2/mnm$	4,71581(4)		9,11627(11)		50	[4]
CoSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	$P4_2/mnm$	4,6495(2)		9,2763(6)		300	[3]
MnSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	$P312$	8,8054(4)		4,7229(4)		300	[23]
FeNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	$Pbcn$	14,2367(16)	5,7322(3)	5,0433(3)		1,3	[24]
NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	$Pbcn$	14,0140(19)	5,6825(3)	5,0244(3)		1,3	[24]

<sup>†</sup> - Temperatura de medida.

A estrutura trirutilo possui quatro sítios não equivalentes na célula unitária, como mostrado na Tabela 2.2. A partir dessa tabela e da Figura 2.1b, observa-se que os planos formados pelos átomos que ocupam o sítio A são intercalados por dois planos de átomos que ocupam o sítio B.

Em torno dos sítios catiônicos estão localizados 6 átomos de oxigênio, dispostos de forma octaédrica. É conveniente uma análise mais detalhada dos *octaedros de oxigênio* formados ao redor dos sítios A, uma vez que neste estudo tal sítio é ocupado pelos íons

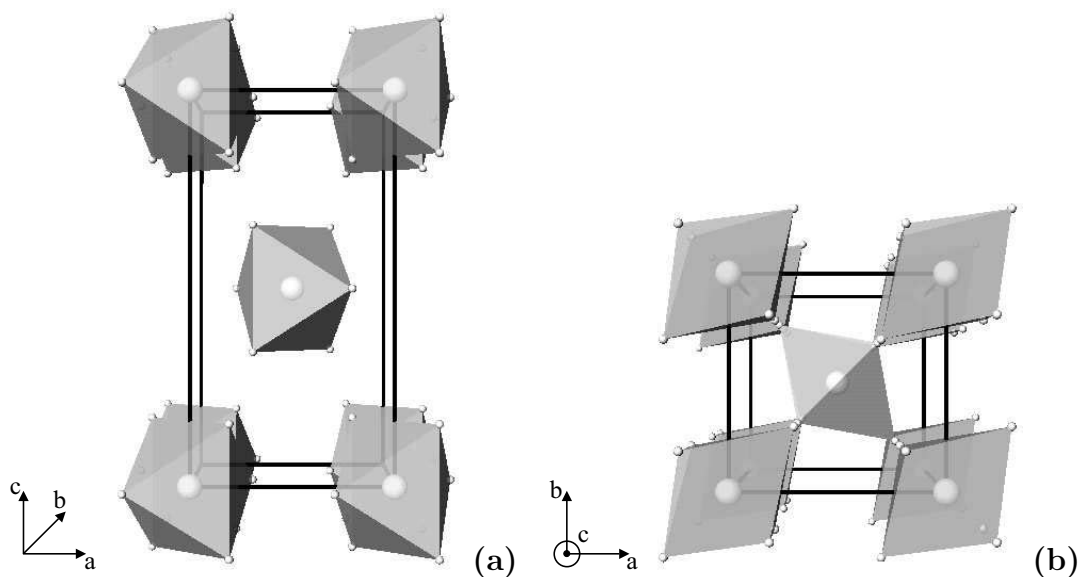


**Tab. 2.2:** Coordenadas cristalográficas dos átomos da estrutura trirutilo  $AB_2O_6$ .

Sítio	Posição de Wickoff	$x$	$y$	$z$
A	$2a$	0	0	0
B	$4e$	0	0	$0,33^\ddagger$
O1	$4f$	$0,3^\ddagger$	$0,3^\ddagger$	0
O2	$8j$	$0,3^\ddagger$	$0,3^\ddagger$	$0,32^\ddagger$

$^\ddagger$  - Valores médios.

magnéticos  $Fe^{2+}$  e  $Co^{2+}$ . As Figuras 2.2a e 2.2b ilustram esses octaedros projetados respectivamente nos planos  $ac$  e  $ab$ . Nota-se que cada família de octaedros no plano  $ab$  está girada de  $90^\circ$  graus em relação à subsequente. Observando a projeção no plano  $ab$  (Figura 2.2b) fica claro que os *eixos principais* dos octaedros, formados pela seqüência de átomos O1-A-O1, mostram-se orientados em determinada direção para os planos que compreendem os sítios A dos vértices da célula unitária, e tais eixos aparecem girados de  $90^\circ$  para o octaedro do átomo central. Essa característica parece ter papel fundamental na anisotropia magnética do sistema, influenciando na configuração magnética ordenada em cada composto. Além disso, outros fatores que parecem influenciar na definição da fase magnética são os tipos de elementos químicos que ocupam os sítios A e B.

**Fig. 2.2:** Octaedros de oxigênio formados em torno dos sítios A da célula do trirutilo  $AB_2O_6$  projetada no planos (a)  $ac$ , e (b)  $ab$ .

Na Tabela 2.3 são apresentadas características magnéticas dos compostos colocados na Tabela 2.1. Uma análise mais detalhada será feita mais adiante, entretanto para os

compostos com grupo espacial  $P4_2/mnm$  nota-se que mesmo possuindo grupo espacial igual, a troca de um elemento por outro pode resultar em outra fase magnética. Por exemplo, o FeTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> possui fase ordenada com uma célula  $(2a, 2b, 2c)$ , enquanto o CoTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> apresenta a fase descrita com uma célula  $(4a, 4b, 4c)$ . Da mesma forma a troca de Ta por Sb no composto NiTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ocasiona alteração de fase magnética.

Nas próximas seções serão discutidas as propriedades e configurações magnéticas do FeTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> e do CoTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Porém algumas propriedades são comuns para todos os compostos magnéticos com a forma trirutilo. O primeiro aspecto já foi comentado acima, se refere à anisotropia causada pelos átomos de oxigênio que envolvem os átomos magnéticos. Além disso, todos os compostos até agora reportados na literatura são paramagnéticos em temperatura ambiente e se ordenam em fases antiferromagnéticas em baixa temperatura, entre 10 e 2 K. Um comportamento bidimensional de curto alcance pode ser observado desde a temperatura ambiente até por volta dos 15 K, onde ocorre o máximo na curva de susceptibilidade magnética. Mais abaixo desse valor de temperatura, há evidências de que o comportamento passa a ser de longo alcance, embora ainda de baixa dimensionalidade, até a temperatura de Néel quando a amostra passa a ter fase magnética tridimensional ordenada e de longo alcance.

**Tab. 2.3:** Propriedades magnéticas de alguns compostos com a fórmula genérica AB<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.

Composto	$T_N$ (K)	$T_{\chi_{\max}}$ (K)	Célula Magnética	$DI^{\dagger\dagger}$	Ref.
CrTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	10,3(1)	13(2)	$(4a, 4b, 4c)$	9,9	[21]
CuSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	9(1)	60	$(2a, 2b, 2c)$ ou $(2a, b, 2c)$	5,5	[22]
FeTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	8,5	15(1)	$(2a, 2b, 2c)$	3,3	[1]
CoTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	6,63(5)	15,6(2)	$(4a, 4b, 4c)$	0,9	[3]
NiSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	2,5	36	$(2a, 2b, 2c)$ ou $(2a, b, 2c)$	0,0	[25]
NiTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	10,3(1)	25(3)	$(4a, 4b, 4c)$	0,0	[4], [26]
MnSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	11,92(5)	12,5	incomensurável	-	[23]
CoSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	13,0(2)	31(1)	$(2a, 2b, 2c)$ ou $(2a, b, 2c)$	2,1	[3]
FeNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	4,9	10 ~ 25	$(2a, 2b, c)$ e $(a, 2b, c)$	-	[24]
NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	5,7	10 ~ 25	$(2a, 2b, c)$ e $(a, 2b, c)$	-	[24]

<sup>††</sup> - Índice de Distorção dos octaedros de oxigênio, discutido na seção 4.1.

## 2.2 Propriedades Cristalográficas e Magnéticas do FeTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

Serão apresentados aqui os resultados obtidos por Takano e Takada (1970), Weitzel e Klein (1973), Eicher *et al.* (1986), Kremer *et al.* (1988), Muraoka *et al.* (1988), Zawislak *et al.* (1995) e Zawislak *et al.* (1997).

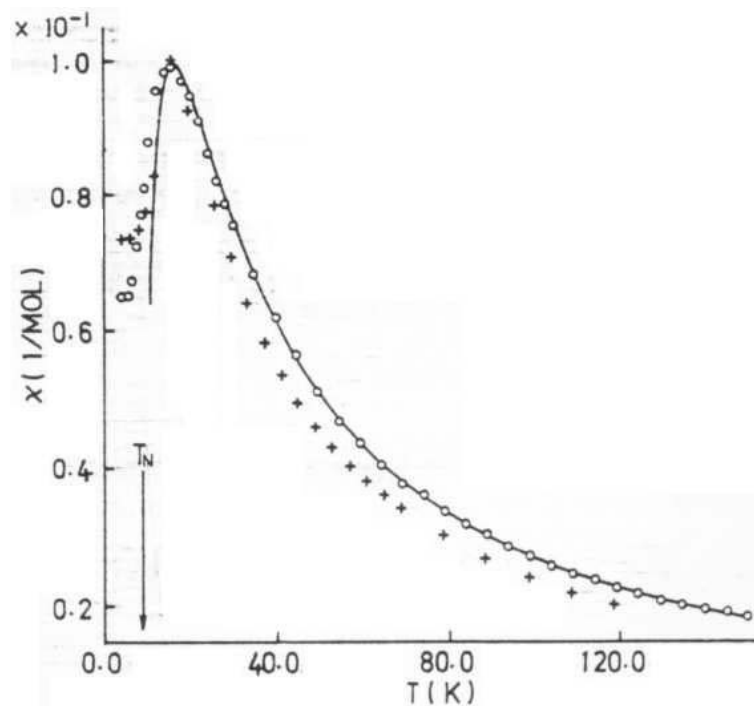
Os parâmetros de rede e posições atômicas obtidos a partir de difratometria de raios-X aparecem na Tabela 2.4. Em todos os trabalhos, o grupo espacial  $P4_2/mnm$  foi confirmado com baixos valores de  $R_{wp}$ ; somente Takano e Takada (1970) não utilizaram o Método Rietveld para ajuste do difratograma de raios-X.

**Tab. 2.4:** Resultados obtidos a partir da DRX do FeTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> para alguns autores.

Parâmetro	Takano e Takada	Weitzel e Klein	Eicher <i>et al.</i>	Zawislak <i>et al.</i>
$a$ (Å)	4,67	4,7415(2)	4,749(2)	4,754(6)
$c$ (Å)	9,14	9,1803(5)	9,192(4)	9,197(5)
$B_{iso}(\text{Fe})$ (Å <sup>2</sup> )		0,5(1)	0,7(4)	0,5(1)
$z(\text{Ta})$		0,333(1)	0,333(1)	0,331(1)
$B_{iso}(\text{Ta})$ (Å <sup>2</sup> )		0,8(1)	0,5(4)	0,4(1)
$x(\text{O1})$		0,309(1)	0,307(1)	0,287(8)
$B_{iso}(\text{O1})$ (Å <sup>2</sup> )		0,4(1)	0,4(4)	0,5(2)
$x(\text{O2})$		0,2949(5)	0,297(3)	0,296(1)
$z(\text{O2})$		0,3232(4)	0,322(1)	0,313(2)
$B_{iso}(\text{O2})$ (Å <sup>2</sup> )		0,73(7)	0,7(3)	0,4(2)
$R_{wp}$ (%)		3,7	2,8	7,91

Curvas de susceptibilidade magnética ( $\chi$ ) bastante similares foram obtidas pelos diversos autores, como a ilustrada na Figura 2.3. Pode-se observar um pico bastante largo em torno de 15 K com um ponto de inflexão em torno de 9 K. Para todas as curvas de  $\chi$  foi possível ajustar uma reta de acordo com a Lei de Curie-Weiss para alta temperatura e obter as constantes  $C$ ,  $\theta$  e o valor do momento magnético efetivo no sítio do Fe. Os valores obtidos por Takano e Takada (1970), Eicher *et al.* (1986) e Zawislak *et al.* (1997) foram, respectivamente  $C = 3,0; 3,16$  e  $3,2$  (uem/mol Oe K);  $\theta = -8, -11$  e  $-8,7$  K; e  $\mu_{eff} = 4,9; 5,02$  e  $5,06 \mu_B$ .

Já os resultados obtidos a partir de medidas de calor específico ( $C_p$ ) mostraram um pico bastante agudo indicando uma transição de primeira ordem ( $T_N$ ) em 8,5 K para Eicher *et al.* (1986), 8,1 K para Kremer *et al.* (1988), e 8,7 K para Zawislak *et al.* (1997). Para



**Fig. 2.3:** Curva de  $\chi(T)$  do  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  (círculos) ajustada por Eicher *et al.* (1986) (símbolos “+”), e por Muraoka *et al.* (1988) (linha cheia).

todos esses, a forma do calor específico obtido reflete um comportamento bidimensional e de curto alcance acima da temperatura de máximo da susceptibilidade em  $\cong 15$  K, uma vez que as curvas de  $C_p$  apresentaram valores relativamente altos na região entre 10 e 20 K. Aliás, este decaimento lento do  $C_p$  nessa região é apontado por Zawislak *et al.* (1997) como um indício de que boa parte da entropia seja obtida para valores acima da temperatura de ordem. A contribuição magnética  $C_m$  na curva do calor específico foi obtida por Zawislak *et al.* (1997) a partir da fórmula proposta por Fisher em 1962 [14].

$$C_m = A \frac{\partial(\chi T)}{\partial T}, \quad (2.1)$$

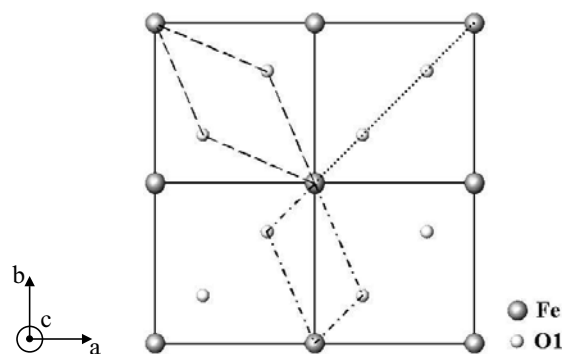
onde  $A$  é uma constante de proporcionalidade. Essa fórmula é bastante útil, pois a partir dos dados de susceptibilidade magnética, chega-se à forma da contribuição magnética ao calor específico.

Kremer *et al.* (1988), utilizando uma medida de calor específico do  $\text{MgTa}_2\text{O}_6$  para extrair a contribuição de rede do  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ , obtiveram que  $C_m$  anula-se para temperatura em torno de 50 K, i. e., quase cinco vezes o valor de  $T_N$ , indicando novamente a presença de contribuições de curto alcance. Calculando-se a entropia a partir da relação

$$S = \int_0^\infty \frac{C_m}{T} dT, \quad (2.2)$$

mostra-se que a contribuição abaixo de  $T_N$  não ultrapassa a  $1/3$  do valor total. Para altos valores de  $T$  a entropia tende assintoticamente para  $1,17R$ , onde  $R = 8,315 \text{ J/K}$  é a constante molar dos gases. Esse valor, muito próximo de  $R \ln(3)$ , sugere que o  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  é um sistema de  $S = 1$ , uma vez que teoricamente o valor assintótico da entropia tende a  $R \ln(2S + 1)$  [47].

Finalmente, para estimar as constantes de troca, três modelos foram sugeridos. O primeiro modelo, é descrito no trabalho de Eicher *et al.* (1986) onde é sugerido que as interações intra-planos seriam mais fortes do que as interações inter-planos, devido às diferenças de caminhos de interação. Cada íon de  $\text{Fe}^{2+}$  estaria interagindo com 4 primeiros vizinhos de  $\text{Fe}^{2+}$ , através de um íon de  $\text{O}^{2-}$  do tipo 1 que formariam ângulos de  $\approx 115^\circ$  entre duas distâncias, uma de  $\approx 2,1 \text{ \AA}$  e outra de  $\approx 3,5 \text{ \AA}$ . Esses caminhos de interação  $J_1$  são ilustrados com linhas ponto-tracejadas na Figura 2.4, a qual mostra 4 células unitárias. As interações com os segundos vizinhos se dão de duas formas distintas. Seja via um caminho de troca  $J_2$  do tipo Fe-O1-O1-Fe (linhas pontilhadas), com todos os ângulos valendo  $180^\circ$  e as separações Fe-O1 valendo  $\approx 2,1 \text{ \AA}$  e O1-O1 valendo  $\approx 2,6 \text{ \AA}$ ; seja via dois caminhos equivalentes  $J'_2$  do tipo Fe-O1-Fe (linhas tracejadas), onde os ângulos formados nos oxigênios valem  $\approx 160^\circ$  e as distâncias Fe-O1 valem  $\approx 3,5 \text{ \AA}$ . Os autores usam o argumento de que os momentos magnéticos alinham-se nas direções  $\langle 110 \rangle$  e  $\langle \bar{1}10 \rangle$  para mostrar que as interações de segundos vizinhos são mais fortes do que as de primeiros vizinhos.



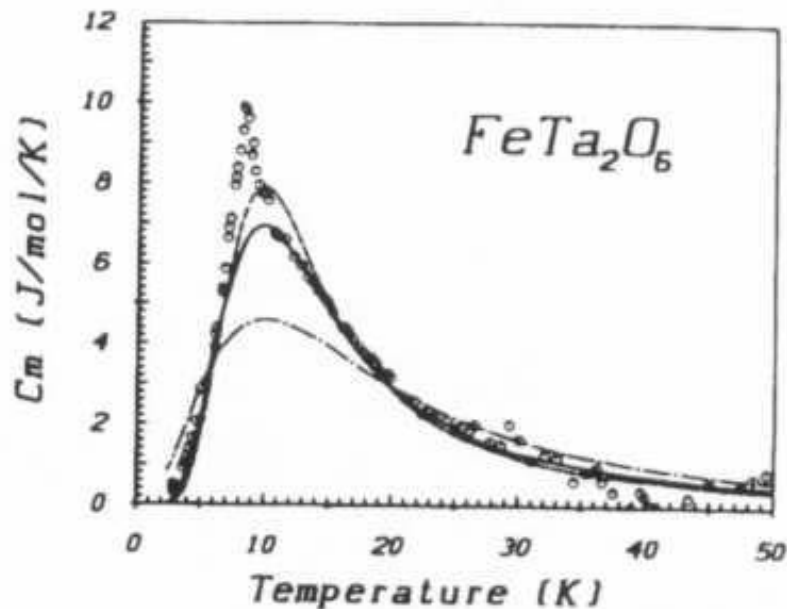
**Fig. 2.4:** Caminhos de interação possíveis ligando os átomos de Fe via os átomos de oxigênio do tipo 1.

Após essa análise acerca dos caminhos de interação no plano  $ab$  do  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ , os autores

sugerem dois possíveis modelos para descrever as interações do  $\text{Fe}^{2+}$ . O primeiro deles é do tipo Heisenberg 2D, com  $S = 2$  e  $g \approx 2$ . O segundo é um modelo tipo Ising 2D, com *spin* efetivo  $S = \frac{1}{2}$ ,  $4 < g_{\parallel} < 10$  e  $g_{\perp} \approx 0$ .

Nenhum ajuste com valores razoáveis do fator  $g$  foram encontrados em 3D para a hipótese de  $S = 2$ . Entretanto, para o caso de  $S = \frac{1}{2}$  em 1D, os autores obtiveram um ajuste razoável com um fator  $g = 5,33$  e  $J = -12,1$  K, ilustrado na Figura 2.3 com o símbolo “+”. A avaliação dos autores em relação à discrepância desse ajuste na região de alta temperatura é de que os cálculos não levavam em conta as contribuições de van Vleck para os níveis excitados, que seriam quantitativamente importantes nessa região.

A mesma equipe de pesquisadores publicou um segundo artigo [7], no qual os ajustes para estimar os valores das constantes de troca modificaram drasticamente. Três novos ajustes da contribuição magnética ( $C_m$ ) da curva do calor específico (círculos na Figura 2.5) foram feitos considerando  $S = 1$  para o do  $\text{Fe}^{2+}$ . O primeiro foi para o caso puramente de Heisenberg, quando  $J_{\perp} = J_{\parallel}$  (curva inferior na Figura 2.5), obtendo uma constante de troca  $J = -12$  K. O segundo foi para o caso puramente de Ising, quando  $J_{\perp} = 0$  (curva superior na Figura 2.5), obtendo  $|J| = 8$  K. E o terceiro ajuste considerava o caso em que  $J_{\perp}/J_{\parallel} = 0,25$ ; obtendo  $J_{\parallel} = -16$  K (curva intermediária na Figura 2.5).



**Fig. 2.5:** Curva do  $C_m$  do  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  (círculos) obtida e ajustada por Kremer *et al.* (1988). Detalhes descritos no texto.

O terceiro artigo sugerindo um modelo para o comportamento magnético do  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ ,

é o de Muraoka *et al.* (1988). Esses autores consideram que a explicação envolvendo as contribuições de van Vleck para a discrepância admitida por Eicher *et al.* (1986) não era suficiente para justificar tamanha diferença de valores, uma vez que tais contribuições estão na ordem de  $10^{-4}$  (uem/mol Oe). Propõe-se no trabalho uma expansão em séries de temperatura considerando o sistema como bidimensional, com  $S = 2$  e seguindo um hamiltoniano para uma célula quadrada, que levava em conta as contribuições de primeiros e segundos vizinhos, uma anisotropia alinhada na direção do eixo fácil dos octaedros de oxigênio e um termo de Zeeman com os fatores  $g_{\parallel}$  e  $g_{\perp}$ . Uma discussão mais detalhada desse modelo encontra-se na seção 3.7, na página 51.

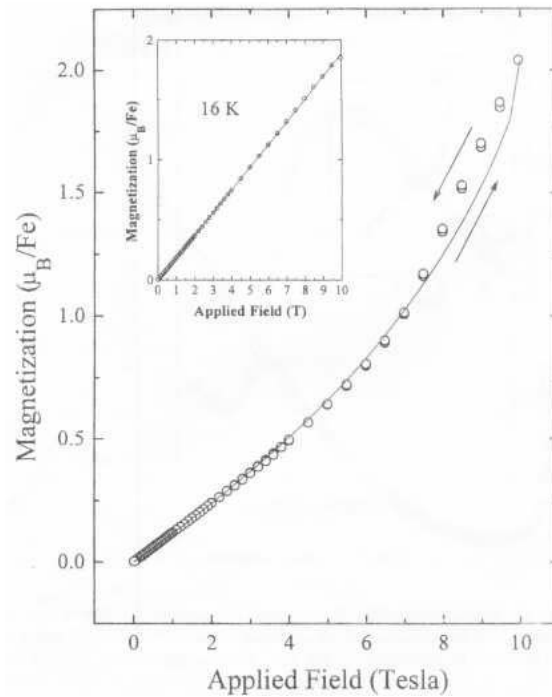
Um ajuste razoável, traçado com a linha cheia na Figura 2.3, foi obtido com os valores  $-0,41 \leq \frac{J_1}{k_B} \leq -0,39$ ;  $0,6 \leq \alpha \left( \equiv \frac{J_2}{J_1} \right) \leq 0,9$ ;  $6,7 \leq \frac{D}{k_B} \leq 7,1$ ;  $2,98 \leq g_{\parallel} \leq 3,02$  e  $1,09 \leq g_{\perp} \leq 1,14$ .

Muraoka *et al.* (1988) ainda observam que para um composto que segue o modelo de Ising 2D a configuração magnética tipo *super-antiferromagnética* só é estabelecida como estado fundamental se  $|J_1| > 2J_2$ . A configuração super-antiferromagnética é aquela que possui os momentos magnéticos distribuídos de forma antiferromagnética simples ao longo dos três eixos. Uma vez que o valor de anisotropia, entre 6,7 e 7,1 K, é considerado alto, é razoável admitir um modelo tipo Ising 2D para o  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ . O valor de  $\alpha$ , *i.e.*, de  $\frac{J_2}{J_1}$ , entre 0,6 e 0,9 viola a inequação  $|J_1| > 2J_2$ , e reforça a expectativa quanto à configuração magnética do  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ .

Zawislak *et al.* (1997) obtiveram curvas de magnetização em função do campo aplicado para o composto  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  na forma policristalina. Foi utilizado um magnetômetro de extração com campo aplicado de até 10 T, em diversas temperaturas desde 1,4 até 300 K. Na Figura 2.6 são mostradas duas dessas medidas. A curva maior foi obtida em 1,4 K, enquanto no quadro menor apresenta-se a curva obtida em 16 K. Os autores concluem que acima de 15 K o composto é paramagnético, dado a linearidade das curvas de  $M(H)$ . Para valores abaixo de 15 K foi possível observar curvas  $M(H)$  com aumento da susceptibilidade (declividade) entre 6 e 8 T.

Na Figura 2.6 também aparecem os ajustes feitos no trabalho a partir do método de primeiros princípios. Chama a atenção a qualidade dos ajustes, mesmo com as curvas tendo sido obtidas com amostras policristalinas. Para estimar a magnetização foi considerada a estrutura magnética ilustrada na Figura 2.7b, obtida por Eicher *et al.* (1986).

Weitzel e Klein (1973) e Eicher *et al.* (1986) publicaram resultados obtidos a partir de difração de nêutrons (DN) do  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ . Ambos os difratogramas medidos acima de  $T_N$



**Fig. 2.6:** Curvas de magnetização  $M(H)$  do  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  à 1.4 e 16 K, medidas por Zawislak *et al.* (1997).

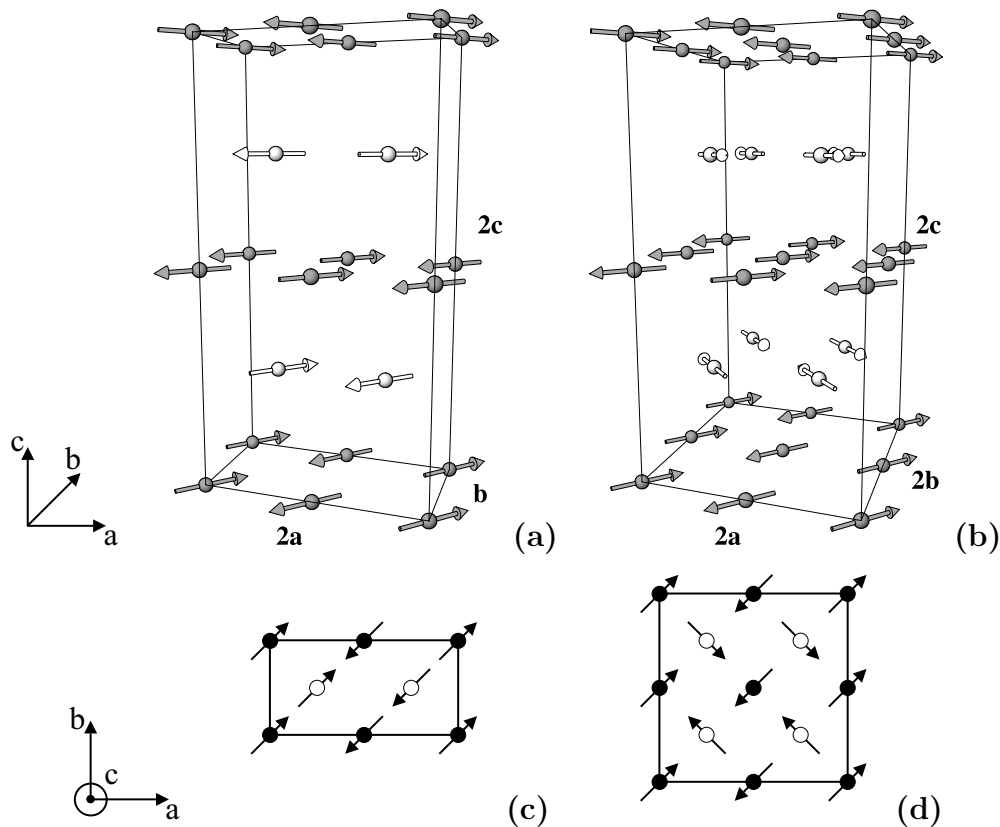
mostraram somente os picos cristalográficos da estrutura atômica, ao passo que abaixo de  $T_N$  foi possível observar novas reflexões em baixos ângulos, consistentes com uma ordem magnética 3D.

Os autores informam que esse novo conjunto de reflexões pôde ser indexado considerando-se dois modelos diferentes. O modelo I, levando em conta uma célula magnética do tipo  $(2a, b, 2c)$  – ou  $(a, 2b, 2c)$ , devido à simetria tetragonal; e o modelo II através de uma célula magnética do tipo  $(2a, 2b, 2c)$ . A diferença básica entre esses dois modelos está relacionado às direções dos momentos magnéticos dos átomos de Fe. As Figuras 2.7a e 2.7b ilustram os modelos I e II respectivamente.

No modelo I, os momentos magnéticos são todos no plano  $ab$  e na direção  $\langle 110 \rangle$ , sendo anti-paralelos nas direções  $\langle 100 \rangle$  e  $\langle 001 \rangle$ , e paralelos na direção  $\langle 010 \rangle$ . Já o modelo II é mais complexo e pode ser pensado como duas sub-redes do modelo I, deslocadas de um vetor  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  e com os momentos da segunda sub-rede girados de  $90^\circ$  em relação à primeira. Assim, os momentos magnéticos da primeira sub-rede estariam alinhados na direção  $\langle 110 \rangle$  e os momentos da segunda sub-rede estariam alinhados na direção  $\langle \bar{1}10 \rangle$ .

Porém, para DN de amostras policristalinas, os modelos I e II são indistinguíveis, conforme inferem Weitzel e Klein (1973) e Eicher *et al.* (1986). Fez-se necessária outra técnica





**Fig. 2.7:** Modelos (a) I ( $2a, b, 2c$ ) e (b) II ( $2a, 2b, 2c$ ) para estrutura magnética do  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  propostos por Eicher *et al.* (1986). Aparecem ilustrados somente os átomos de Fe localizados nos vértices (átomos escuros) e nos centros (átomos claros). Em (c) e (d) são ilustradas as representações 2D dos dois primeiros planos atômicos das estruturas.

de medida, tal como a espectroscopia Mössbauer (EM), capaz de indicar a orientação relativa dos momentos magnéticos. Takano e Takada (1970) fizeram medidas de EM do  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  antes da disponibilidade da técnica de DN e obtiveram os momentos magnéticos dos ions de  $\text{Fe}^{2+}$  alinhados a  $20^\circ$  do eixo  $c$ , claramente inconsistentes com os ajustes de DN segundo Eicher *et al.* (1986).

Destaca-se outra publicação acerca da EM do  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ , que é o trabalho de Zawislak *et al.* (1995). Nesse, não só os espectros em 300, 77 e 4,2 K foram tomados, como também em 15, 10 e 9,75 K. Os espectros medidos acima de 10 K (Figura 2.8) foram ajustados através de um dubleto quadrupolar típico de um material em seu estado paramagnético. Abaixo de 9,75 K, surgem picos de absorção bastante assimétricos, típicos de uma transição de fase magnética. O campo *hiperfino*  $H$  tem um salto de 0 na temperatura de 15 K, passando a 5 kG em 10 K até um patamar de 254 kG em 4,2 K. Os valores dos ajustes

Mössbauer de Zawislak *et al.* (1995) encontram-se na Tabela 2.5, onde  $H$  é o campo magnético efetivo médio nos sítios de Fe;  $\Delta H$  é a diferença entre os máximos e mínimos valores de  $H$  usados na distribuição de campo;  $\Delta E_Q$  é o desdobramento quadrupolar;  $\delta_{\text{Fe}}$  é o deslocamento isomérico em relação ao  $\alpha$ -Fe;  $\Gamma$  é a largura de linha a meia altura e  $\eta$  é o parâmetro de assimetria do tensor gradiente de campo elétrico (GCE).

**Tab. 2.5:** Parâmetros *hiperfinos* obtidos por Zawislak *et al.* (1995) através dos ajustes Mössbauer do FeTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. O parâmetro de deslocamento isomérico é relativo ao  $\alpha$ -Fe.

$T$ (K)	4,2	8	9,75	10	15	300
$H$ (kG)	254	251	207	5	-	-
$\Delta H$ (kG)	4	8	17	-	-	-
$\Delta E_Q$ (mm/s)	3,15	3,16	3,16	3,11	3,17	3,06
$\delta_{\text{Fe}}$ (mm/s)	1,23	1,26	1,28	1,25	1,26	1,12
$\Gamma$ (mm/s)	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27
$\eta$	0,33	0,32	0,31	0,33	-	-

Segundo Eicher *et al.* (1986) e Zawislak *et al.* (1995), os ajustes foram feitos através de um Hamiltoniano *hiperfino* da forma  $\mathcal{H}_{HF} = \mathcal{H}_M + \mathcal{H}_Q$ , onde  $\mathcal{H}_M$  é a interação de campo *hiperfino* e  $\mathcal{H}_Q$  é a interação quadrupolar. A primeira interação é de natureza magnética e é dada por

$$\mathcal{H}_M = -a_0[I_{z^*} \cos \theta + (I_{x^*} \cos \phi + I_{y^*} \sin \phi) \sin \theta],$$

enquanto a segunda, dada por

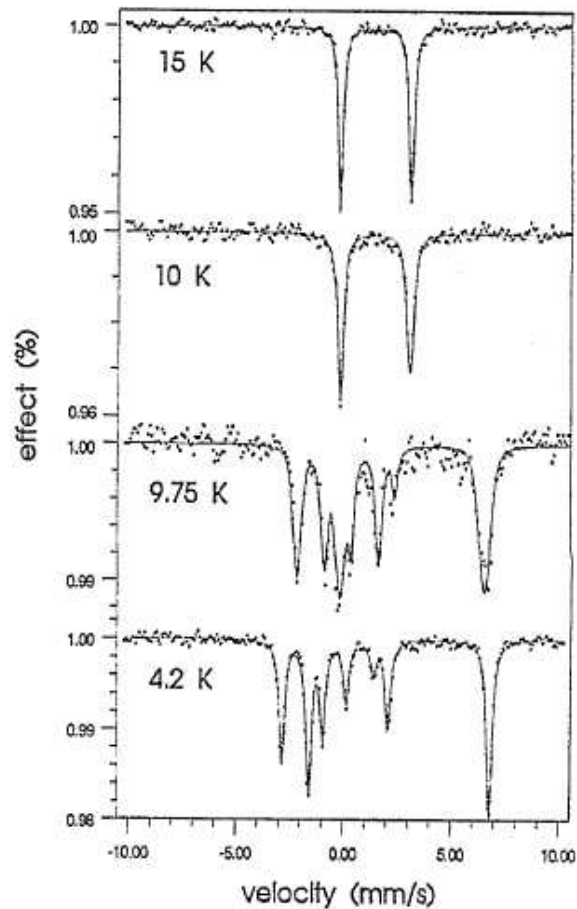
$$\mathcal{H}_Q = A_Q[3I_{z^*}^2 - I^2 + \eta(I_{x^*}^2 - I_{y^*}^2)],$$

é de natureza elétrica. As constantes  $a_0$  e  $A_Q$  são dadas por

$$a_0 = g\mu_N H_{eff}$$

$$A_Q = \frac{e^2 Q_e V_{z^*z^*}}{[4I_2(2I_e - 1)]},$$

onde  $H_{eff}$  é o campo magnético efetivo,  $I$  é o *spin* nuclear ou componente de *spin* e aparece subscrito com “ $g$ ” e “ $e$ ”, conforme se trate do estado fundamental ou excitado, respectivamente. Os ângulos polar e azimutal são  $\theta$  e  $\phi$ , respectivamente entre o eixo do campo interno e o eixo principal do tensor GCE.  $V_{z^*z^*}$  é a componente principal do tensor



**Fig. 2.8:** Espectros Mössbauer para o  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ , obtidos por Zawislak *et al.* (1995) nas temperaturas indicadas.

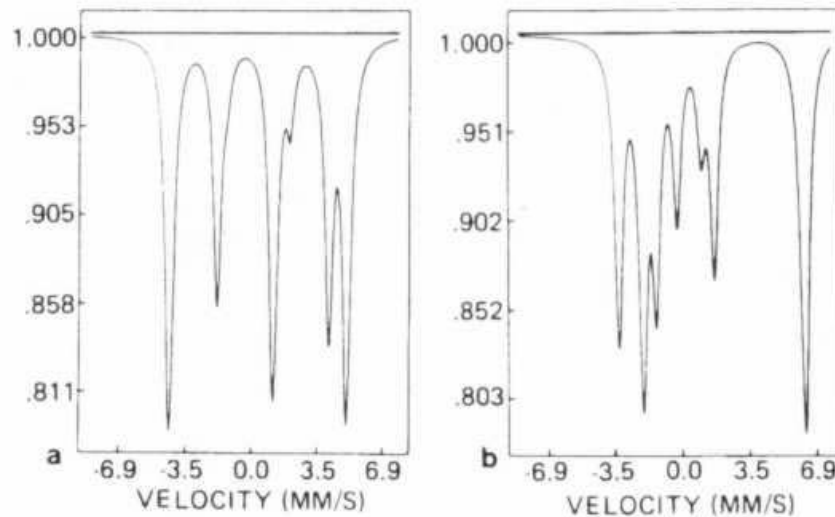
GCE, e  $\eta = |V_{x^*x^*} - V_{y^*y^*}|/V_{z^*z^*}$  é o parâmetro de assimetria.  $Q$  é o momento quadrupolar nuclear.

O cuidado que deve-se tomar, entretanto, é para não confundir os eixos cristalográficos  $xyz$  com os eixos dispostos nos íons de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $x^*y^*z^*$ , alinhados conforme os eixos principais dos octaédros de oxigênios<sup>1</sup>.

Com as informações acima, os autores simularam espectros Mössbauer para os casos em que (a) todos os momentos magnéticos estão alinhados na mesma direção, e (b) todos os momentos magnéticos estão orientados conforme as direções principais dos octaedros de oxigênio que os envolvem. No artigo, foi definido o ângulo  $\theta$  como a diferença entre os ângulos das direções dos momentos no plano  $ab$ , de tal forma que em (a)  $\theta = 0$ , e em (b)  $\theta = 90^\circ$ . Ambas simulações, mostradas na Figura 2.9, foram feitas considerando

<sup>1</sup> A Figura 3.8 na página 52 mostra os eixos dispostos corretamente

os momentos magnéticos no plano  $ab$ , ou seja, com  $\phi = 0$ . Dessa forma, é indicado no trabalho que a forma da medida de Mössbauer tomada em 4,2 K do  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  (mostrada na Figura 2.8) corresponde à Figura 2.9b, simulado para o caso onde as direções dos momentos magnéticos entre planos adjacentes estão orientadas perpendicularmente.



**Fig. 2.9:** Simulações de espectros de Mössbauer feitos por Eicher *et al.* (1986) para os casos quando (a)  $\theta = 0$ ,  $\phi = 0$ , e (b)  $\theta = 90^\circ$ ,  $\phi = 0$ .

Desta forma, concluíram que o modelo II, ilustrado na Figura 2.7b é a opção correta para a configuração magnética do composto  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ . Os valores finais obtidos por Eicher *et al.* (1986) foram de fato  $\theta = 6(1)^\circ$  e  $\phi = 0$ , ou seja, com os momentos magnéticos praticamente paralelos ao eixo  $z^*$ , sejam os átomos dispostos nos vértices ou nos centros.

Os valores do momento ordenado no sítio do Fe, obtidos via DN, foram reportados como 4,01 e 3,69(7)  $\mu_B$  por Weitzel e Klein (1973) e Eicher *et al.* (1986), respectivamente.

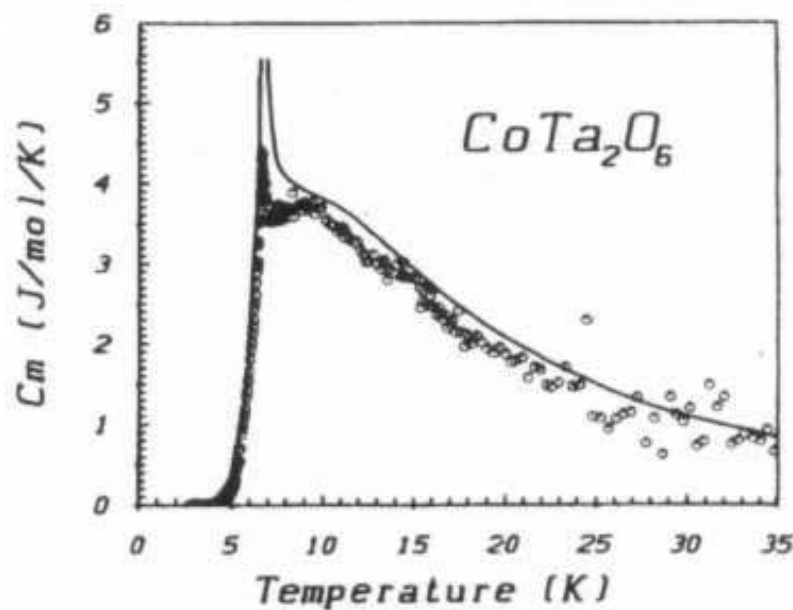
## 2.3 Propriedades Cristalográficas e Magnéticas do $\text{CoTa}_2\text{O}_6$

A presente revisão baseia-se nos trabalhos de Takano e Takada (1970), Kremer *et al.* (1988), Kremer e Greedan (1988) e Reimers *et al.* (1989). Duas rotas de preparação foram usadas. Takano e Takada (1970) utilizam  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  tratados termicamente ao ar, ao passo que Reimers *et al.* (1989) utilizam misturas dos óxidos  $\text{CoO}$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , empastilhados e tratados termicamente a 1050 °C durante 48 h, recozendo eventualmente as amostras

para obtenção de uma fase única de tritútilo. Nesses trabalhos também são apresentados resultados de difratometria de raios-X, detalhados na Tabela 2.6.

**Tab. 2.6:** Resultados obtidos a partir da DRX do  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  para alguns autores.

Parâmetro	Takano e Takada (1970)	Reimers <i>et al.</i> (1989)
$a$ (Å)	4,73	4,7358(3)
$c$ (Å)	9,16	9,1708(7)
$B_{iso}(\text{Fe})$ (Å <sup>2</sup> )		0,9(3)
$z(\text{Ta})$		0,3304(4)
$B_{iso}(\text{Ta})$ (Å <sup>2</sup> )		0,48(5)
$x(\text{O1})$		0,3109(7)
$B_{iso}(\text{O1})$ (Å <sup>2</sup> )		0,48(9)
$x(\text{O2})$		0,2967(4)
$z(\text{O2})$		0,3255(4)
$B_{iso}(\text{O2})$ (Å <sup>2</sup> )		0,92(6)
$R_{wp}$ (%)		4,4

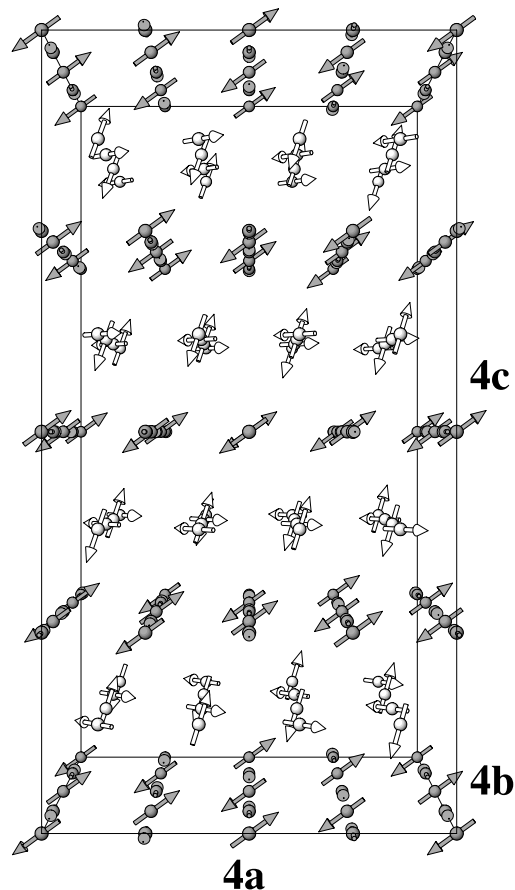


**Fig. 2.10:** Curva do  $C_m$  do  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  (círculos) obtida e ajustada por Kremer *et al.* (1988). Detalhes descritos no texto.

Os resultados de susceptibilidade magnética mostraram, tal como para o  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ , um pico alargado com máximo entre 14 e 18 K. Kremer e Greedan (1988) também informam que  $T_N = 6,63$  K. A Lei de Curie-Weiss foi observada para a parte de alta temperatura. Os

valores obtidos por Takano e Takada (1970) foram  $C = 3,52$  (uem/mol Oe K);  $\theta = -35$  K; e  $\mu_{eff} = 5,31 \mu_B$ .

Kremer *et al.* (1988) fizeram medidas de calor específico. A temperatura de ordenamento magnético é confirmada através do pico bastante agudo centrado em 6,67 K. Os autores concluem que contribuições de ordem de curto alcance persistem até pelo menos seis vezes o valor de  $T_N$ . A entropia total fica em torno de  $0,57R$ , indicando um estado com  $S = 1/2$ . A maior parte da entropia ( $\cong 91\%$ ) é obtida acima de  $T_N$ . Para separação da parte magnética,  $C_m$ , foi utilizado o  $\text{MgTa}_2\text{O}_6$ . Um ajuste de  $C_m$  foi possível usando o modelo de Ising, via soluções de Onsager [28]. Na Figura 2.10 é mostrado  $C_m$  e o ajuste obtido com as constantes de troca  $|J_1| = 11,8$  K e  $|J_2| = 0,2$  K, sugerindo que o composto possui um caráter bastante anisotrópico.



**Fig. 2.11:** Modelo proposto por Reimers *et al.* (1989) para a estrutura magnética do  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$ . Aparecem ilustrados somente os átomos de Co.

A diferença entre os valores experimentais e calculados é atribuída pelos autores a uma possível subtração imprópria da contribuição de rede de  $C_p$ . É inferido ainda que

por apresentar um valor negativo de  $\theta$  de Curie-Weiss,  $J_i$  deve ser negativo. E, o valor de  $J_1/J_2 \cong 60$  é atribuído ao fato dos cátions  $\text{Co}^{2+}$  estarem arranjados em cadeias que favorecem uma interação magnética 1D.

Resultados obtidos a partir de difração de nêutrons foram publicados por Reimers *et al.* (1989). A estrutura magnética obtida pelos autores foi considerada significativamente mais complexa que a do  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ . A menor célula que indexava todos os picos magnéticos era  $(2\sqrt{2}a, 2\sqrt{2}a, 4c)$ , que no sistema de eixos cristalinos corresponde a  $(4a, 4a, 4c)$ . No texto do trabalho encontra-se: “*In order to simplify the task of modeling the intensities, the structure was analysed in terms of a helical spin arrangement*”.

Todas as reflexões magnéticas puderam ser indexadas com um vetor de propagação  $\vec{k}_0 = (\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$ . A configuração magnética foi descrita como duas sub-redes com momentos magnéticos dispostos de forma helicoidal. Entretanto, não foi possível refinar tal modelo via método Rietveld. Os autores usaram uma alternativa mais elaborada, a partir da expansão dos vetores de *spin* em termos das suas componentes de Fourier.

Não serão tratados aqui os detalhes desta expansão. No entanto, uma discussão acerca desses resultados é feita seção 4.2.3, no Capítulo de Resultados e Discussões. O módulo do momento magnético obtido foi  $3,31 \mu_B$ . A Figura 2.11 foi feita a partir de dois esquemas de representação colocados no trabalho.

## 3. Materiais e Métodos

### 3.1 Preparação das Amostras

As amostras de  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  foram preparados a partir de misturas estequiométricas de Fe metálico,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Os pós, imersos em etanol, foram moídos em almofariz de ágata até atingirem granulação de 320 mesh. Pastilhas obtidas por compactação foram submetidas a um tratamento térmico em vácuo (pressão de  $\cong 10^{-5}$  Torr) a uma temperatura de 1320 K, durante 48 h, finalizado com um resfriamento de 15 K/h.

Já as amostras de  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  foram preparadas a partir de misturas estequiométricas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Após a moagem e o empastilhamento, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico realizado com temperatura de 1320 K (tal como para o  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ ), porém ao ar. As amostras do sistema  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$  foram preparadas com misturas estequiométricas de  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  e  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$ , e após tratadas termicamente como o  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ .

Para as medidas de susceptibilidade magnética, magnetização e calor específico foram preparadas pastilhas com massa em torno de 0,15 g. Para as medidas de difração de raios-X foram utilizadas amostras com massa em torno de 0,25 g, na forma de pó. Para difração de nêutrons a quantidade mínima necessária de amostra em pó é de aproximadamente 2 g.

### 3.2 Fundamentos de Difração de Raios-X (DRX)

Nesta seção serão apresentados os conceitos básicos referentes à técnica DRX. Será dada ênfase às equações que descrevem a intensidade de linha e os fatores que a influenciam, pois esses são conceitos necessários para posterior discussão do método Rietveld. Por outro lado, não serão discutidos os aspectos experimentais da DRX, uma vez que esses já fazem parte da rotina dos laboratórios do IF-UFRGS [29, 30, 31]. Serão especificadas, porém, as condições experimentais do difratômetro usado e dos difratogramas apresentados neste trabalho. O texto a seguir é baseado em Klug e Alexander (1954), Cullity (1959), Isnard



(1993) e Kinast (2000).

### 3.2.1 Lei de Bragg

Os elementos que fazem parte da técnica DRX são basicamente um feixe incidente, a amostra que servirá como rede de difração e os feixes difratados, como ilustra a Figura 3.1, além de detectores, fendas, motores de rotação, sistemas de contagem, etc. A idéia básica da difração está ligada às relações de fase das ondas difratadas. Se essas estão em fase, diz-se que esta posição de contagem do aparato experimental gera um pico difratado.

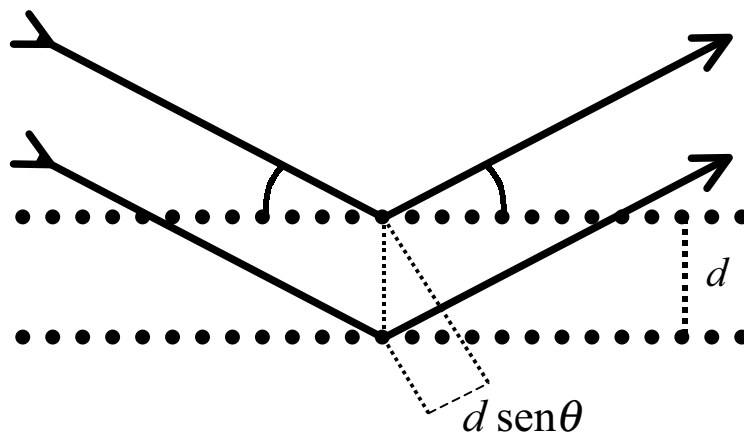


Fig. 3.1: Representação esquemática da DRX.

O ângulo  $\theta$  é o ângulo entre o feixe incidente e o plano da amostra. Os planos de uma família – formados pelos átomos da amostra – são todos paralelos e possuem uma distância interplanar  $d$  constante. As ondas difratadas estarão em fase se a diferença de caminho percorrido por um feixe em relação a outro for um múltiplo inteiro do comprimento de onda, que é a condição descrita pela lei de Bragg

$$2d \sin \theta = n\lambda,$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente e  $n$  é a ordem de difração. As reflexões de ordem superior a 1 são de baixa intensidade, contribuindo essencialmente para a elevação da linha base, de modo que na prática a forma usual da lei de Bragg é

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda,$$

onde  $hkl$  são os índices de Miller.

Cada material cristalino pode ser caracterizado por um determinado grupo espacial, apresentando uma família de reflexões centradas nos ângulos  $\theta_{hkl}$ , mais conhecidos como *ângulos de Bragg*. O grupo espacial define os conjuntos de planos  $hkl$  existentes no material, ou de outra forma, define as ausências sistemáticas nos índices  $hkl$  desse material. A relação entre as distâncias interplanares  $d_{hkl}$  e os parâmetros de rede (ilustrados na Figura 3.2), é dada por

$$d_{hkl} = \left( \frac{\begin{vmatrix} \frac{h}{a} & \cos \gamma & \cos \beta \\ \frac{k}{b} & 1 & \cos \alpha \\ \frac{l}{c} & \cos \alpha & 1 \end{vmatrix} + \frac{k}{b} \begin{vmatrix} 1 & \frac{h}{a} & \cos \beta \\ \cos \gamma & \frac{k}{b} & \cos \alpha \\ \cos \beta & \frac{l}{c} & 1 \end{vmatrix} + \frac{l}{c} \begin{vmatrix} 1 & \cos \gamma & \frac{h}{a} \\ \cos \gamma & 1 & \frac{k}{b} \\ \cos \beta & \cos \alpha & \frac{l}{c} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & \cos \gamma & \cos \beta \\ \cos \gamma & 1 & \cos \alpha \\ \cos \beta & \cos \alpha & 1 \end{vmatrix}} \right)^{-\frac{1}{2}}$$

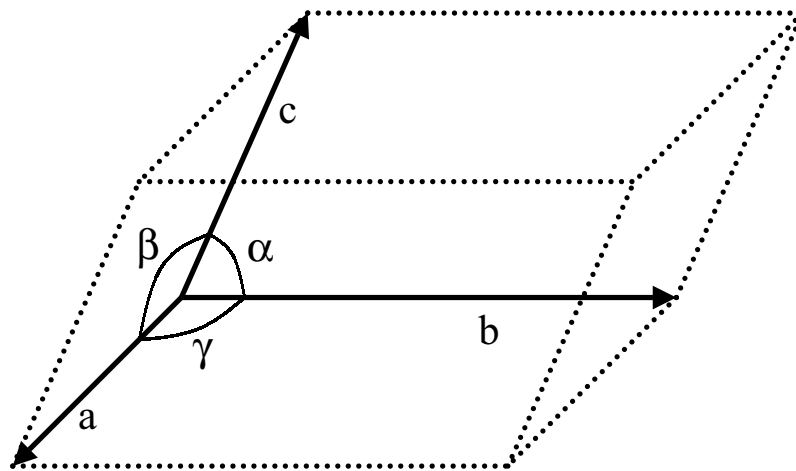


Fig. 3.2: Parâmetros de rede numa célula unitária genérica.

### 3.2.2 Forma e Intensidade da Linha

Em função de aspectos experimentais e teóricos os picos de raios-X difratados não possuem largura de linha nula, de modo que um modelo para descrever o perfil da reflexão deverá levar em conta a intensidade e a largura do pico, além da forma ou perfil que o pico apresenta. Teoricamente, a intensidade integrada,  $I_{hkl}$ , depende de diversos fatores, mas é possível agrupá-los em apenas três, de modo que

$$I_{hkl} \propto m_{hkl} Lp_{hkl} |F_{hkl}|^2, \quad (3.1)$$

onde  $m_{hkl}$  é o fator de multiplicidade;  $Lp_{hkl}$  engloba os fatores de Lorentz e de polarização e  $F_{hkl}$  é o fator de estrutura, os quais serão detalhados nas próximas seções. A intensidade ponto a ponto do perfil do pico difratado é representada pela soma da linha de base experimental com a contribuição de reflexões de Bragg, caso hajam naquele ponto, e é dada por:

$$y_{calc}(2\theta_i) = s \sum_{hkl} [L_{hkl} |F_{hkl}|^2 \Omega(2\theta_i - 2\theta_{hkl} A_{hkl} T_{hkl} P_{hkl})] + y_{bkg}(2\theta_i), \text{ onde} \quad (3.2)$$

- $s$  – é o fator de escala;
- $L_{hkl}$  – contém os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade;
- $F_{hkl}$  – é o fator de estrutura;
- $2\theta_{hkl}$  – é a posição central do pico de Bragg;
- $A_{hkl}$  – é o fator de assimetria;
- $T_{hkl}$  – é o fator de transmissão;
- $P_{hkl}$  – descreve a orientação preferencial na amostra;
- $\Omega$  – é a função que descreve o perfil da reflexão e depende da diferença entre as posições ( $2\theta_i - 2\theta_{hkl}$ ) e da largura de linha a meia altura  $H_{hkl}$ ;
- $y_{bkg}(2\theta_i)$  – é a linha de base no  $i$ -ésimo ponto.

O fator de multiplicidade, na expressão da intensidade integrada, depende essencialmente da simetria do cristal e é introduzido para corrigir a superposição de reflexões oriundas de diferentes planos  $hkl$ . A maioria dos cristais apresenta mais de uma família de planos  $hkl$  com a mesma distância interplanar  $d$ , o que deve ser levado em conta para o cálculo da intensidade. Este é o caso, por exemplo, dos planos  $(3, 0, 0)$  e  $(2, 2, 1)$  em uma estrutura cúbica, cujos índices de Miller se relacionam com o parâmetro de rede,  $a$ , da seguinte forma:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}},$$

O valor da soma  $h^2 + k^2 + l^2$  para os planos acima citados é o mesmo e vale 9.

O fator de Lorentz é usado para corrigir a variação da intensidade difratada em função de  $2\theta$ , gerada pelo fato de que o feixe incidente não é estritamente monocromático nem paralelo. Já o fator de polarização é usado para corrigir o decréscimo da amplitude do feixe difratado devido a polarização da sua componente vertical, ou normal, ao ângulo de incidência na amostra. Em métodos de DRX em que são utilizados cristais monocromadores ainda deve-se levar em conta o ângulo de difração do monocromador,  $\theta_M$ . Esses ângulos dependem do tubo com que é feita a medida de DRX e os valores de  $\cos \theta_M$  são tabelados. Esses valores para os tubos de Cu e Co valem respectivamente 0,7998 e 0,72.

No caso da difratometria do pó utilizada no IF-UFRGS (difratômetro com geometria de Bragg-Brentano), os fatores de Lorentz, polarização e a correção devido ao cristal monocromador são dados por [32]:

$$Lp \cong \frac{1 + \cos^2 2\theta_M \cos^2 2\theta}{\sin^2 2\theta \cos \theta}. \quad (3.3)$$

É sabido que os átomos em um sólido cristalino vibram em torno de sua posição de equilíbrio na célula unitária. Este movimento implica em variações das fases dos feixes de raios-X difratados, possibilitando que as grandes vibrações, em altas temperaturas, destruam interferências construtivas. Neste caso, a intensidade do feixe difratado vai a zero. Para corrigir este efeito térmico usa-se o fator Debye-Waller, dado por  $e^{-2M}$ , onde

$$M = \frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2},$$

sendo  $B$  o fator de dispersão térmica, mais conhecido como fator de temperatura;  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-X. Dessa forma, a intensidade do feixe difratado cai exponencialmente à medida que cresce a razão  $(\sin \theta)/\lambda$ . Este modelo simples, com um único valor de  $B$ , é aplicável apenas nos casos de cristais cúbicos com um único tipo de átomo. Quando a simetria é outra, ou o cristal contém mais de um tipo de átomo, devemos considerar um fator  $B$  anisotrópico, para cada tipo de átomo. Todavia, para casos em que a temperatura de Debye é muito maior do que a temperatura em que as medidas de DRX são realizadas, o fator de temperatura tem efeito muito pequeno, podendo ser considerado isotrópico. Experimentalmente o que se nota é uma leve diminuição nas intensidades de picos para altos ângulos. Quando necessário, o fator anisotrópico pode ser obtido a partir

de uma relação do tipo

$$M = \frac{1}{4}(\beta_{11}h^2a^{*2} + \beta_{22}k^2b^{*2} + \beta_{33}l^2c^{*2} + 2\beta_{12}hka^*b^* + 2\beta_{13}hla^*c^* + 2\beta_{23}klb^*c^*),$$

onde  $a^*b^*c^*$  são os parâmetros de rede no espaço recíproco e os coeficientes  $\beta$  são os fatores de temperatura anisotrópicos. Além do fator Debye-Waller, há outro fator dependente da temperatura. Esse fator, conhecido na literatura inglesa como TDS (*temperature diffuse scattering*), tem a forma  $(1 - e^{-2M})$ . O seu efeito é o de sobrepor uma espécie de linha de base a cada pico e causar um aumento da largura de linha, em especial em altos ângulos.

Ademais, como o átomo não é uma partícula pontual, o espalhamento de um feixe de raios-X será influenciado pela distribuição espacial dos seus elétrons. O efeito dessa distribuição se reflete na mudança de fase dos vários feixes resultantes do espalhamento em diferentes pontos do átomo. Em consequência das diferentes fases, interferências parciais resultarão na diminuição da intensidade do feixe difratado. A demonstração analítica deste efeito está além dos objetivos deste trabalho. No presente caso é suficiente ter em mente que a eficiência do espalhamento atômico cai (quase exponencialmente) à medida que cresce a razão  $(\sin\theta)/\lambda$ . Esse fator de espalhamento atômico, usualmente representado por  $f$  desempenha papel fundamental no cálculo do fator de estrutura. O fator de espalhamento atômico  $f_j$  do  $j$ -ésimo átomo na célula unitária pode ser empiricamente descrito pela fórmula

$$f_j \left( \frac{\sin\theta}{\lambda} \right) = \sum_{n=1}^4 a_n \exp \left( -b_n \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2} \right) + c,$$

onde os coeficientes  $a_n$ ,  $b_n$  e  $c$  são constantes para cada átomo  $j$ , encontradas em tabelas de cristalografia (Kynoch Press, 1974). Os valores dos coeficientes de espalhamento para os íons envolvidos neste estudo aparecem na Tabela 3.1.

**Tab. 3.1:** Coeficientes de espalhamento atômico para os íons envolvidos neste trabalho.

Átomo	$a_1$	$b_1$	$a_2$	$b_2$	$a_3$	$b_3$	$a_4$	$b_4$	$c$
Fe <sup>2+</sup>	11,0424	4,6538	7,3740	0,3053	4,1346	12,0546	0,4399	31,2809	1,0097
Co <sup>2+</sup>	11,2296	4,1231	7,3883	0,2726	4,7393	10,2443	0,7108	25,6466	0,9324
Ta <sup>5+</sup>	29,1587	1,50711	18,8407	0,116741	12,8268	6,31524	5,38695	12,4244	1,78555
O <sup>2-</sup>	4,7580	7,8310	3,6370	30,0500	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,5940

Entretanto, é certamente o *fator de estrutura*<sup>1</sup> o mais importante no cálculo da inten-

<sup>1</sup> As expressões matemáticas do fator de estrutura e dos outros fatores são discutidas na seção 3.4.2,

sidade do feixe difratado. Para este fator contribuem o fator de espalhamento atômico, o fator de temperatura, e uma combinação das posições atômicas com o número de ocupação destes átomos nos respectivos sítios. Apenas uma quantidade insignificante de substâncias cristalinas são compostas por um único tipo de átomo. O mais comum é a composição de dois ou mais átomos. Este fato tem uma consequência marcante na DRX. Entretanto em geral pode-se dizer que, não importa quão complicada seja a estrutura, é sempre possível associá-la a um conjunto de estruturas interpenetrantes, uma para cada espécie atômica. A difração de Bragg será a mesma para as famílias de planos correspondentes, *i.e.*, para o mesmo conjunto  $hkl$ , mas cada espécie atômica controla a fase do feixe difratado.

Outros fatores que interferem na intensidade do feixe difratado e que devem ser levados em conta na sua descrição analítica, em maior ou menor grau, dependendo do tipo da amostra e do arranjo experimental são:

- Fator de absorção – depende do coeficiente de absorção linear do material, bem como do ângulo de Bragg;
- Fator de orientação preferencial – este surge quando os cristalitos da amostra não estão aleatoriamente distribuídos. No caso da difratometria do pó, esse efeito pode ser diminuído através de processo de moagem;
- Fator de assimetria – fatores instrumentais produzem picos assimétricos, cujas proporções de assimetria dependem do ângulo de Bragg. Para as reflexões com ângulos pequenos, tipicamente  $2\theta \lesssim 30^\circ$ , os efeitos dimensionais tanto da amostra quanto das fendas são bastante significativos. Apesar de ocorrer variação da forma do pico, em alguns casos chegando ao deslocamento do centro da reflexão, não ocorre diminuição da intensidade deste. Pois o número de planos difratantes, e os fatores de multiplicidade e estrutura não sofrem alteração em função dos efeitos instrumentais;
- Linha de base – diversos fatores contribuem para ocorrência de espalhamento e difração em outros ângulos além daqueles definidos pela lei de Bragg. Os fatores mais importantes incluem (i) imperfeições e defeitos da rede atômica; (ii) difração de uma faixa maior do espectro de radiação emitido além das linhas características; (iii) espelhamento de raios-X pelo ar contido na câmera; (iv) espalhamento Compton incoerente.

---

juntamente com o método Rietveld.

### 3.2.3 Difratorômetro Utilizado para DRX

O difratômetro utilizado neste trabalho foi um Siemens D500 pertencente ao IF-UFRGS, que conta com dois tubos, um de cobre e outro de cobalto. As demais especificações experimentais estão na Tabela 3.2. As faixas e os passos angulares além dos tubos com que foram feitas as medidas de DRX das amostras neste trabalho estão disponíveis na Tabela 3.3. Todas as amostras foram medidas em temperatura ambiente.

**Tab. 3.2:** Especificações experimentais do difratômetro Siemens do IF-UFRGS.

Descrição do instrumento	Siemens D500, 400 mm diam vertical diffractometer
Discriminador	Feixe difratado curvado com cristal monocromador de grafite
Detector	Sintilador (NaI)
Fenda Soller	Número 1
Posição	Lado do feixe difratado
Fenda divergente	1°
Fenda de recepção	0,15°
Radiações	Cu $K_{\alpha_1}$ e $K_{\alpha_2}$ Co $K_{\alpha_1}$ e $K_{\alpha_2}$
Cu $K_{\alpha_1}$ e $K_{\alpha_2}$ (Å)	1,54056 e 1,54439
$I(K_{\alpha_2})/I(K_{\alpha_1})$ Cu	0,4998
Co $K_{\alpha_1}$ e $K_{\alpha_2}$ (Å)	1,78897 e 1,79285
$I(K_{\alpha_2})/I(K_{\alpha_1})$ Co	0,4970

**Tab. 3.3:** Parâmetros experimentais utilizados na DRX.

Amostra	faixa angular (°)	passo angular (°)	ânodo
CoTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	10,02 ~ 120,00	0,02	Cu
Fe <sub>0,2</sub> Co <sub>0,8</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	10,02 ~ 110,00	0,02	Co
Fe <sub>0,5</sub> Co <sub>0,5</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	10,02 ~ 100,00	0,02	Cu
Fe <sub>0,8</sub> Co <sub>0,2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	10,02 ~ 80,00	0,02	Cu
FeTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	10,05 ~ 110,00	0,05	Cu

## 3.3 Fundamentos da Difração de Nêutrons (DN)

Diversos tópicos apresentados sobre a DRX podem ser relacionados com a DN, principalmente os conceitos básicos de difração. Porém, é conveniente abordar alguns conceitos

mais detalhadamente, uma vez que no IF-UFRGS são poucos os trabalhos que utilizam essa técnica.

Difração de nêutrons e outras técnicas que utilizam feixe de nêutrons são importantes ferramentas para o estudo da matéria condensada. Neste trabalho, a DN constituiu uma ferramenta essencial de investigação das características cristalográficas e magnéticas dos compostos estudados. Foram utilizadas as instalações do Instituto Laue Langevin (ILL) em Grenoble, cuja linha de difração D1B é operada pelo Laboratório de Cristalografia do Centro Nacional de Pesquisa Científica (CNRS).

### 3.3.1 Produção de Nêutrons

Produzidos em um reator nuclear, os nêutrons são emitidos a partir da fissão de núcleos de  $^{235}\text{U}$ . Sua velocidade e energia cinética são bastante elevadas. O comprimento de onda do nêutron pode ser obtido via equação de de Broglie

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

onde  $h$  é a constante de Plank,  $m$  a massa e  $v$  a velocidade do nêutron. Em sua passagem por um *meio moderador* (seja grafite ou *água pesada*), o nêutron é submetido a uma grande quantidade de choques que reduzem sua energia cinética. Associando este fluxo neutrônico a um gás perfeito, a velocidade quadrática média dos nêutrons pode ser estimada pela relação:

$$E = \frac{1}{2}m\langle v \rangle^2 = \frac{3}{2}k_{\text{B}}T,$$

onde  $T$  é a temperatura do gás e  $k_{\text{B}}$  é a constante de Boltzmann. O comprimento de onda associado ao feixe de nêutrons será então:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{3mk_{\text{B}}T}}.$$

Os nêutrons entram em equilíbrio com a água pesada em temperatura ambiente (300 K) da piscina em torno do reator nuclear do ILL, de tal modo que o comprimento de onda do feixe de nêutrons inicialmente emitido é de aproximadamente 1,78 Å. Entretanto, os nêutrons são emitidos com uma distribuição de velocidade que segue a distribuição de Maxwell, de tal forma que o espectro de nêutrons emitidos é policromático, podendo chegar a um máximo de energia, quando  $\lambda \simeq 1,2$  Å; são os chamados *nêutrons térmicos*. Para complementar a gama de comprimentos de onda, o reator de alto fluxo do ILL dispõe



de uma fonte de calor, constituído de um cilindro de grafite de  $10 \text{ dm}^3$  termolizados em  $2400 \text{ }^\circ\text{C}$ , que fornece *nêutrons quentes*, cujo máximo de energia corresponde a  $\lambda \simeq 0,5 \text{ \AA}$ . Por outro lado, uma fonte fria constituída de um reservatório de deutério líquido em  $25 \text{ K}$  produz *nêutrons frios* com comprimentos de onda entre  $4$  e  $20 \text{ \AA}$ . Graças a essa abrangente faixa de energia, estão disponíveis comprimentos de onda comparáveis tanto a distâncias interatômicas, quanto a excitações elementares – como fônons – dentro do universo da física da matéria condensada; pode-se investigar simultaneamente informações dinâmicas e estruturais.

### 3.3.2 Propriedades do Nêutron

O interesse nas técnicas de difração (e espalhamento) de nêutrons reside nas próprias características da partícula, dispostas na Tabela 3.4.

**Tab. 3.4:** Propriedades físicas do nêutron.

massa	$1,675 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
carga	0
<i>spin</i>	1/2
momento magnético	$1,042 \cdot 10^{-3} \mu_B$

É possível descrever algumas características que fazem com que a técnica de DN seja uma ferramenta poderosa para estudo de compostos na física do estado sólido:

- A ausência de carga no nêutron faz com que sua interação com a matéria seja fraca, e tenha grande poder de penetração na matéria, da ordem de alguns centímetros;
- Como possui momento magnético, o nêutron pode interagir com os elétrons não emparelhados, permitindo a determinação da fase magnética do material;
- As intensidades dos picos difratados é alta para qualquer ângulo. Isso é devido ao fato de que para os nêutrons o alvo é pontual, de modo que os fatores de espalhamento são quase invariantes em termos do ângulo de difração para um dado elemento.

Em função dos elementos químicos, os fatores de espalhamento coerente  $b_c$  para os nêutrons variam de maneira aleatória. Alguns desses valores de espalhamento coerente e incoerente, além de secções eficazes são listados na Tabela 3.5. Estes valores mostram que

átomos leves podem ter fatores de espalhamento comparáveis àqueles de átomos pesados. Dessa forma, a difração de nêutrons permite detectar elementos intersticiais leves, como C e N, que são combinados a átomos mais pesados, como em ligas.

Por estas razões, a DN é de extrema importância neste trabalho, frente ao estudo de um composto com uma substituição entre Fe e Co, além da caracterização magnética.

**Tab. 3.5:** Fatores de espalhamento coerentes  $b_c$ , incoerentes  $b_i$  e secções eficazes  $\sigma_a$  para alguns elementos com número atômico  $Z$  e número de massa  $A$ .

Átomo	$Z$	$A$	$b_c$ (fm)	$b_i$ (fm)	$\sigma_a$ (barn)
H	1	1	-3,74	25,27	0,3326
C	6	12	6,651	0	0,00353
N	7	14	9,36	2	1,9
Mn	25	55	-3,73	1,79	13,3
Fe	26	56	9,94	0	2,59
Co	27	59	2,49	-6,2	37,18
Pr	59	141	4,58	-0,35	11,5
Ho	67	165	8,01	-1,70	64,7
Th	90	232	10,31	0	7,37

### 3.3.3 Informações contidas em um difratograma de DN

Através de uma experiência de DN, mede-se o número de nêutrons espalhados por uma amostra em uma faixa angular. O espalhamento total é a soma do espalhamento atômico e magnético. Assim, para amostras que se encontrem ordenadas magneticamente, é possível determinar a estrutura atômica e magnética simultaneamente.

Para difração atômica, a intensidade integrada é dada pela relação:

$$I_{hkl} = \frac{s m_{hkl} V \left( \frac{F_{A_{hkl}}}{V_c} \right)^2}{\text{sen } \theta \text{ sen } 2\theta}, \quad (3.4)$$

onde  $s$  é o fator de escala,  $m_{hkl}$  é a multiplicidade da reflexão  $hkl$ ,  $V$  é o volume da amostra submetida ao feixe e  $V_c$  é o volume da célula cristalográfica.  $F_{A_{hkl}}$  é o fator de estrutura cristalográfico, que representa o arranjo atômico no interior da rede, dado por

$$F_{A_{hkl}} = \sum_j \langle b_j \rangle \exp(-B_j) \exp(i\vec{Q}_{hkl} \cdot \vec{r}_j)$$

onde  $\langle b_j \rangle$  é o fator de espalhamento coerente do  $j$ -ésimo átomo (média ponderada dos fatores de espalhamento sobre todos os isótopos),  $\vec{Q}_{hkl}$  é o vetor no espaço recíproco e  $\vec{r}_j$  é a posição do átomo espalhador  $j$ . O termo  $\exp(-B_j)$  é o fator de Debye-Waller e tal como na DRX, caracteriza o deslocamento dos átomos em torno de suas posições de equilíbrio.

Abaixo da temperatura de ordem magnética, o arranjo tridimensional dos momentos magnéticos possibilita difração do feixe de nêutrons. O fator de estrutura magnética é escrito segundo o modelo de densidade localizada em torno dos átomos magnéticos:

$$F_{M_{hkl}} = \frac{r_0 \gamma f_j(q)}{2} \sum_j M_j^\perp \exp(i\vec{q}_{hkl} \cdot \vec{r}_j) \quad (3.5)$$

onde  $M_j$  é o momento magnético do  $j$ -ésimo átomo (em unidades de magnetons de Bohr),  $r_0 = \frac{e^2}{m_0 c^2}$  é o raio clássico do elétron,  $\gamma = 1,913$  representa o valor do momento magnético do nêutron em magnetons de Bohr nucleares.  $f_j(q)$  é o fator de forma magnético (transformada de Fourier da densidade eletrônica e magnética) que traduz o fato da amplitude de interação entre os nêutrons e os *spins* dos elétrons ser uma função de  $\vec{q}$ . Os valores de  $f_j(q)$  são calculados teoricamente e tabelados para os diferentes elementos. Na equação 3.5 aparece de fato  $M_j^\perp$ , que é a projeção de  $M_j$  sobre o plano perpendicular ao vetor de espalhamento  $\vec{q}$ . A Figura 3.3 ilustra a componente  $M_j^\perp$ .

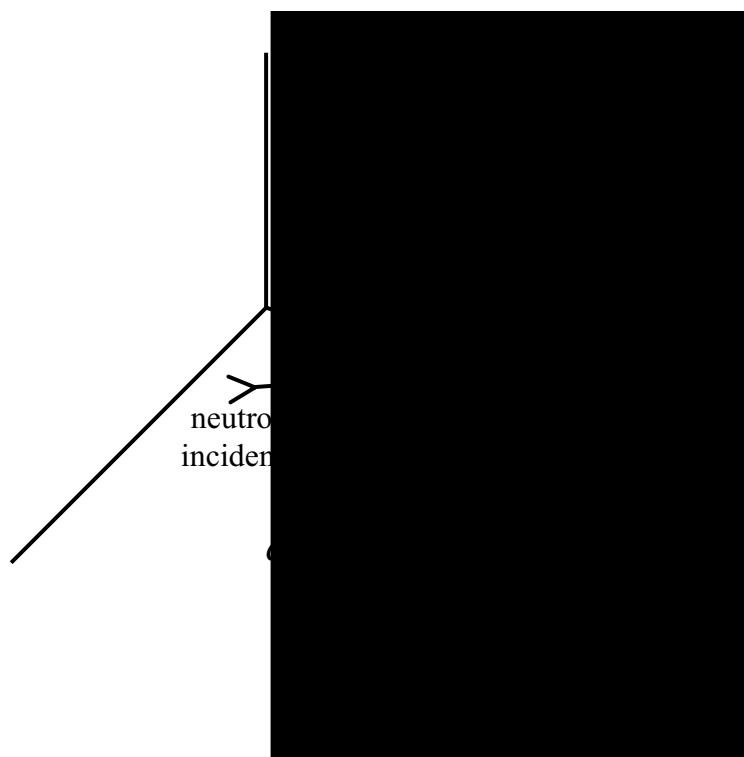
Quando realizada em amostras policristalinas, a DN pode apresentar incertezas, *e.g.*, mais de uma solução possível para o arranjo tridimensional dos momentos magnéticos. Neste caso, pode-se constatar a incerteza e para superá-la, faz-se necessária uma outra técnica de medida de origem magnética.

O leitor interessado em detalhes sobre os cálculos envolvidos e valores tabelados poderá consultar o trabalho de revisão de Rossat-Mignod (1986).

### 3.3.4 Difratorômetro utilizado para DN

O difratômetro utilizado para realização das medidas de DN foi o D1B do ILL, cujo arranjo experimental é esquematicamente mostrado na Figura 3.4. As amostras pulverizadas foram colocadas em porta amostras de vanádio de alguns milímetros de diâmetro e introduzidas em um criostato que permite chegar até 1,6 K.

O D1B é um difratômetro de dois eixos (monocromador e amostra) com fluxo intenso situado sobre a linha de nêutrons térmicos H22 do ILL. O comprimento de onda utilizado foi de 2,52 Å, selecionado por um monocromador de grafite pirolítico. A área do feixe



**Fig. 3.3:** Definição de  $M_j^\perp$ .

é da ordem de  $2 \times 5 \text{ cm}^2$ . A detecção é feita por um multidetector semi-circular, com raio igual a 1522,5 mm. Esse multidetector que contém uma mistura de  $^3\text{He}/\text{Xe}$  tem 400 células ativas, as quais cobrem uma faixa angular de  $80^\circ$ , tendo assim passo angular de  $0,2^\circ$  em  $2\theta$ .

O fluxo de nêutrons é relativamente alto, em torno de  $6,5 \times 10^6$  neutrons/ $\text{cm}^2$ . Tal circunstância permite ao detector registrar um difratograma estatisticamente razoável a cada minuto. Entretanto, a modesta resolução do multi-detector pode dificultar a tarefa de identificação de fases mais complexas.

Os parâmetros experimentais utilizados neste trabalho estão disponíveis na Tabela 3.6. As amostras foram medidas em diversas temperaturas e durante tempos diversos de contagem. Procurou-se priorizar a medida em 1,6 K e mais uma ou duas medidas acima de  $T_N$ . Diversas outras medidas foram tomadas, porém com tempos menores que 30 min, consideradas de baixa estatística para análise estrutural.

O porta amostra utilizado é de vanádio, que apresenta baixa cristalinidade, e devido à sua simetria cúbica, a única contribuição do porta amostra é atribuída a um pico bastante largo em torno de  $2\theta = 72,5^\circ$ .

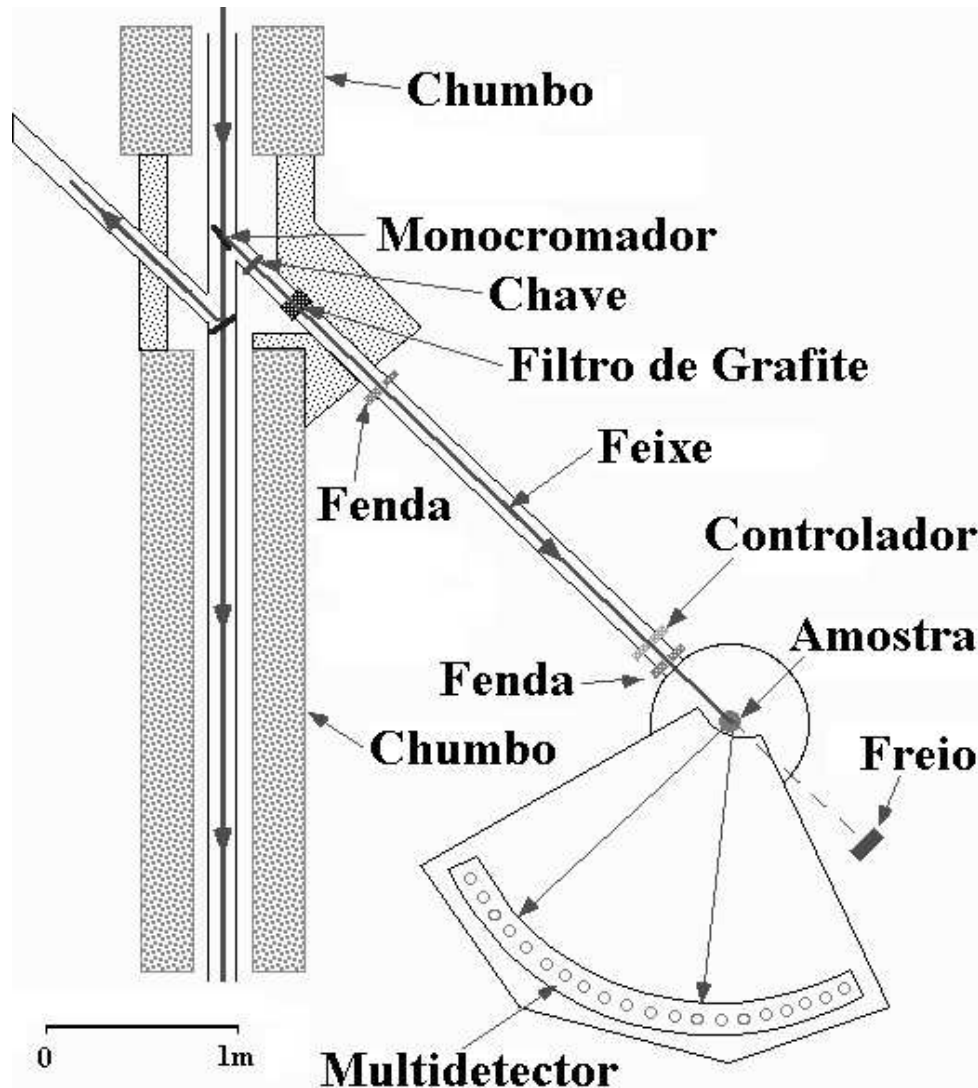


Fig. 3.4: Esquema do difratômetro D1B do ILL.

### 3.3.5 Comparações entre as técnicas de DRX e DN

Algumas das principais diferenças entre as duas técnicas aparecem listadas abaixo:

- Os nêutrons são menos absorvidos que os raios-X. Enquanto que na DRX – sobretudo com fontes tradicionais – o feixe penetra na matéria até  $1 \mu\text{m}$ , na DN é possível explorar o volume da amostra em até alguns centímetros;
- Na DN a intensidade dos picos difratados é alta para toda faixa angular, pois os alvos dos nêutrons são pontuais, de tal forma que os fatores de espalhamento são quase constantes em função do ângulo de difração. Já na DRX a intensidade dos picos difratados diminui consideravelmente para ângulos grandes, pois os fatores de

**Tab. 3.6:** Parâmetros experimentais utilizados na DN.

Amostra	faixa angular (°)	passo (°)	temperaturas medidas (K) e tempo
CoTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	5,01 ~ 84,81	0,2	1,6K (3h), 4K (1h), 5K (1h), 6K (1h), 9K (1h), 12K (3,3h)
Fe <sub>0,09</sub> Co <sub>0,91</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	17,05 ~ 96,85	0,2	1,6K (2,25h), 12K (2,7h),
Fe <sub>0,18</sub> Co <sub>0,82</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	17,02 ~ 96,82	0,2	1,6K (3h), 4K (1h), 9K (3h)
Fe <sub>0,36</sub> Co <sub>0,64</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	16,82 ~ 96,62	0,2	1,6 (4,6h), 3,3K (0,7h), 4K (0,8h), 6K (1h), 7,5K (1h), 9K (2,3h), [21K, 28,7K, 35K, 41,5K, 47K, 52K, 57,5K, 61K] (1h)
Fe <sub>0,46</sub> Co <sub>0,54</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	16,43 ~ 96,23	0,2	1,6K (3,3h), 3K (1h), 4K (1h), 5K (1h), 12K (3,6h),
Fe <sub>0,52</sub> Co <sub>0,48</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	15,07 ~ 94,87	0,2	1,6K (3,2h), 4K (1h), 9K (3,3h)
Fe <sub>0,75</sub> Co <sub>0,25</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	17,02 ~ 96,82	0,2	1,6K (2h), 12K (2h)
FeTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	14,99 ~ 94,79	0,2	1,6K (2h)

espalhamento variam bastante conforme o ângulo de difração, devido ao fato de que os raios-X são espalhados pelas nuvens eletrônicas dos alvos;

- Do item anterior, tem-se que fatores de espalhamento na DN são quase invariantes para um dado elemento químico, porém variam muito quando considerados elementos diferentes. Não há uma função direta dos fatores de espalhamento com o número atômico do elemento. Contrariamente ao que acontece na DRX, onde a amplitude de espalhamento é proporcional ao número de elétrons do elemento espalhador. Dessa forma, a não ser em casos de difração anômala ou de tempos de contagem realmente muito elevados com aparatos especiais, o que não é o caso de difratômetros tradicionais como os do IF-UFRGS, a DRX não permite distinguir entre átomos de Mn, Fe e Co por exemplo, uma vez que possuem coeficiente de espalhamento bastante próximos. Já para DN, os fatores de espalhamento desses 3 elementos são muito diferentes, chegando a ser negativo no caso do Mn;
- É interessante notar que as expressões para as intensidades integradas na DN (equação 3.4) e na DRX (equação 3.1) são similares, porém diferem quanto à alguns fatores. O fator de escala (na expressão da DRX aparece incluído no fator de estrutura) e o de multiplicidade são idênticos. Na expressão da DN aparecem explicitamente os volumes da célula cristalográfica e da amostra submetida ao feixe, ao passo que na

expressão da DRX não. Na DRX devem ser levados em conta os fatores de Lorentz e polarização, que geram o fator expresso na equação 3.3. Na DN só é levado em conta o fator de Lorentz, colocado explicitamente como  $1/(\sin \theta \sin 2\theta)$ . E finalmente os fatores de estrutura cristalográficos diferem no fator de espalhamento, que na DRX é função de  $(\sin \theta)/\lambda$  e do átomo espalhador e na DN só depende do átomo espalhador.

### 3.4 Método Rietveld (MR)

O MR [9, 10] foi proposto como alternativa ao método das intensidades integradas, que considerava os picos difratados individualmente. Os principais problemas do método das intensidades integradas estão relacionados com as reflexões superpostas e a consequente perda de informações por não levar em conta as formas dos respectivos picos. O MR considera todo o conjunto dos picos do difratograma, além de levar em conta os detalhes dos perfis destes, e consegue, de uma forma mais qualificada, separar as contribuições dos picos superpostos. O MR pode ser aplicado a estruturas cristalográficas e magnéticas.

No final da década de 1960, o MR era aplicado apenas a difratogramas gerados a partir da difração de nêutrons. Somente em 1977, o método foi utilizado para o refinamento de difratogramas de raios-X [37]. Uma adaptação foi necessária, pois o aparato e o procedimento experimental são diferentes dos usados na difração de nêutrons, resultando em picos com formatos diferentes. Desde então o método vem sendo rotineiramente usado para caracterização estrutural.

O método consiste em ajustar uma curva teórica aos picos do difratograma experimental, minimizando a diferença entre o padrão de pontos experimentais e o padrão de pontos calculados, pelo método dos mínimos quadrados. Existem duas categorias de ajuste. Uma delas, o refinamento estrutural (RE), também chamado refinamento Rietveld, leva em conta toda estrutura cristalina do composto estudado. Por ser um método de refinamento, devemos partir de um modelo cristalino (basicamente posições atômicas, parâmetros de rede e grupo espacial) que seja parecido com a estrutura real, pois o padrão de difração calculado é gerado com base neste modelo. A segunda categoria de ajuste é o das posições dos picos difratados, também chamado de indexação das reflexões de Bragg. Para esse tipo de procedimento basta o conhecimento dos parâmetros de rede e o grupo espacial do composto.

Em suma, o MR possibilita a determinação de parâmetros de rede, posições atômicas,

fatores de vibração térmica, números de ocupação, identificação de impurezas e, numa análise mais profunda, a determinação do tamanho de grão da amostra e a quantificação de múltiplas fases. A seguir será feita uma discussão dos diversos parâmetros envolvidos no ajuste, tendo como base os trabalhos de Rietveld (1967, 1969), Young *et al.* (1977), Wiles e Young (1981), Young e Wiles (1982), Young e Prince (1982), Thompson *et al.* (1987) e Isnard (1993) tanto para os casos da DRX quanto da DN.

### 3.4.1 Requerimentos Experimentais

Para a realização da análise Rietveld em difratogramas de DRX, três condições experimentais são essenciais:

- o intervalo angular de contagem deve ser grande, tipicamente entre  $10^\circ$  e  $120^\circ$ , de modo a aumentar a precisão na determinação dos fatores de temperatura envolvidos;
- o passo angular deve ser pequeno, entre  $0,01^\circ$  e  $0,02^\circ$  em  $2\theta$ , possibilitando boa definição dos perfis dos picos difratados e conseqüente precisão na determinação de parâmetros que dependem da posição e da forma dos picos do difratograma;
- a amostra deve estar bem pulverizada para minimizar o efeito de orientação preferencial.

A boa qualidade de um difratograma também depende do tempo de contagem por passo angular e do uso de fendas e monocromadores adequados. A própria manipulação da amostra deve ser feita com cuidado para não ocasionar em orientação preferencial em excesso.

Para a DN, os requerimentos de faixa angular grande e passo angular pequeno não são essenciais, uma vez que a estatística envolvida é consideravelmente maior, e não existem tantas complicações quanto à largura de linha quanto na DRX. Além disso, a radiação de nêutrons é monocromática, enquanto que na DRX existem dois comprimentos de onda difratados, pois é praticamente impossível separar a radiação  $K_{\alpha_1}$  de  $K_{\alpha_2}$ .

Contudo, existem duas desvantagens da DN em relação à DRX. A quantidade de amostra para realização de DN é bem maior (mínimo de  $\sim 2$  g para amostras em baixa temperatura, no caso do equipamento no ILL). A segunda desvantagem se refere à menor precisão na determinação dos parâmetros de rede devido ao grande passo angular ( $0,2^\circ$  para DN em relação a  $0,05$  até  $0,02$  para DRX).



### 3.4.2 Forma e Intensidade da Linha

A forma de linha da reflexão também é chamada de perfil do pico difratado. É a distribuição dos pontos em torno do posição de Bragg. A linha difratada não é caracterizada por uma função delta, uma vez que fatores atômicos e instrumentais implicam no seu alargamento.

Inicialmente, Rietveld considerou a forma gaussiana para os picos de DN, obtendo bons resultados. No caso da DRX essa não é uma boa aproximação. Existem diversos trabalhos [37, 38, 39, 40, 41], com o objetivo de encontrar a forma ideal para a descrição dos perfis dos picos difratados. Uma das funções mais usadas e que apresenta bons resultados, é a função pseudo-Voigt (pV). Essa função é a combinação linear das funções gaussiana e lorentziana, dada por:

$$\Omega_{pV} = \eta \Omega_L + (1 - \eta) \Omega_G$$

onde o parâmetro  $\eta$  pode ser refinado como função linear de  $2\theta$  da forma  $\eta = \eta_0 + (2\theta) \cdot X$ . O parâmetro  $X$  determina o caracter lorentziano ou gaussiano dos picos, em função de  $2\theta$ .

As definições das funções de linha utilizadas neste trabalho, ao redor da posição central do pico de Bragg,  $2\theta_{hkl}$ , são:

- Função gaussiana  $\Omega_G$

$$\Omega_G(2\theta_i) = \frac{\sqrt{C_0}}{H_{hkl}\sqrt{\pi}} \exp\left(-C_0 \frac{(2\theta_i - 2\theta_{hkl})^2}{H_{hkl}^2}\right);$$

- Função lorentziana  $\Omega_L$

$$\Omega_L(2\theta_i) = \frac{\sqrt{C_1}}{H_{hkl}\pi} \left(1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_{hkl})^2}{H_{hkl}^2}\right)^{-1}.$$

$H_{hkl}$  é a largura à meia altura e as definições dos parâmetros  $C$  são  $C_0 = 4 \ln 2$  e  $C_1 = 4$ . As definições de outras funções de linha podem ser na literatura [31].

A expressão da intensidade ponto a ponto da DRX está definida na equação 3.2. O fator de estrutura é dado por

$$F_{hkl} = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp(-2M_j),$$

onde o índice  $j$  se refere aos átomos da célula unitária e

- $hkl$  – são os índices de Miller da reflexão correspondente;
- $x_j, y_j, z_j$  – são as posições atômicas;
- $f_j$  – é o fator de espalhamento atômico (discutido na seção 3.2.2, página 28);
- $\exp(-2M_j)$  – é o fator Debye-Waller;
- $N_j$  – é o número de ocupação do sítio do átomo  $j$ . O número de ocupação  $N_j$  tem a forma  $Occ \frac{m_s}{m_g}$ , onde  $Occ$  é a fração de ocupação da espécie atômica no sítio,  $m_s$  é a multiplicidade do sítio e  $m_g$  é a multiplicidade geral do grupo espacial do composto.

A expressão de Bézar e Baldinozzi (1993) para o fator de assimetria é:

$$A_{hkl} = 1 + \frac{Asy_1 \cdot F_a + Asy_2 \cdot F_b}{\tan \theta_i} + \frac{Asy_3 \cdot F_a + Asy_4 \cdot F_b}{\tan 2\theta_i},$$

onde  $F_a = 2z \exp(-z^2)$ ;  $F_b = 2(2z^2 - 3)F_a$  e  $z = (2\theta_i - 2\theta_{hkl} - \text{zero-shift})/H_{hkl}$ . Os parâmetros refináveis são  $Asy_1, Asy_2, Asy_3$  e  $Asy_4$ .

O cálculo da largura de linha foi inicialmente descrito por Caglioti *et al.* (1958). A expressão da largura de linha à meia altura  $H_{hkl}$  de um pico centrado em  $2\theta_{hkl}$ , como função de  $\theta_{hkl}$  é:

$$H_{hkl} = \sqrt{U \tan^2 \theta_{hkl} + V \tan \theta_{hkl} + W}, \quad (3.6)$$

onde  $U, V$  e  $W$  são os chamados parâmetros de largura à meia altura. Essa é uma fórmula que descreve muito bem as larguras de linha de todo difratograma. Essa fórmula ainda pode levar em conta o tamanho de partícula, se acrescido de alguns fatores [31].

Em geral, as larguras de linha geradas com diferentes comprimentos de onda têm diferentes dependências angulares. Por isso, no caso de tubos de raios-X convencionais, que emitem radiações  $K_{\alpha_1}$  e  $K_{\alpha_2}$ , são utilizadas duas funções definidas como na equação 3.6, cada uma para descrever uma das dependências das larguras à meia altura como função de  $\theta_{hkl}$ . Assim, ao invés de três parâmetros de largura de linha, o MR passa a ter seis:  $U_1, V_1, W_1, U_2, V_2$  e  $W_2$ .

### 3.4.3 Parâmetros do Refinamento

Os parâmetros usados no método dos mínimos quadrados podem ser divididos em dois grupos. No primeiro, encontram-se os *parâmetros de perfil* dos picos, aqueles que definem

as posições dos picos difratados, as larguras à meia altura, as assimetrias e os efeitos de orientação preferencial:

- $U_1, V_1, W_1, U_2, V_2$  e  $W_2$  – parâmetros de largura de linha à meia altura para os comprimentos de onda  $K_{\alpha_1}$  e  $K_{\alpha_2}$ ;
- *zero-shift* – zero da escala  $2\theta$ ;
- $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$  – parâmetros de rede;
- $Asy_1, Asy_2, Asy_3, Asy_4$  – parâmetros de assimetria;
- $G_1, G_2$  – parâmetros de orientação preferencial.

No segundo grupo encontram-se os *parâmetros estruturais*, os quais definem as propriedades físicas do cristal analisado:

- $s$  – fator de escala;
- $x_j, y_j, z_j$  – posições atômicas;
- $B_j$  – fatores de temperatura isotrópicos do sítio  $j$ ;
- $N_j$  – é o número de ocupação do sítio do átomo  $j$ .

Como valores iniciais, alguns destes podem ser encontrados em artigos que reportam estruturas parecidas ou nas microfichas da base de dados *Powder Diffraction File* [44].

A função usualmente minimizada no MR é

$$M_p = \sum_i w(2\theta_i)[y_{\text{obs}}(2\theta_i) - y_{\text{calc}}(2\theta_i)],$$

onde  $y_{\text{obs}}(2\theta_i)$  e  $y_{\text{calc}}(2\theta_i)$  são respectivamente as intensidades experimentais e calculadas em cada ponto, e  $w(2\theta_i) = 1/\sigma_{\text{obs}}^2(2\theta_i)$  é o peso estatístico da intensidade observada, aproximadamente igual a  $1/y_{\text{obs}}(2\theta_i)$ .

### 3.4.4 Fatores de Qualidade de Ajuste

Os fatores de qualidade, geralmente denominados fatores  $R$ , servem para avaliação do refinamento. Basicamente, cada um deles estabelece os resíduos ou desvios entre os pontos experimentais e os pontos calculados. Existem dois tipos básicos de fatores de qualidade de

ajuste: aqueles que consideram, e aqueles que não consideram a correção de linha de base. Os fatores do segundo tipo podem sofrer distorções estatísticas, por isso trabalharemos sempre com aqueles que fazem subtração da linha de base; são os chamados fatores  $R$  convencionais de Rietveld [9]. Os fatores  $R$  (todos em %) mais usuados são:

- Fator de perfil  $R_p$

$$R_p = 100 \frac{\sum_i |y_{\text{obs}}(2\theta_i) - y_{\text{calc}}(2\theta_i)|}{\sum_i |y_{\text{obs}}(2\theta_i)|};$$

- Fator de perfil ponderado  $R_{wp}$

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

- Fator de Bragg  $R_B$

$$R_B = 100 \frac{\sum_{hkl} |I_{hkl}^{\text{obs}} - I_{hkl}^{\text{calc}}|}{\sum_{hkl} |I_{hkl}^{\text{obs}}|},$$

onde  $I_{hkl}^{\text{obs}}$  e  $I_{hkl}^{\text{calc}}$  são as intensidades integradas observada e calculada correspondente à  $hkl$ -ésima reflexão. A intensidade integrada observada é, na verdade, calculada pela fórmula de Rietveld

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

- Fator esperado  $R_e$

$$R_e = 100 \left[ \frac{N - P + C}{\sum_i w(2\theta_i) y_{\text{obs}}^2(2\theta_i)} \right]^{\frac{1}{2}},$$

onde  $(N - P + C)$  é o número de graus de liberdade ( $N$  é o número de pontos do difratograma,  $P$  é o número de parâmetros refinados e  $C$  é o número de relações de vínculo entre parâmetros, como por exemplo números de ocupação complementares ou sítios atômicos com distância fixa entre eles);

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

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

É muito importante ter em mente que todos esses fatores são essencialmente numéricos,

e por esse motivo podem, eventualmente, não refletir de fato a qualidade de um bom ajuste. É necessário que o usuário possa analisar visualmente o resultado do refinamento, principalmente para averiguar se os picos propostos pelo modelo usado se apresentam no difratograma experimental. Essa rotina de visualização dos gráficos dará ao usuário capacidade de reconhecer falhas de ajuste ou do experimento e concluir melhor os refinamentos.

### 3.4.5 Refinamento de Estruturas Magnéticas

O método Rietveld é acrescido de alguns fatores quando o difratograma passa a apresentar reflexões de origem magnética. As reflexões cristalográficas do composto são as mesmas acima e abaixo da temperatura de ordenamento magnético. De tal forma que serão tratados aqui das reflexões magnéticas. Uma fase magnética pode ser descrita de várias formas, porém destacaremos duas que são as mais usadas para as estruturas antiferromagnéticas comensuráveis, tais como as estudadas neste trabalho. Contudo, tal como nos ajustes para as estruturas cristalinas, é preciso conhecer ou ter um modelo inicial a partir do qual será ajustada a configuração magnética do sistema.

Para estruturas ferromagnéticas, reflexões cristalinas sofrerão aumento de intensidade quando a amostra passar para o seu estado ordenado. Isso pode ser entendido facilmente, visto que a simetria cristalográfica é idêntica à magnética. Para as estruturas antiferromagnéticas, surgem outras reflexões, pois os átomos serão descritos não apenas por sua posição, mas também pela direção, sentido e intensidade do seu momento magnético, os quais não serão todos idênticos, como em uma estrutura ferromagnética.

As estruturas antiferromagnéticas podem ser classificadas em comensuráveis ou incomensuráveis. As do primeiro tipo são caracterizadas por possuírem um vetor de propagação cujas componentes são todas racionais. Ao passo que estruturas incomensuráveis possuem vetores de propagação com pelo menos uma componente irracional. Essas configurações exigem um tratamento mais complexo, que vai além dos objetivos propostos neste trabalho. O leitor interessado pode consultar Rossat-Mignot (1986).

No caso de estruturas antiferromagnéticas comensuráveis, há duas formas de descrever a configuração do sistema. A primeira delas é através da célula magnética inteira, onde devem ser levados em conta os parâmetros de rede da célula magnética, as posições atômicas dos átomos magnéticos e as possíveis operações de simetria, e seus momentos. A segunda maneira para descrição do modelo é através do vetor de propagação associado aos

parâmetros de rede da célula cristalográfica e do momento magnético do átomo localizado na origem.

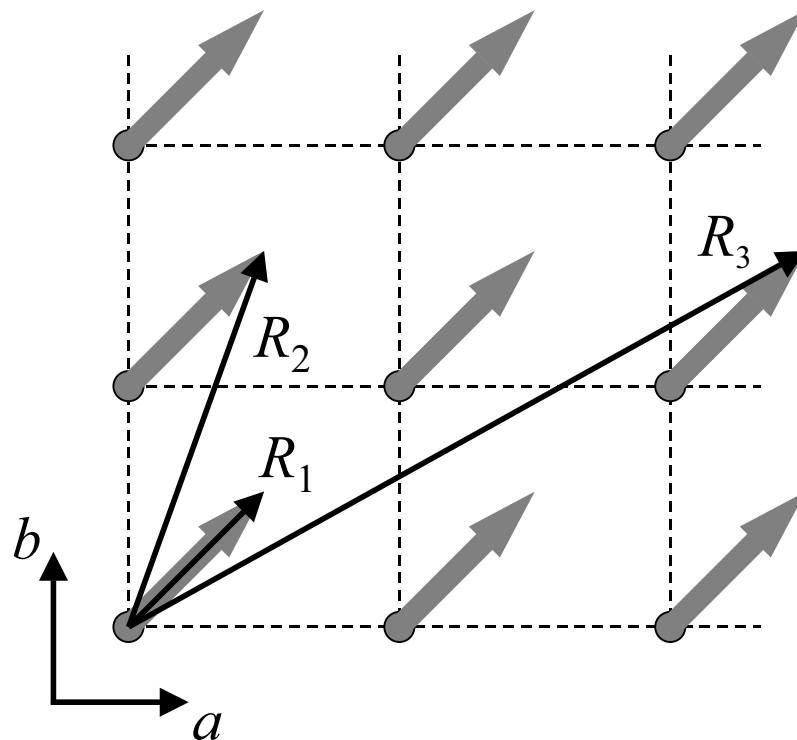
Dependendo da maneira utilizada, as reflexões magnéticas também são indexadas de formas diferentes. Fazendo-se a descrição da célula magnética inteira, as reflexões magnéticas serão indexadas com números inteiros, tal como os índices de Miller para os picos cristalográficos, porém levando em conta os parâmetros da célula magnética. Se for utilizado um vetor de propagação, os picos magnéticos são indexados com números fracionários. Um esquema para esse tipo de indexação é ilustrado na Figura 3.5, para o exemplo, no plano  $ab$ , de uma estrutura com vetor de propagação  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ . As setas cinzas, sobre os átomos, NÃO representam os seus momentos magnéticos, mas sim os vetores de propagação usados para ilustração de como chegar aos índices das reflexões magnéticas. A primeira reflexão,  $R_1$ , é representada pelo vetor com início no átomo localizado na origem e final no vetor de propagação. Assim, a “reflexão”  $R_1$  seria indexada como  $(1/2, 1/2, 0)$ , *i.e.*, com componentes iguais ao do vetor de propagação. A reflexão  $R_2$  seria indexada como  $(1/2, 3/2, 0)$ . Finalmente a reflexão  $R_3$  seria indexada como  $(5/2, 3/2, 0)$ , conforme o vetor dessa reflexão. No difratograma as reflexões aparecem em ordem crescente conforme os seus índices.

O vetor de propagação para uma estrutura magnética pode ser comparado a um grupo espacial para uma estrutura cristalina. Através do vetor de propagação e da relação

$$\vec{M}(\vec{R}) = \vec{M}_0 e^{i\vec{R}\cdot\vec{q}},$$

são definidos os momentos magnéticos em todo espaço, em função de  $\vec{M}_0$  que é o momento magnético no átomo localizado na posição  $\vec{R} = (0, 0, 0)$ . As principais vantagens de descrever uma estrutura magnética dessa forma estão relacionadas com a praticidade e obtenção correta das intensidades do momento.

Pode-se identificar o vetor de propagação de uma estrutura magnética de várias maneiras. A primeira delas é a tentativa de ajuste de diversos vetores até alcançar as componentes corretas. Tal procedimento só é praticável quando tem-se disponível um programa de ajuste de estruturas magnéticas, como por exemplo o FullProf [45]. Uma maneira alternativa, é identificar a célula magnética em termos da célula cristalográfica e inverter os coeficientes da célula identificada. Por exemplo, uma célula magnética do tipo  $(4a, 2b, c)$  provavelmente é indexada pelo vetor de propagação  $(\frac{1}{4} \frac{1}{2} 0)$  (a terceira componente vale “0”, mas poderia valer “1”, pois é feita a redução para valores menores



**Fig. 3.5:** Representação esquemática para indexação das reflexões magnéticas na DN. Detalhes no texto.

que a unidade). Uma célula magnética do tipo  $(2a, b, 3c)$  provavelmente será indexada pelo vetor de propagação  $(\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{3})$ . O termo “provavelmente” foi empregado, pois esse procedimento só é válido para estruturas magnéticas sem eixos helicoidais, cujos vetores de propagação envolvem componentes imaginárias. Neste trabalho, todos os vetores de propagação possuem componentes reais e foram identificados dessa maneira.

Já para identificação da direção e sentido do momento magnético do átomo localizado na origem, não há regras nem procedimentos que garantam sucesso. Quando estiverem sendo tratados sistemas fortemente anisotrópicos, coloca-se os momentos nas direções dos eixos fáceis. Caso os ajustes não gerem bons resultados, deixa-se refinar os ângulos polares e azimutais para obtenção de  $\vec{M}_0$ . Contudo, no caso de amostras policristalinas, resultados sem sentido físico poderão ser observados.

Existem casos especiais, em que as direções de *todos* os momentos magnéticos são facilmente identificadas. Isso acontece quando uma reflexão magnética possui intensidade nula. Conforme mostra a expressão do fator de estrutura magnético na equação 3.5, só

entram no cálculo as componentes perpendiculares dos momentos magnéticos, ilustradas na Figura 3.3. Assim, quando uma reflexão magnética descrita pelos índices  $(o, p, q)$  apresenta intensidade nula, isso significa que todos os momentos magnéticos estão alinhados conforme a direção  $\langle opq \rangle$ . Ou seja, não existem componentes de momento perpendiculares à essa direção que possam dar origem à essa reflexão, tal como prediz a equação 3.5. Por exemplo, se a reflexão magnética identificada com os índices  $(1/2, 1/2, 1/2)$  possui intensidade nula, todos os momentos da estrutura estarão alinhados na direção  $\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \rangle$ . Se existir mais de um vetor de propagação, cada um para uma família de átomos magnéticos, e mesmo assim houver uma reflexão nula, isso significa que cada família de átomos possui todos os seus momentos alinhados conforme aquela reflexão magnética.

Um caso mais especial ainda acontece quando a primeira reflexão magnética é nula. Os mesmos números fracionários que são os índices da primeira reflexão, descrevem as componentes do vetor de propagação da estrutura. Assim, se a primeira reflexão é nula, os momentos magnéticos estarão todos alinhados na mesma direção do vetor de propagação. Por exemplo, uma estrutura magnética que possui o primeiro pico magnético com intensidade nula e que é indexada com o vetor de propagação  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ , possui todos os momentos magnéticos paralelos ou antiparalelos à direção  $\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \rangle$ . Novamente isso ocorre pois não existem componentes perpendiculares que possam dar origem à essa reflexão.

Existem algumas estruturas descritas por dois vetores de propagação. Essas estruturas são denominadas na literatura inglesa como *double-q*. Alguns casos de estruturas desse tipo utilizam os dois vetores aplicados em todos os átomos magnéticos, ao passo que pode-se ter também cada vetor sendo aplicado a uma família específica de átomos. Por exemplo, estruturas com mais de uma espécie magnética, podem apresentar diferentes vetores de propagação, um para cada tipo de átomo.

### 3.4.6 Ajuste de DRX e DN

Para realizar os ajustes dos difratogramas de DRX e DN aplicando o MR, foi utilizado o programa *FullProf* de autoria de Rodriguez-Carvajal [45], cuja versão “2k” faz parte do pacote da ferramenta de visualização de gráficos de refinamento *WinPlotR*. Os pacotes dos programas encontram-se disponíveis na rede mundial de computadores, no endereço <http://www-llb.cea.fr/fullweb/powder.htm>. Os requerimentos computacionais mínimos são: processador 386 de 100 MHz e 4 Mb de memória RAM.

As linhas de base dos difratogramas de raios-X utilizadas neste trabalho têm a forma



de um polinômio de grau 5, ou seja, com 6 parâmetros refináveis. Para tais difratogramas ainda foram refinados os parâmetros de rede, fator de escala, *zero-shift*,  $\eta$ ,  $X$ , os 6 parâmetros de larguras de linha para as duas radiações de Co e de Cu, parâmetros de assimetria, posições atômicas e fatores de temperatura isotrópicos. Os números de ocupação foram definidos como os valores nominais conforme as fórmulas químicas dos respectivos compostos.

Para a DN, as linhas de base foram definidas através de um conjunto de pontos interpolados. Os demais parâmetros refinados foram parâmetros de rede, *zero-shift*, os 3 parâmetros de larguras de linha da radiação monocromática, parâmetros de assimetria e posições atômicas. Os números de ocupação foram definidos tal como na DRX. Os parâmetros de origem magnética refinados foram as intensidades dos momentos magnéticos do Fe e do Co. Um único fator de escala foi utilizado para ambas as estruturas cristalográfica e magnética.

### 3.5 Medidas Magnéticas

As medidas de magnetização,  $M(H)$ , foram realizadas no Laboratório Louis Néel de Grenoble, associado ao CNRS, utilizando um magnetômetro de extração com campo magnético máximo de 10 T. As curvas de magnetização foram obtidas com amostras policristalinas.

As amostras foram colocadas no eixo central de duas bobinas, montadas em série, e enroladas de tal modo que as correntes em ambas percorrem o mesmo sentido, conforme ilustra a Figura 3.6, onde aparece um esquema do aparato de medida utilizado. O campo magnético é produzido por uma bobina externa supercondutora com fios de Nb-Ti, que é alinhada no mesmo eixo das bobinas de medida, e também aparece ilustrada na figura. Assim, a medida consiste em detectar a variação de fluxo gerado pelo deslocamento da amostra paralelamente ao campo magnético entre as bobinas de medida.

A bobina externa provoca alinhamento dos momentos magnéticos da amostra, quando os dipolos magnéticos, associados a esses momentos, passam pelo eixo principal das bobinas de medida e geram variações de fluxo magnético que, por sua vez, induzem uma força eletromotriz, dada por

$$\varepsilon = -\frac{\partial\phi}{\partial t}.$$

Assim, a variação de fluxo obtido,  $\Delta\phi$ , será proporcional ao momento magnético da

amostra.

Na parte interior do criostato, há o *anticriostato*, no qual He líquido é injetado através de um capilar. O gás obtido passa por entre sondas de cobre que ficam com a sua temperatura, regulado por um termômetro e um pequeno aquecedor. A amostra passa a ter a temperatura da sonda que a envolve. Esse procedimento permite efetuar medidas entre 1,5 e 300 K. A sensibilidade desse aparelho está na ordem de  $10^{-7}$  Am<sup>2</sup>, ou seja, da ordem de  $10^{-4}$  uem.

O aparato é controlado por um sistema com dois computadores, um para o controle da temperatura do criostato e o outro para tomada de dados, controle do campo aplicado e do movimento da amostra. Para as medidas da susceptibilidade magnética em função da temperatura, foi utilizado esse mesmo aparato experimental, porém com os devidos cálculos para obtenção da susceptibilidade feitos pelo sistema de controle.

As medidas de  $M(H)$  foram feitas com campos variando entre 0 e 10 T. Na região de baixo campo, entre 0 e 2 T, os intervalos de medida foram de 0,2 T, para maior detalhamento das curvas. Na região de alto campo, entre 2 e 10 T, foram utilizados intervalos de medida de 0,5 T. As medidas de  $\chi(T)$  foram tomadas decrescendo a temperatura de 50 até 1,5 K com campo aplicado de 0,5 T. Na região entre 50 e 20 K os intervalos de medida foram de 1 K. De 20 até 1,5 K foram utilizados intervalos de medida de 0,2 K.

### 3.6 Método de Arrott

O método de Arrott [11] serve para o cálculo do valor da susceptibilidade magnética, a partir da curva de magnetização em função do campo aplicado, quando o campo aplicado tende para zero. O procedimento é usual somente em alta temperatura, quando os pontos da curva  $H/M \times M^2$  são quase lineares.

O método consiste inicialmente em traçar o gráfico  $M^2 \times H/M$ . Após é feito um ajuste linear nos pontos da parte alta de  $M^2$ , tal como ilustra a Figura 3.7. O ponto de encontro entre a reta ajustada e o eixo  $H/M$  é tido como o valor de  $1/\chi$ , quando  $H \rightarrow 0$ , na temperatura em que foi realizada a medida  $M(H)$ . Este procedimento deve ser feito para cada temperatura.

No exemplo ilustrado, os pontos de  $M^2 \times H/M$  foram traçados a partir da medida de magnetização da amostra  $\text{Fe}_{0,36}\text{Co}_{0,64}\text{Ta}_2\text{O}_6$  realizada em 150 K. A seta indica o valor com 2 casas decimais significativas, onde essa reta cruza o eixo horizontal. É preciso então multiplicá-lo por  $10^4$  para obter-se o valor em Oe, uma vez que o campo aplicado está em

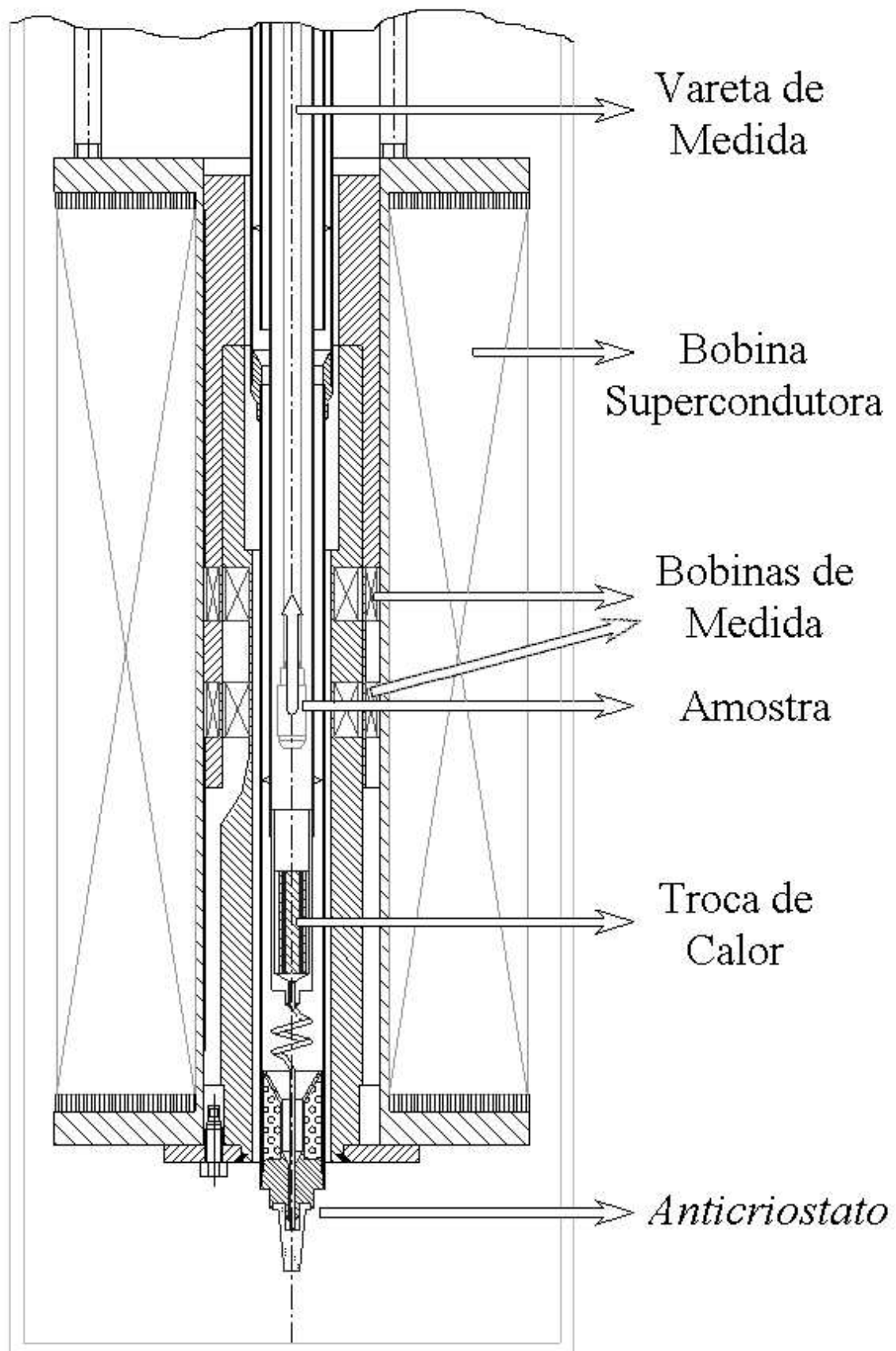


Fig. 3.6: Detalhe esquemático do criostato de extração [46].

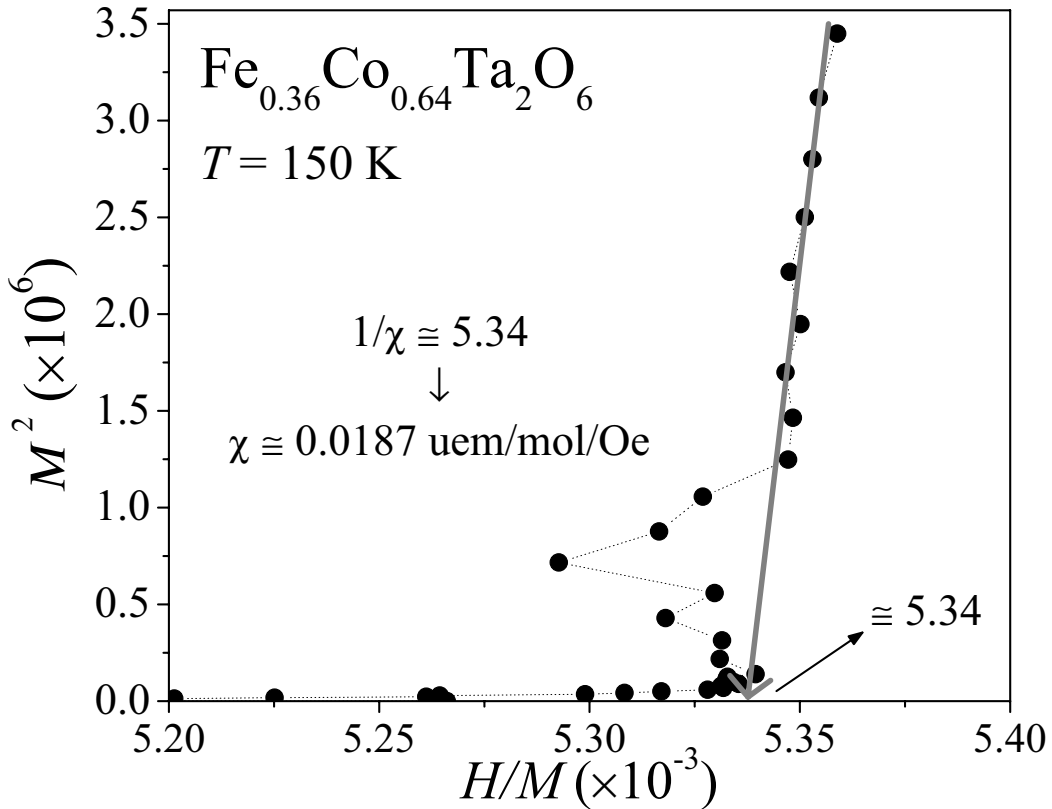


Fig. 3.7: Gráfico  $M/H \times M^2$  de Arrott para amostra  $\text{Fe}_{0,36}\text{Co}_{0,64}\text{Ta}_2\text{O}_6$  à 150 K.

Tesla. Esse método foi aplicado a todas as medidas de  $M(H)$  realizadas acima de 50 K.

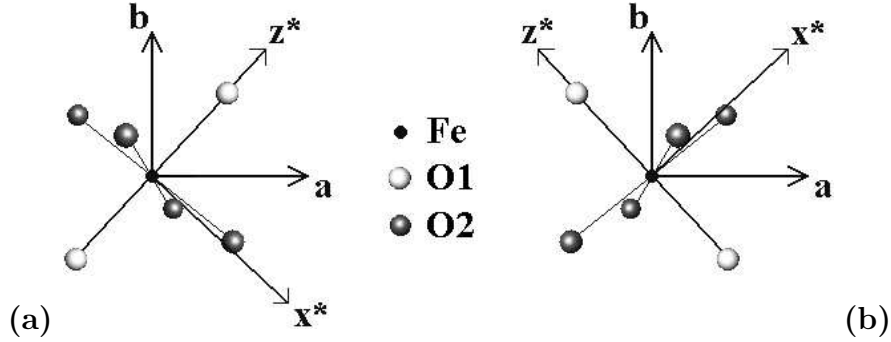
### 3.7 Modelo de Heisenberg 2D

O hamiltoniano para rede quadrada utilizado por Muraoka *et al.* (1988) para o ajuste da parte de alta temperatura da susceptibilidade magnética do  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ , é dado por

$$\mathcal{H} = -2J_1 \sum_{\langle i,j \rangle}^{\text{n.n.}} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - 2\alpha J_1 \sum_{\langle i,j \rangle}^{\text{n.n.n.}} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - D \sum_i S_{iz^*}^2 - \mu_B h \sum_i (g_{\parallel} S_{iz^*} + g_{\perp} S_{ix^*}) \quad (3.7)$$

O primeiro e segundo termos representam respectivamente as interações de troca tipo Heisenberg dos primeiros (n.n.) e dos segundos vizinhos (n.n.n.). As constantes de troca são  $J_1$  e  $J_2$  para os primeiros e segundos vizinhos respectivamente, e estão relacionadas através do fator  $\alpha$ , dado por  $J_2/J_1$ . O terceiro termo descreve a anisotropia dos íons de  $\text{Fe}^{2+}$ , alinhada no eixo fácil dos octaedros de oxigênio  $z^*$ , *i.e.*, conforme a direção Fe-O1.

Deve-se ter cuidado para não confundir com a direção  $z$  dos eixos da célula unitária; a Figura 3.8 define corretamente os eixos desta anisotropia para os átomos de Fe localizados nos vértices  $(000)$  e nos centros  $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$  da célula unitária. Por fim, o quarto termo é devido ao efeito Zeeman, onde  $g_{\parallel}$  e  $g_{\perp}$  são os fatores  $g$  paralelo e perpendicular a  $z^*$ .



**Fig. 3.8:** Eixos cristalográficos de simetria e eixos principais do tensor gradiente de campo elétrico para os octaedros  $\text{FeO}_6$  localizados (a) nos vértices, e (b) nos centros.

A partir desse hamiltoniano, as séries para expansão de alta temperatura para  $\chi_{\parallel}$  e  $\chi_{\perp}$  foram derivadas até a quarta ordem da temperatura recíproca,  $\beta$ , que é igual a  $\frac{1}{k_{\text{B}}T}$ . Aproximações de Padé foram usadas para extrapolar as equações 3.8 e 3.9. O leitor interessado nas aproximações de Padé, pode consultar Saff e Varga (1977) ou Korn e Korn (1968).

$$\chi_{\parallel} = C_{\parallel}\beta(1 + a_1\beta + a_2\beta^2 + a_3\beta^3) \quad (3.8)$$

$$\chi_{\perp} = C_{\perp}\beta(1 + b_1\beta + b_2\beta^2 + b_3\beta^3) \quad (3.9)$$

onde  $C_{\parallel} = \frac{NY}{3}(g_{\parallel}\mu)^2$ ,  $Y = S(S+1)$  e  $C_{\perp} = \frac{NY}{3}(g_{\perp}\mu)^2$ .  $N$  é o número de Avogadro.

Pode-se assumir que os momentos magnéticos associados a cada partículas estejam distribuídos aleatoriamente em relação ao eixo de fácil magnetização. Em geral, o campo aplicado fará algum ângulo  $\xi$  com a direção do eixo fácil de um cristalito ou de uma partícula. A susceptibilidade pode ser calculada considerando as componentes do campo, paralela e perpendicular ao eixo fácil, que valem respectivamente  $H \cos \xi$  e  $H \sin \xi$ . Se as magnetizações induzidas em um cristalito valem  $M_{\parallel}$  e  $M_{\perp}$ , a susceptibilidade magnética

deste cristalito é dada por

$$\chi_c = \frac{\vec{M} \cdot \vec{H}}{H^2} = \frac{M_{\parallel} \cos \xi + M_{\perp} \sin \xi}{H}.$$

Como  $\chi_{\parallel} = M_{\parallel}/(H \cos \xi)$  e  $\chi_{\perp} = M_{\perp}/(H \sin \xi)$ , temos que

$$\chi_c = \chi_{\parallel} \cos^2 \xi + \chi_{\perp} \sin^2 \xi.$$

No caso de materiais policristalinos, a susceptibilidade,  $\chi_p$ , é dada pela média de  $\chi_c$ . Assim,

$$\chi_p = \chi_{\parallel} \overline{\cos^2 \xi} + \chi_{\perp} \overline{\sin^2 \xi}$$

ou seja, a susceptibilidade total de um material policristalino é dada por

$$\chi = \frac{1}{3}\chi_{\parallel} + \frac{2}{3}\chi_{\perp} \quad (3.10)$$

E os termos da expansão são:

$$a_1 = \frac{1}{15}\{40J(\alpha + 1)Y + D(4Y - 3)\}$$

$$a_2 = \frac{4}{3}(1 + \alpha^2)J^2Y(4Y - 1) + \frac{128}{9}\alpha J^2Y^2 + \frac{D}{630}(4Y - 3)\{224(1 + \alpha)JY + D(4Y - 15)\}$$

$$a_3 = P_1 + P_2 + P_3 + P_4$$

$$P_1 = \frac{16}{45}(1 + \alpha^3)J^3Y(28Y^2 - 17Y + 2) + \frac{32}{27}\alpha J^3Y^2\{34Y - 9 + \alpha(40Y - 6)\}$$

$$P_2 = \frac{4}{225}(1 + \alpha^2)J^2DY(4Y - 3)(64Y - 13) + \frac{128}{45}\alpha J^2DY^2(4Y - 3)$$

$$P_3 = \frac{128}{1575}(1 + \alpha)JD^2Y(4Y - 3)(Y - 2)$$

$$P_4 = \frac{-D^3}{9450}(4Y - 3)(8Y^2 + 54Y - 105)$$

$$b_1 = \frac{1}{30}\{80J(\alpha + 1)Y - D(4Y - 3)\}$$

$$b_2 = \frac{4}{3}(1 + \alpha^2)J^2Y(4Y - 1) + \frac{128}{9}\alpha J^2Y^2 - \frac{D}{630}(4Y - 3)\{112(1 + \alpha)JY + D(2Y + 3)\}$$

$$b_3 = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4$$

$$Q_1 = \frac{16}{135}J^3Y\{(1 + \alpha^3)(84Y^2 - 51Y + 6) + 10\alpha Y(34Y - 9) + 20\alpha^2Y(20Y - 3)\}$$

$$Q_2 = -\frac{2}{225}J^2DY(4Y - 3)\{(1 + \alpha^2)(64Y + 17) + 160\alpha Y\}$$

$$Q_3 = -\frac{2}{1575}(1 + \alpha)JD^2Y(4Y - 3)(4Y + 27)$$

$$Q_4 = \frac{D^3}{37800}(4Y - 3)(16Y^2 + 48Y + 15)$$

Muraoka *et al.* (1988) fez o desenvolvimento desta expansão para o caso do  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ . Porém, o mesmo modelo serve para o  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  pois o único cuidado a se ter é considerar a *spin*  $S = 3/2$  para o  $\text{Co}^{2+}$  ao invés de  $S = 2$  considerado no caso do  $\text{Fe}^{2+}$ . Além disso, pode-se também aplicar o modelo para qualquer amostra do sistema  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ .

Basta fazer o cálculo do *spin efetivo* conforme a proporção de Fe/Co. Os resultados obtidos encontram-se na seção 4.4.

### 3.8 Calor Específico

Medidas de calor específico, em função da temperatura, foram realizadas com 3 objetivos básicos. Primeiramente para confirmar os valores da temperatura de ordem magnética. Em segundo lugar, para analisar o comportamento de tal forma a confirmar a dimensionalidade e a ordem de correlações nas amostras. E por fim, tentar obter graficamente os valores da entropia para alta temperatura e calcular o *spin* total do sistema.

Infelizmente, problemas técnicos com os calorímetros disponíveis impediram que fossem feitas um grande número de medidas em grandes faixas de temperatura. Assim, foram feitas medidas sobre amostras de  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  (entre 1,2 e 44 K) e de  $\text{Fe}_{0,38}\text{Co}_{0,62}\text{Ta}_2\text{O}_6$  (entre 5 e 25 K). Será ainda analisada a contribuição magnética ao calor específico da amostra  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  obtida por Zawislak *et al.* (1997), entre 1,1 e 64 K.

Foi utilizada a técnica de calorimetria com corrente alternada, em dois aparatos diferentes. Nesse método uma corrente elétrica senoidal com frequência  $\omega$  e potência  $P$  passa através de uma resistência em contato térmico com a amostra, dando origem a dois efeitos após atingido o equilíbrio térmico. O primeiro efeito é que a temperatura da amostra  $T$  é maior que a temperatura do banho térmico  $T_B$ , de tal forma que a diferença entre elas é igual à razão entre a potência e a condutância,  $K_B$ , da amostra para o ambiente.

$$T - T_B = \frac{P}{K_B}.$$

Assim, pode-se medir a variação da temperatura da amostra quando aplicado uma variação na potência, se a temperatura do ambiente permanecer constante. O segundo efeito é que a variação de temperatura da amostra,  $\delta T$ , em função da frequência  $2\omega$  depende do calor específico,  $C_P$ , de acordo com a expressão

$$\delta T = \frac{P}{2\omega C_P}(1 + A_{\text{corr}}),$$

onde  $A_{\text{corr}}$  é um termo de correção que depende dos tempos de relaxação com que a amostra troca calor com o ambiente,  $\tau_B$  e da resposta do calorímetro  $\tau_i$ . O termo de correção pode ser desconsiderado se  $\omega\tau_B \gg 1$  e  $\omega\tau_i \ll 1$ . Experimentalmente, com uma varredura na frequência é possível verificar se o sistema está nessas condições. Isso

ocorre quando o produto  $\omega \cdot \delta T$  permanece constante. Nos equipamentos utilizados neste trabalho, oscilações da ordem de 0,02 Hz foram aplicadas para satisfazer essas condições até a faixa crítica, em torno de 40 K.

O porta amostra é um disco de safira de 9 mm de diâmetro e 2 mm de espessura, com um filme de Ni-Cr sobre uma face. Um termômetro de Bi-Rh foi fixado diretamente na amostra. Uma amostragem de 5 medidas é obtida por temperatura, para cálculo da média e corrigidas através de um procedimento numérico. O calorímetro é calibrado com uma amostra de Ni puro, quando erros menores que 2% são registrados em relação à literatura. O leitor interessado em outros detalhes experimentais poderá consultar Bouvier (1991).

Foram feitas algumas tentativas para a extração das contribuições magnéticas,  $C_m$ , ao calor específico total das amostras. Primeiramente, foram tentadas contribuições de rede do tipo Debye 3D e mesmo do tipo  $T^3$  simples, sem alcançar ajustes satisfatórios. A curva do  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  indicava que o expoente da temperatura seria menor do que 3. Então, uma curva em função de  $T^2$  ajustou melhor a parte de alta temperatura. Finalmente um ajuste do tipo Debye 2D pôde subtrair muito bem a contribuição de rede, gerando uma curva satisfatória de entropia. A expressão do calor específico no modelo bidimensional de Debye é dada por

$$C_p^{2D}(T) = 6nNk_B \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^2}{e^x - 1} dx,$$

onde  $n$  é o número de átomos por fórmula,  $N$  é o número de Avogadro,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $\Theta_D$  é a temperatura de Debye.

As temperaturas de Debye no modelo bidimensional dos compostos  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  e  $\text{Fe}_{0,38}\text{Co}_{0,62}\text{Ta}_2\text{O}_6$  foram estimadas a partir da temperatura de Debye obtida para o  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ . Isso porque os dados disponíveis para essa amostra são aqueles com maior faixa de medida, até 64 K, e permitiram ajustar o modelo de Debye aos dados em alta temperatura.

Para tanto foi aplicada uma fórmula que envolve os pesos atômicos dos elementos presentes, considerando o modelo de Debye em duas dimensões. Nesse modelo, a partir da temperatura de Debye  $\Theta_D$  de um composto do tipo  $X_m Y_n Z_p$ , um outro composto do tipo  $X'_m Y'_n Z'_p$ , terá uma temperatura de Debye,  $\Theta'_D$ , estimada por

$$\Theta'_D = \Theta_D \left( \frac{m M_X + n M_Y + p M_Z}{m M_{X'} + n M_{Y'} + p M_{Z'}} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.11)$$

onde  $M$  representa o peso molecular dos átomos [47].



## 4. Resultados e Discussão

Este capítulo apresenta, mais detalhadamente, resultados publicados nas seguintes referências: Mello *et al.* (1999), Antonietti *et al.* (2001) e Kinast *et al.* (2003)<sup>1</sup>. Inicialmente serão tratados as estruturas cristalográficas e magnéticas obtidas através da difração de raios-X e nêutrons. A seguir serão discutidas as propriedades magnéticas obtidas através das medidas de calor específico, magnetização e susceptibilidade magnética.

### 4.1 Difração de Raios-X

Para todas as amostras disponíveis do sistema  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ , o grupo espacial  $P4_2/mnm$  foi confirmado, tanto nas medidas de DRX em alta temperatura (300 K), quanto em baixa temperatura nas medidas de DN. As posições atômicas e os parâmetros de rede variaram com a substituição  $\text{Fe} \leftrightarrow \text{Co}$ , porém sem alteração da estrutura cristalina. Além disso, as medidas de DRX e DN não apresentaram reflexões espúrias, indicando que a rota de preparação das amostras é apropriada e que as amostras são puras e bem cristalizadas. A exceção quanto a este aspecto foi a amostra  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$ , com a qual foi medida DN. Porém as impurezas presentes foram bem identificadas e não prejudicaram a determinação final acerca das características cristalográficas e magnéticas.

A Figura 4.1 mostra os refinamentos das amostras  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Ta}_2\text{O}_6$  e  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ . É possível perceber que os picos estão sendo deslocados para esquerda (para  $2\theta$  menor) à medida que a concentração de Fe aumenta. Os ajustes Rietveld confirmam esta observação, refletida principalmente nos parâmetros de rede, conforme é mostrado na Tabela 4.1.

O sistema é considerado uma solução sólida em temperatura ambiente, uma vez que a Lei de Vegard é verificada. Quer dizer, os valores do volume da célula unitária variam linearmente em função de  $x$ , como mostra a Figura 4.2a.

Também foi investigada a evolução do ordenamento cristalográfico do sistema através

---

<sup>1</sup> Aceito para publicação na *Phys. Rev. Lett.*: KINAST, E. J.; ANTONIETTI, V.; SCHMITT, D.; ISNARD, O.; CUNHA, J. B. M. da; SANTOS, C.A. dos. Bicriticality in  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ .

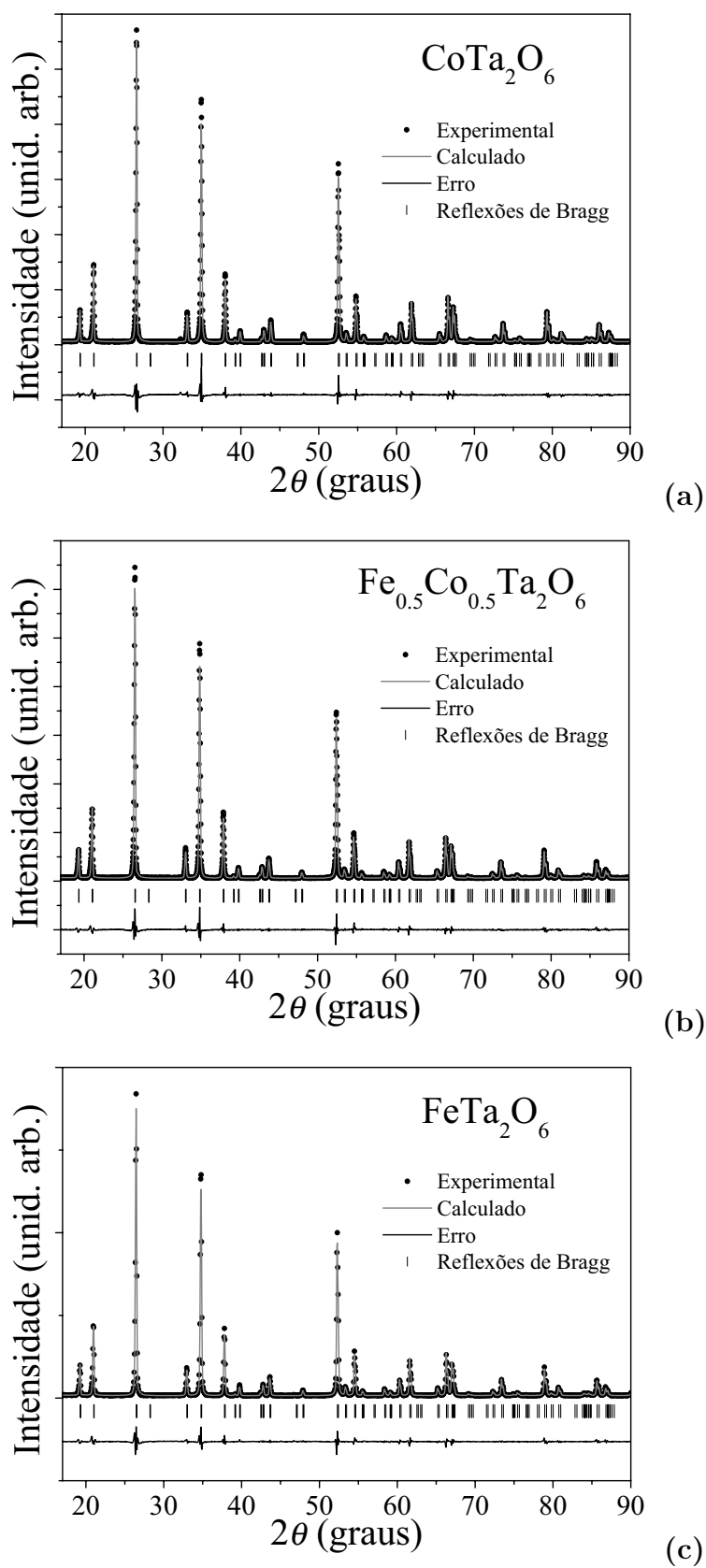


Fig. 4.1: Refinamento estrutural da DRX do (a)  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$ ; (b)  $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_6$  e (c)  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ .

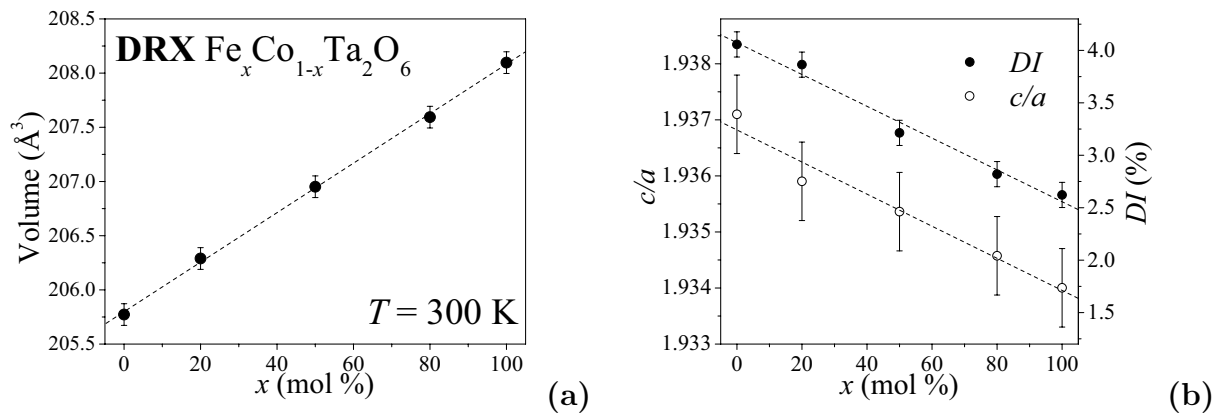
**Tab. 4.1:** Resultados obtidos a partir da difratometria de raios-X.

Parâmetro	CoTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Fe <sub>0,2</sub> Co <sub>0,8</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Fe <sub>0,5</sub> Co <sub>0,5</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Fe <sub>0,8</sub> Co <sub>0,2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	FeTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
$a$ (Å)	4,7360(0)	4,7409(4)	4,7464(5)	4,7520(0)	4,7563(0)
$c$ (Å)	9,174(1)	9,178(0)	9,186(1)	9,193(1)	9,198(7)
$B_{iso}(\text{Fe})$ (Å <sup>2</sup> )	0,3(0)	0,5(0)	0,4(9)	1,(3)	0,5(0)
$z(\text{Ta})$	0,3313(5)	0,3310(2)	0,3310(2)	0,330(8)	0,330(6)
$B_{iso}(\text{Ta})$ (Å <sup>2</sup> )	0,1(5)	0,2(4)	0,5(2)	1,(0)	0,3(9)
$x(\text{O1})$	0,30(4)	0,30(1)	0,30(5)	0,30(4)	0,31(2)
$B_{iso}(\text{O1})$ (Å <sup>2</sup> )	0,7(5)	1,(4)	1,0(4)	1,(8)	0,5(5)
$x(\text{O2})$	0,295(2)	0,296(0)	0,296(1)	0,289(2)	0,29(2)
$z(\text{O2})$	0,323(4)	0,327(1)	0,323(9)	0,323(3)	0,32(0)
$B_{iso}(\text{O2})$ (Å <sup>2</sup> )	0,4(0)	1,(4)	1,0(4)	1,(8)	0,4(2)
$R_{wp}$ (%)	8,25	10,0	7,55	8,56	9,17

da razão  $c/a$  e do índice de distorção dos octaedros de oxigênio, dado por:

$$DI = \frac{\overline{\text{AO2}} - \overline{\text{AO1}}}{\langle \overline{\text{AO}i} \rangle} \times 100,$$

onde  $\overline{\text{AO1}}$  é a distância entre os íons de Fe/Co e os oxigênios do tipo O1, ou seja, a semi-diagonal principal dos octaedros de oxigênio. A semi-diagonal secundária – entre os átomos de Fe/Co e os oxigênios O2 – é a medida  $\overline{\text{AO2}}$ ; e a média aritmética entre as duas semi-diagonais é  $\langle \overline{\text{AO}i} \rangle$ . A Figura 4.2b ilustra que tanto a razão  $c/a$  quanto o índice de distorção seguem a mesma tendência de diminuição, bastante linear, em temperatura ambiente.



**Fig. 4.2:** (a) Variação do volume da célula unitária, e (b) índices  $c/a$  e  $DI$  para DRX em temperatura ambiente.

**Tab. 4.2:** Distâncias atômicas utilizadas para o cálculo do  $DI$ .

Amostra	AO1 (Å)	AO2 (Å)	$DI$ (%)
CoTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	2,0382(57)	2,1226(53)	4,2
Fe <sub>0,2</sub> Co <sub>0,8</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	2,0151(60)	2,0945(55)	3,9
Fe <sub>0,5</sub> Co <sub>0,5</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	2,0514(54)	2,1184(52)	3,2
Fe <sub>0,8</sub> Co <sub>0,2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	2,0447(66)	2,1547(63)	2,8
FeTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	2,1042(98)	2,1601(93)	2,6

## 4.2 Difração de Nêutrons

Acima das respectivas temperaturas de ordenamento magnético, os difratogramas das amostras apresentaram somente os picos correspondentes à estrutura cristalina do trirutilo. Com excessão do difratograma da amostra CoTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, que além dos picos de trirutilo, também apresentou picos de impurezas de Co<sub>δ</sub>O (ficha n° 29049 da ICSD) [50] e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (ficha n° 9112 da ICSD) [50]. Na Figura 4.3 é apresentado o gráfico do refinamento estrutural da amostra Fe<sub>0,36</sub>Co<sub>0,64</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, medido em 9 K, cujas fases identificadas foram a do trirutilo e a do vanádio (com que é feito o porta amostra – ficha n° 44509 da ICSD [50]). O refinamento estrutural da amostra CoTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, medido em 12 K, foi realizado com as estruturas do trirutilo, das impurezas de Co<sub>δ</sub>O e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, e de V. O gráfico desse refinamento é mostrado na Figura 4.4.

Na Figura 4.5 é apresentada a variação dos parâmetros de rede  $a$  e  $c$  e do volume  $V$  da célula unitária para a amostra Fe<sub>0,36</sub>Co<sub>0,64</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, para a qual foram tomados diversos difratogramas com tempo de contagem de 1 h. Aparentemente, a diminuição de temperatura abaixo de 50 K – e mesmo o fato de ocorrer o ordenamento magnético em 6,4 K – não parecem ter influência significativa sobre esses parâmetros cristalográficos. É interessante notar que a diminuição na temperatura causa variações da ordem de  $10^{-4}$  Å, sendo que os erros envolvidos são da ordem de  $4 \cdot 10^{-4}$  Å. Ainda assim, nessa figura só estão sendo levados em conta os erros estatísticos e não os erros devido à indeterminação do comprimento de onda da medida. Ou seja, pode-se considerar a variação dos parâmetros de rede abaixo de 50 K como fisicamente insignificante, mesmo quando da passagem por  $T_N$ . Outros autores obtiveram informações parecidas para outras amostras. É o caso de Ehrenberg *et al.* (1998) para os compostos NiTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> e NiSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, e Reimers *et al.* (1989) para as amostras CoSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> e CoTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.

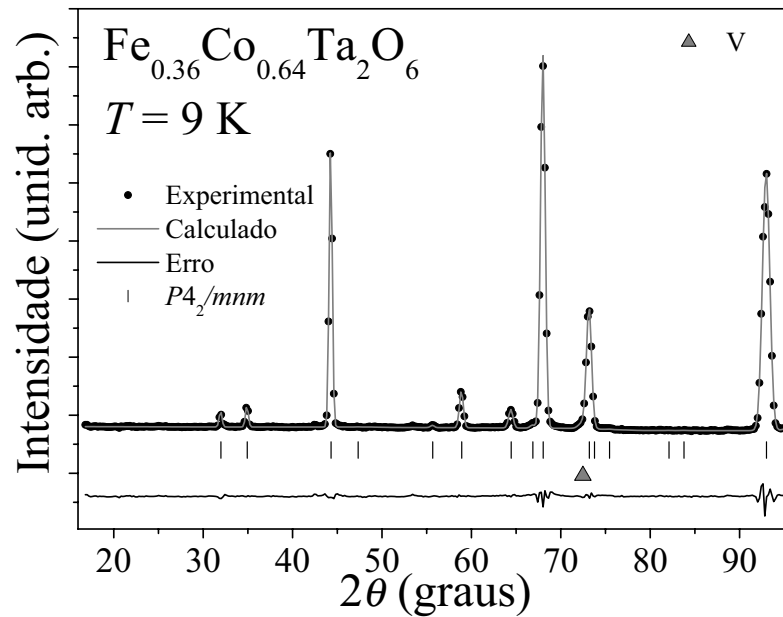


Fig. 4.3: Refinamento estrutural da amostra  $\text{Fe}_{0.36}\text{Co}_{0.64}\text{Ta}_2\text{O}_6$  à 9 K.

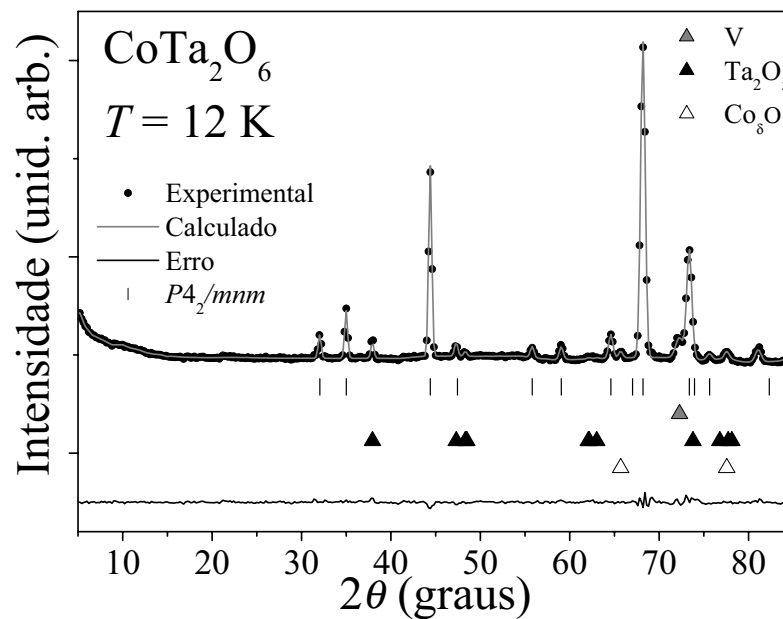
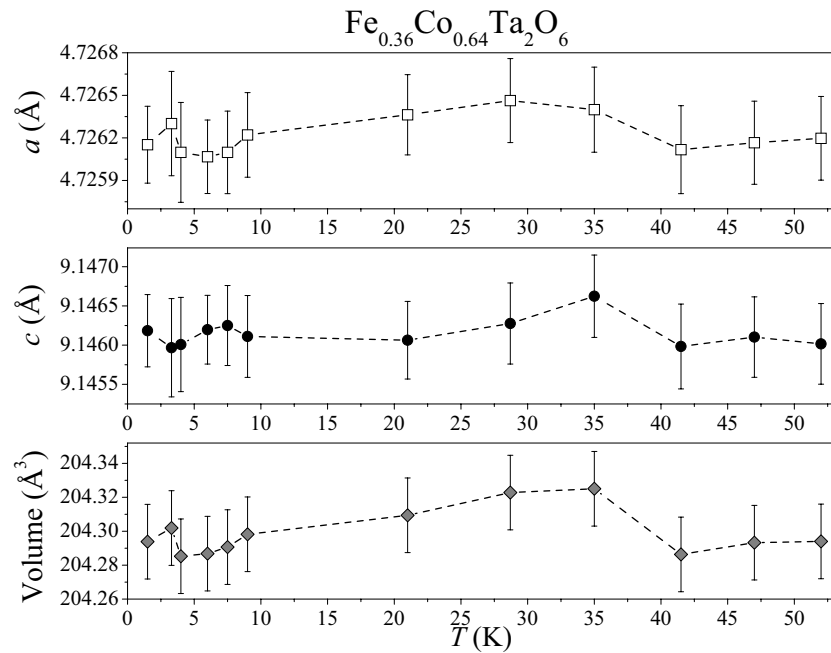


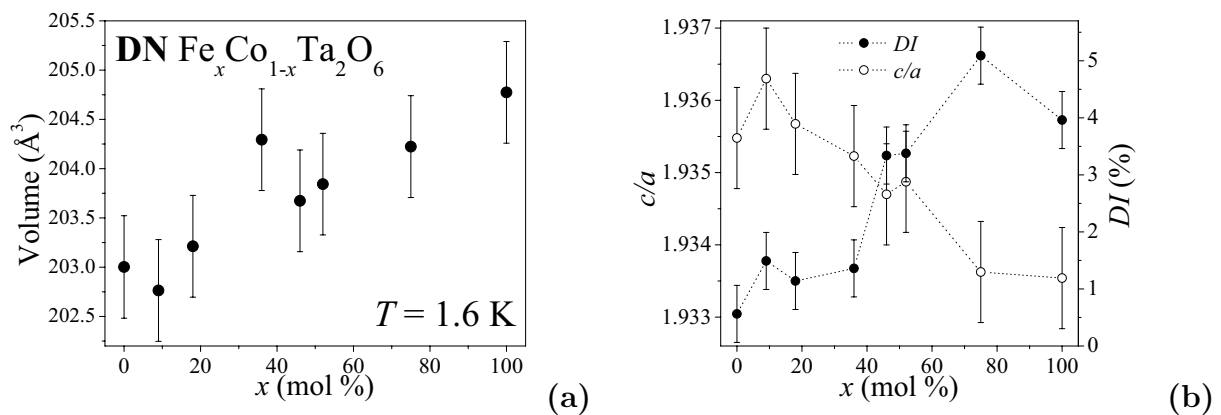
Fig. 4.4: Refinamento estrutural da amostra  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  à 12 K.

A partir dos difratogramas obtidos em 1,6 K, foram calculados a variação do volume a razão  $c/a$  e  $DI$ , em função da concentração molar de Fe. Os erros na determinação dos volumes da célula unitária chegam a aproximadamente  $0,51 \text{ \AA}^3$ , devido à imprecisão



**Fig. 4.5:** Variação dos parâmetros de rede e do volume da célula unitária com a temperatura para amostra  $\text{Fe}_{0,36}\text{Co}_{0,64}\text{Ta}_2\text{O}_6$ . Os erros exibidos são os estatísticos obtidos a partir do método Rietveld.

na determinação do comprimento de onda utilizado durante as diferentes medidas. Os resultados encontram-se na Figura 4.6.



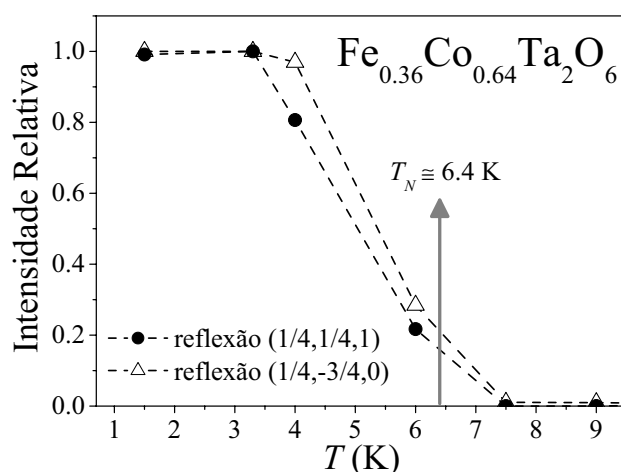
**Fig. 4.6:** (a) Variação do volume da célula unitária à 1,6 K; (b)  $c/a$  e  $DI$  à 1,6 K. Os erros exibidos levam em conta a indeterminação no comprimento de onda da medida de DN.

A variação do volume da célula unitária, linear na temperatura ambiente, ainda parece apresentar uma diminuição sistemática em 1,6 K. Porém um salto de volume para a amostra com  $x = 0,36$  é observado. Infelizmente, o pequeno número de amostras medidas

inviabiliza uma conclusão acerca desse salto de volume. Além disso, os erros exibidos já considerando a indeterminação do comprimento de onda de difração, não permitem sequer identificar o valor do volume da amostra com  $x = 0,36$  como um salto. O fato de não haver variações significativas nos parâmetros de rede, e conseqüentemente no volume, abaixo de 50 K, nem quando do ordenamento magnético, sugere que esta anomalia na variação do volume, se ela existir não deve ser de origem magnética.

Os índices  $c/a$  e  $DI$ , que apresentavam variação praticamente linear e com a tendência de diminuição no sentido  $\text{Co} \rightarrow \text{Fe}$  à temperatura ambiente, em 1,6 K mostram comportamentos divergentes. Por um lado, a razão  $c/a$  continua a mostrar tendência de diminuição em 1,6 K, porém o índice  $DI$  mostra clara tendência de aumento. Novamente, os erros envolvidos só permitem inferir as tendências de aumento e diminuição, porém sem que se possa avaliar de forma definitiva as formas dessas variações, ao contrário do que acontece à temperatura ambiente, onde ambas as curvas se mostravam praticamente lineares.

Abaixo das respectivas  $T_N$  houve o aparecimento das reflexões de Bragg de origem magnética. Foi observado o aumento progressivo da intensidade relativa dos picos magnéticos à medida que a temperatura de medida diminuía. A Figura 4.7 mostra a variação da intensidade relativa das reflexões magnéticas  $(1/4, 1/4, 1)$  e  $(1/4, -3/4, 0)$  da amostra  $\text{Fe}_{0,36}\text{Co}_{0,64}\text{Ta}_2\text{O}_6$  para algumas temperaturas antes e depois de  $T_N$ .



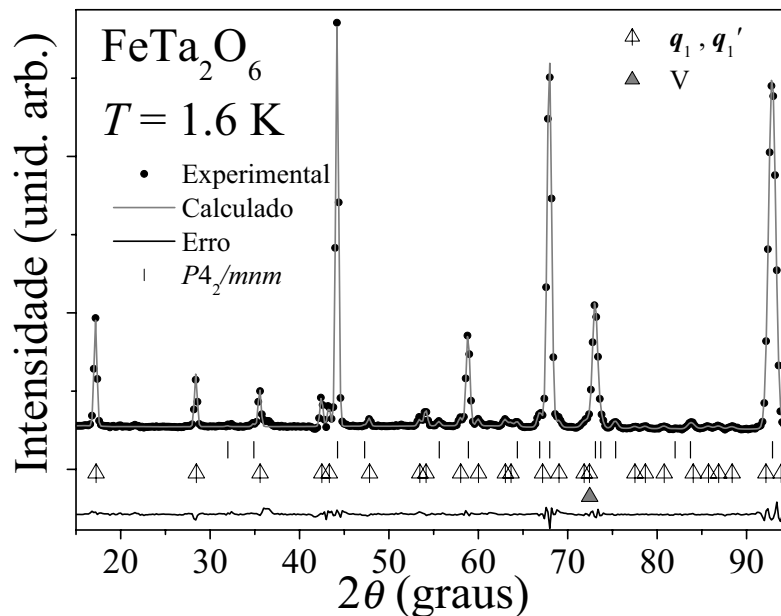
**Fig. 4.7:** Variação da intensidade relativa das reflexões  $(1/4, 1/4, -1)$  e  $(-3/4, 1/4, 0)$  da amostra  $\text{Fe}_{0,36}\text{Co}_{0,64}\text{Ta}_2\text{O}_6$  com a temperatura para amostra  $\text{Fe}_{0,36}\text{Co}_{0,64}\text{Ta}_2\text{O}_6$ .

Os difratogramas de DN em baixa temperatura revelaram três diferentes configurações magnéticas. Cada estrutura possui uma série de reflexões magnéticas, as quais foram indexadas com vetores de propagação que levavam em conta as características cristalográficas

das amostras, mas principalmente a configuração dos momentos magnéticos. A seguir são apresentadas as configurações magnéticas obtidas e as respectivas amostras que apresentaram tais configurações.

#### 4.2.1 Configuração magnética das amostras com $x = 1$ , $x = 0,75$ e $x = 0,52$

As amostras  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Fe}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{Ta}_2\text{O}_6$  e  $\text{Fe}_{0,52}\text{Co}_{0,48}\text{Ta}_2\text{O}_6$  apresentaram um conjunto de reflexões magnéticas que pode ser indexado com parâmetros de uma célula magnética do tipo  $(2a, b, 2c)$  ou  $(a, 2b, 2c)$  (tal como a Figura 2.7a na página 16) ou ainda  $(2a, 2b, 2c)$  (tal como a Figura 2.7b), onde  $abc$  são os parâmetros obtidos para as respectivas células cristalográficas das amostras. A Figura 4.8 mostra o refinamento estrutural da amostra  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  em 1,6 K. A estrutura cristalográfica é a do trirutilo, e a estrutura magnética é do tipo  $(2a, b, 2c)$ . Ajustes com células magnéticas do tipo  $(a, 2b, 2c)$  e  $(2a, 2b, 2c)$  não apresentam diferença visual, nem quanto aos fatores de qualidade de ajuste. Como procedimento inicial, a fase magnética foi refinada com um fator de escala diferente da fase cristalográfica, e todos os átomos de Fe e Co tiveram o momento magnético definido como  $\vec{M} \equiv (1, 1, 0)$ .



**Fig. 4.8:** Refinamento estrutural e magnético da amostra  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  em 1,6 K, indexado com os vetores de propagação  $\vec{q}_1 = (\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2})$  e  $\vec{q}_1' = (0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2})$ .



A partir desta informação quanto à célula magnética, foi determinado seu vetor de propagação. O vetor de propagação  $\vec{q}_1 = (\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2})$  foi o único a ajustar todas as reflexões magnéticas. Com a obtenção desse vetor de propagação, que descreve uma célula do tipo  $(2a, b, 2c)$ , os difratogramas foram ajustados com somente um fator de escala, permitindo assim obter os valores corretos das intensidades dos momentos magnéticos.

Contudo, uma terceira maneira de ajuste é possível, considerado-se dois vetores de propagação. Na verdade, essa possibilidade corresponde ao modelo II de Eicher *et al.* (1986), que é a opção correta para o  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ . Este modelo foi discutido na seção 2.2, e corresponde a uma célula magnética  $(2a, 2b, 2c)$ . Neste modelo, os momentos magnéticos aparecem todos no plano  $ab$ , porém girados de  $90^\circ$  entre planos adjacentes, seguindo as direções principais dos octaedros de oxigênio.

Os vetores de propagação utilizados foram  $\vec{q}_1$  e  $\vec{q}_1' = (0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2})$ , aplicados aos átomos magnéticos localizados respectivamente nos vértices das células cristalográficas (posições atômicas  $(0, 0, 0)$ ) e nos centros cristalográficos (posições atômicas  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ). Os momentos magnéticos dos átomos dos vértices foram definidos como  $\vec{M}_0 = (M_x, M_x, 0)$  e os dos centros como  $\vec{M}_0' = (-M_x, M_x, 0)$ . Os parâmetros obtidos com os ajustes de Bragg dos difratogramas de todas as amostras medidas em 1,6 K aparecem listados na Tabela 4.3.

As amostras com  $x = 0,75$  e  $x = 0,52$  possuem difratogramas similares ao do  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ ; visualmente só são percebidas diferenças quanto às intensidades relativas das reflexões. Isso significa que pode-se ajustar a fase magnética dessas duas amostras, tal como para o  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ .

Conforme será tratado na seção 4.4, dos resultados obtidos a partir das medidas de magnetização e susceptibilidade, essas três amostras apresentam comportamento típico de compostos bastante anisotrópicos. Além disso, os ajustes das curvas  $\chi(T)$  das amostras com  $x = 0,75$  e  $x = 0,52$  revelam constantes de anisotropia maiores que a do  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ . Em suma, as amostras ricas em Fe possuem os momentos alinhados conforme os eixos de anisotropia, tal como se observa para o  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ . Uma ilustração tridimensional desta configuração magnética aparece na Figura 4.14.

## 4.2.2 Configuração magnética das amostras com $x = 0,36$ ;

$x = 0,18$  e  $x = 0,09$

As reflexões magnéticas destas três amostras foram inicialmente indexadas com uma célula magnética do tipo  $(2\sqrt{2}a, \sqrt{2}a, c)$  ou  $(4a, 4b, c)$ . Diversas possibilidades para descrição dos

momentos magnéticos resultaram em bons ajustes do difratograma. A célula magnética indica que essa configuração pode ser descrita com um vetor de propagação  $\vec{q}_2 = (\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)$ . Levando-se em conta os parâmetros de rede obtidos com os ajustes das reflexões cristalográficas, tem-se que a posição em  $2\theta$  da primeira reflexão magnética é aproximadamente  $10,8^\circ$ . As medidas realizadas com as amostras deste grupo, feitas em 1,6 K com ângulo inicial  $2\theta_i \simeq 2^\circ$ , indicam que as reflexões magnéticas só aparecem acima de  $2\theta \simeq 17^\circ$ , ou seja, a primeira reflexão magnética possui intensidade nula. Quando isso acontece, significa que os momentos magnéticos estão todos alinhados na mesma direção do vetor de propagação (ver seção 3.4.5).

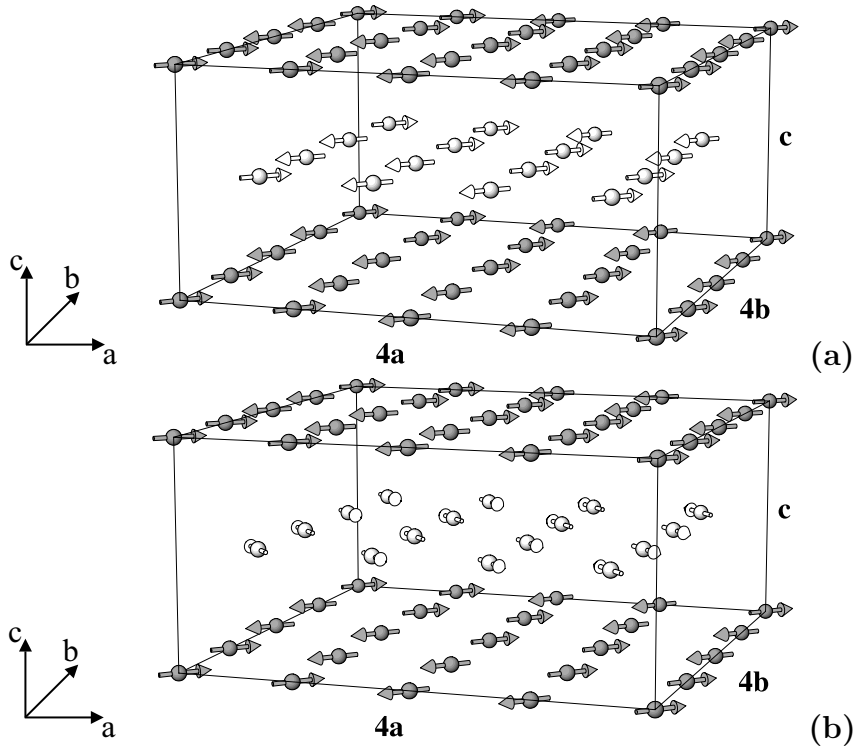
Contudo, novamente os difratogramas podem ser refinados com um ou dois vetores de propagação, ou seja, com os momentos todos na mesma direção ou com os momentos em um plano  $ab$  girados de  $90^\circ$  em relação àqueles nos planos adjacentes. Espera-se que os compostos, por serem bastante anisotrópicos, privilegiem a segunda opção, de tal modo que foi realizado o refinamento estrutural com dois vetores de propagação. Os vetores utilizados foram  $\vec{q}_2$  e  $\vec{q}_2' = (-\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)$ , aplicados aos átomos magnéticos localizados respectivamente nos vértices e centros das células cristalográficas. Os momentos magnéticos foram definidos da mesma forma que no caso do  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ , i.e., com  $\vec{M}_0 = (M_x, M_x, 0)$  e  $\vec{M}_0' = (-M_x, M_x, 0)$ .

A Figura 4.9 ilustra as diferenças nas configurações magnéticas considerando um ou dois vetores de propagação. Na parte **(a)** da figura as direções dos momentos magnéticos são todas paralelas, ao passo que na parte **(b)** da figura os momentos magnéticos dos átomos dos vértices (escuros) são perpendiculares aos momentos magnéticos dos átomos do centro (claros). Pode-se observar ainda que em ambas as estruturas os momentos magnéticos seguem uma ordem do tipo “++--++--” ao longo dos eixos  $a$  e  $b$ , porém permanecem com o mesmo sentido ao longo do eixo  $c$ .

O refinamento estrutural da amostra  $\text{Fe}_{0,18}\text{Co}_{0,82}\text{Ta}_2\text{O}_6$  é apresentado na Figura 4.10. A configuração magnética é exibida na Figura 4.13.

### 4.2.3 Configuração magnética da amostra com $x = 0$ ( $\text{CoTa}_2\text{O}_6$ )

Excluindo-se as contribuições das impurezas presentes no difratograma tomado em 12 K, foi identificado que o  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  possui uma fase magnética do tipo  $(2\sqrt{2}a, 2\sqrt{2}b, 4c)$  ou  $(4a, 4b, 4c)$ . Isso é um indicativo de que os vetores de propagação são do tipo  $(\pm\frac{1}{4} \pm\frac{1}{4} \pm\frac{1}{4})$ . Caso contrário, seria necessário um vetor de propagação com componentes imaginárias



**Fig. 4.9:** Estruturas magnéticas das amostras  $\text{Fe}_{0,36}\text{Co}_{0,64}\text{Ta}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Fe}_{0,18}\text{Co}_{0,82}\text{Ta}_2\text{O}_6$  e  $\text{Fe}_{0,09}\text{Co}_{0,91}\text{Ta}_2\text{O}_6$  (a) com um, e (b) com dois vetores de propagação.

que gerasse uma configuração com momentos violando as direções dos eixos de anisotropia. Aliás, mesmo sem vetores com componentes imaginárias são necessários dois vetores de propagação para que os momentos magnético respeitem as direções dos eixos fáceis. Assim, os difratogramas foram ajustados com  $\vec{q}_3 = (\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$  com  $\vec{M}_0 = (M_x, M_x, 0)$  e  $\vec{q}'_3 = (-\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$  com  $\vec{M}'_0 = (-M_x, M_x, 0)$ , aplicados respectivamente aos átomos magnéticos localizados nos vértices e nos centros das células cristalográficas. O gráfico do refinamento é mostrado na Figura 4.11.

A diferença desta configuração magnética em relação àquela das amostras com  $x = 0,09$ ;  $x = 0,18$  e  $x = 0,36$  é a componente  $\frac{1}{4}$  na direção  $z$  do vetor de propagação, fazendo com que a célula magnética passe de  $(4a, 4b, c)$  para  $(4a, 4b, 4c)$ . Essa mudança é traduzida no fato de serem observados agora uma seqüência de momentos magnéticos do tipo “+ + - - + + - -” em todas as direções, tal como ilustra a Figura 4.12. Além disso, os momentos magnéticos dos dois planos aparecem girados de  $90^\circ$ .

É interessante notar que essa configuração magnética é diferente daquela proposta por Reimers *et al.* (1989), que envolvia uma solução com os momentos magnéticos fora do plano  $ab$ . Os argumentos a favor da fase magnética proposta aqui são:

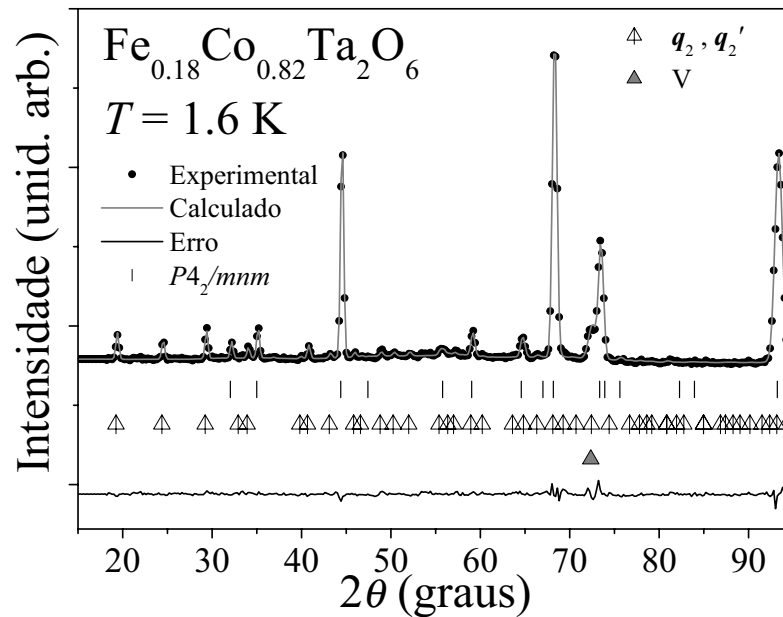


Fig. 4.10: Refinamento estrutural e magnético da amostra  $\text{Fe}_{0.18}\text{Co}_{0.82}\text{Ta}_2\text{O}_6$  em 1,6 K indexado com os vetores de propagação  $\vec{q}_2 = (\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)$  e  $\vec{q}_2' = (-\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)$ .

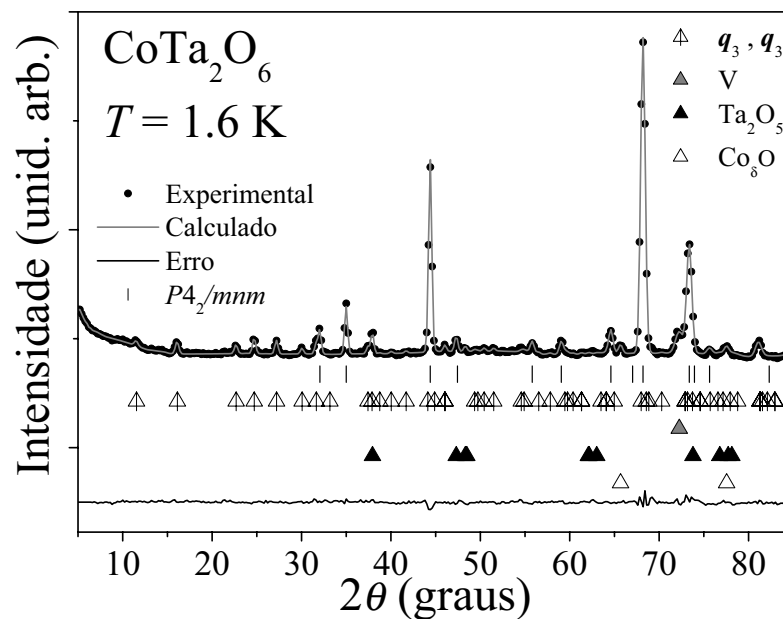


Fig. 4.11: Refinamento estrutural e magnético da amostra  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  em 1,6 K indexado com os vetores de propagação  $\vec{q}_3 = (\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$  e  $\vec{q}_3' = (-\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$ .

- A curva  $M(H)$  em 1,5 K, cuja forma obtida é, tal como para todas as demais amostras, típica de compostos altamente anisotrópicos;

- O valor da anisotropia  $D$  obtido através dos ajustes das curvas de susceptibilidade é o mais alto entre todas as amostras do sistema  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ , valendo aproximadamente 18 K.

A partir desses resultados, nota-se que a adição de uma pequena quantidade (9%) de Fe ao  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$ , é suficiente para causar a alteração da configuração magnética. Essa variação na configuração, porém, só é perceptível no eixo  $c$ , uma vez que os vetores de propagação passam de  $(\pm\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)$  para  $(\pm\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$ . Isto sugere que neste sistema as interações magnéticas no plano  $ab$  são mais fortes que as interações entre planos. As amostras  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  e  $\text{Fe}_{0,09}\text{Co}_{0,91}\text{Ta}_2\text{O}_6$  possuem estruturas cristalográficas similares. Assim, deve ser importante o papel das espécies magnéticas presentes, na escolha da configuração magnética. Nas seções seguintes, estes tópicos serão discutidos, levando-se em conta as propriedades magnéticas investigadas.

#### 4.2.4 Configuração magnética da amostra com $x = 0,46$

##### ( $\text{Fe}_{0,46}\text{Co}_{0,54}\text{Ta}_2\text{O}_6$ )

Entre todas as amostras submetidas a estudos com DN, foi a  $\text{Fe}_{0,46}\text{Co}_{0,54}\text{Ta}_2\text{O}_6$  que apresentou o resultado mais interessante. Esta amostra exibiu coexistência de duas configurações magnéticas ordenadas, ou seja, o difratograma medido abaixo de  $T_N = 4,9$  K apresenta dois conjuntos de reflexões magnéticas que são indexados completamente quando utilizados os quatro vetores de propagação  $\vec{q}_1$ ,  $\vec{q}_1'$ ,  $\vec{q}_2$  e  $\vec{q}_2'$ . Isto indica que esse composto apresenta as fases magnéticas das amostras ricas em Fe ( $x \geq 0,52$ ) e ricas em Co ( $0,09 \leq x \leq 0,36$ ). Na Figura 4.15 aparecem os gráficos de refinamento dos difratogramas medidos em 1,6 K das amostras  $\text{Fe}_{0,36}\text{Co}_{0,64}\text{Ta}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Fe}_{0,46}\text{Co}_{0,54}\text{Ta}_2\text{O}_6$  e  $\text{Fe}_{0,52}\text{Co}_{0,48}\text{Ta}_2\text{O}_6$ . Fica claro que as reflexões das duas fases magnéticas estão presentes na amostra  $\text{Fe}_{0,46}\text{Co}_{0,54}\text{Ta}_2\text{O}_6$ . A fase magnética *total* é composta por aproximadamente 62% de amostra na configuração magnética descrita pelos vetores de propagação  $\vec{q}_1$  e  $\vec{q}_1'$ , e aproximadamente 38% descrita pelos vetores  $\vec{q}_2$  e  $\vec{q}_2'$ .

As amostras apresentam fase cristalográfica única e bem cristalizada. Ou seja, não parece haver porções da amostra com frações molares de Fe diferentes, cada uma com uma configuração magnética.

Os fenômenos de desordem observados nas outras técnicas de medida, que serão discutidas nas próximas seções, estão ligados com o fato desta amostra apresentar essa coexistência de fases. Uma outra questão, ainda envolvendo as medidas de DN, é a variação

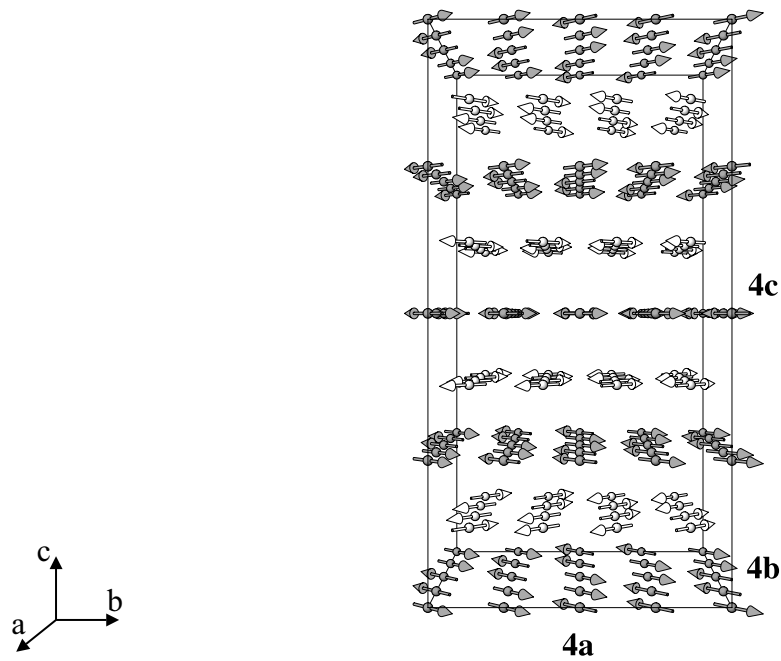


Fig. 4.12: Estrutura magnética da amostra  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  indexada com vetores de propagação  $\vec{q}_3$  e  $\vec{q}_3'$ .

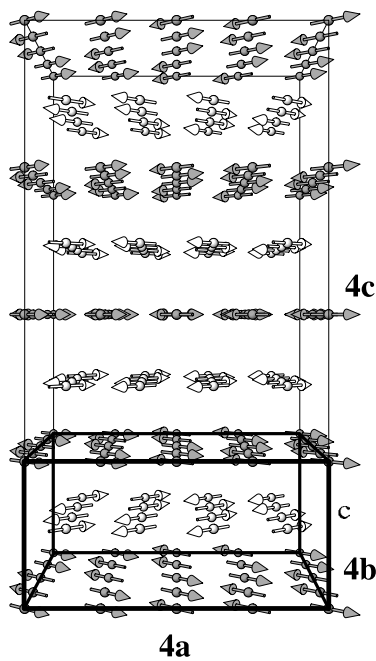


Fig. 4.13: Estrutura magnética das amostras com  $x = 0,36$ ;  $x = 0,18$  e  $x = 0,09$  indexada com vetores de propagação  $\vec{q}_2$  e  $\vec{q}_2'$ .

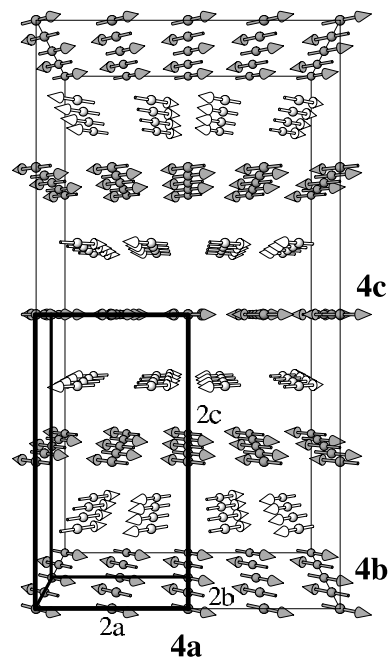
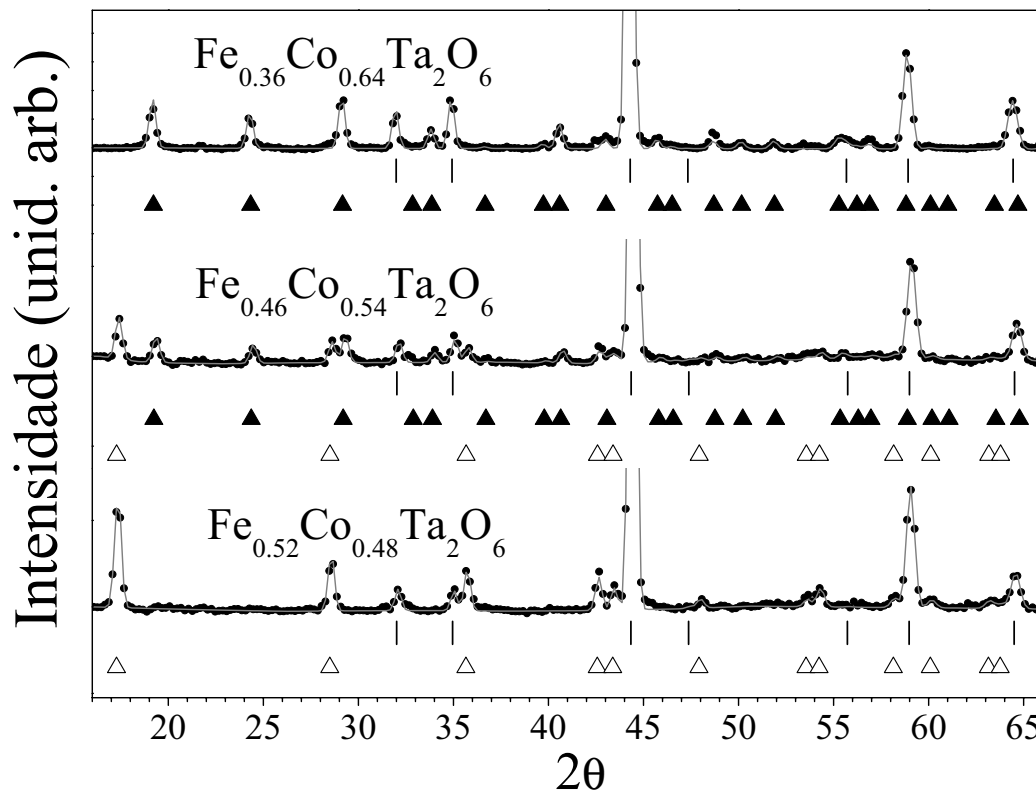


Fig. 4.14: Estrutura magnética das amostras com  $x = 0,52$ ;  $x = 0,75$  e  $x = 1$  indexada com vetores de propagação  $\vec{q}_1$  e  $\vec{q}_1'$ .



**Fig. 4.15:** Refinamento estrutural e magnético das amostras  $\text{Fe}_{0,36}\text{Co}_{0,64}\text{Ta}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Fe}_{0,46}\text{Co}_{0,54}\text{Ta}_2\text{O}_6$  e  $\text{Fe}_{0,52}\text{Co}_{0,48}\text{Ta}_2\text{O}_6$ .

das intensidades dos momentos magnéticos em função de  $x$ , mostrada na Figura 4.16. Fica claro que existe um mínimo dos momentos ordenados em  $x = 0,46$ . A competição entre Fe e Co neste caso está influenciando diretamente no ordenamento magnético das amostras. Para comparação, são traçados também os momentos efetivos  $\mu_{eff}$  na região paramagnética colocados na Tabela 4.4.

Em relação às estruturas magnéticas, ficam confirmadas as expectativas apresentadas na introdução quanto ao caráter bidimensional do sistema, tal como para sistemas do tipo  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ . Mesmo quando ordenadas em 3D, as estruturas apresentam comportamento essencialmente 2D, de tal forma que as interações interplanares parecem só ter importância quanto à definição final e estabilização da configuração magnética dos compostos.

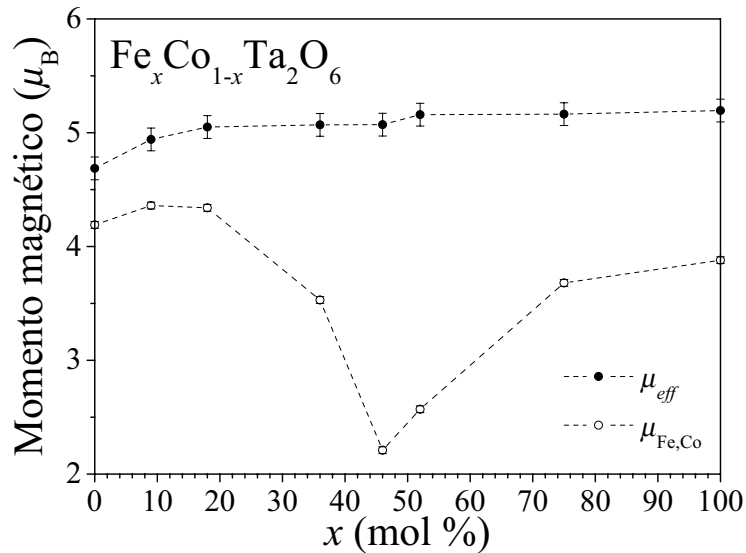
### 4.3 Calor Específico

As medidas de calor específico revelaram anomalias do tipo  $\lambda$  que indicam a existência de correlações de curto alcance, uma das principais características dos compostos de baixa di-

**Tab. 4.3:** Parâmetros obtidos a partir da DN em 1,6 K para as amostras do sistema  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ .

Amostra	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$\mu_{\text{Fe,Co}}^\dagger$ ( $\mu_B$ )	$R_{wp}$ (%)
$\text{CoTa}_2\text{O}_6$	4,715(9)	9,127(6)	4,1(9)	7,96
$\text{Fe}_{0,09}\text{Co}_{0,91}\text{Ta}_2\text{O}_6$	4,713(4)	9,126(6)	4,3(6)	6,58
$\text{Fe}_{0,18}\text{Co}_{0,82}\text{Ta}_2\text{O}_6$	4,717(4)	9,131(4)	4,3(4)	6,66
$\text{Fe}_{0,36}\text{Co}_{0,64}\text{Ta}_2\text{O}_6$	4,726(1)	9,146(1)	3,5(3)	6,73
$\text{Fe}_{0,46}\text{Co}_{0,54}\text{Ta}_2\text{O}_6$	4,721(7)	9,135(2)	2,2(1)	7,02
$\text{Fe}_{0,52}\text{Co}_{0,48}\text{Ta}_2\text{O}_6$	4,722(9)	9,138(3)	2,5(7)	5,78
$\text{Fe}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{Ta}_2\text{O}_6$	4,726(9)	9,140(0)	3,6(8)	7,13
$\text{FeTa}_2\text{O}_6$	4,731(2)	9,148(0)	3,8(8)	6,10

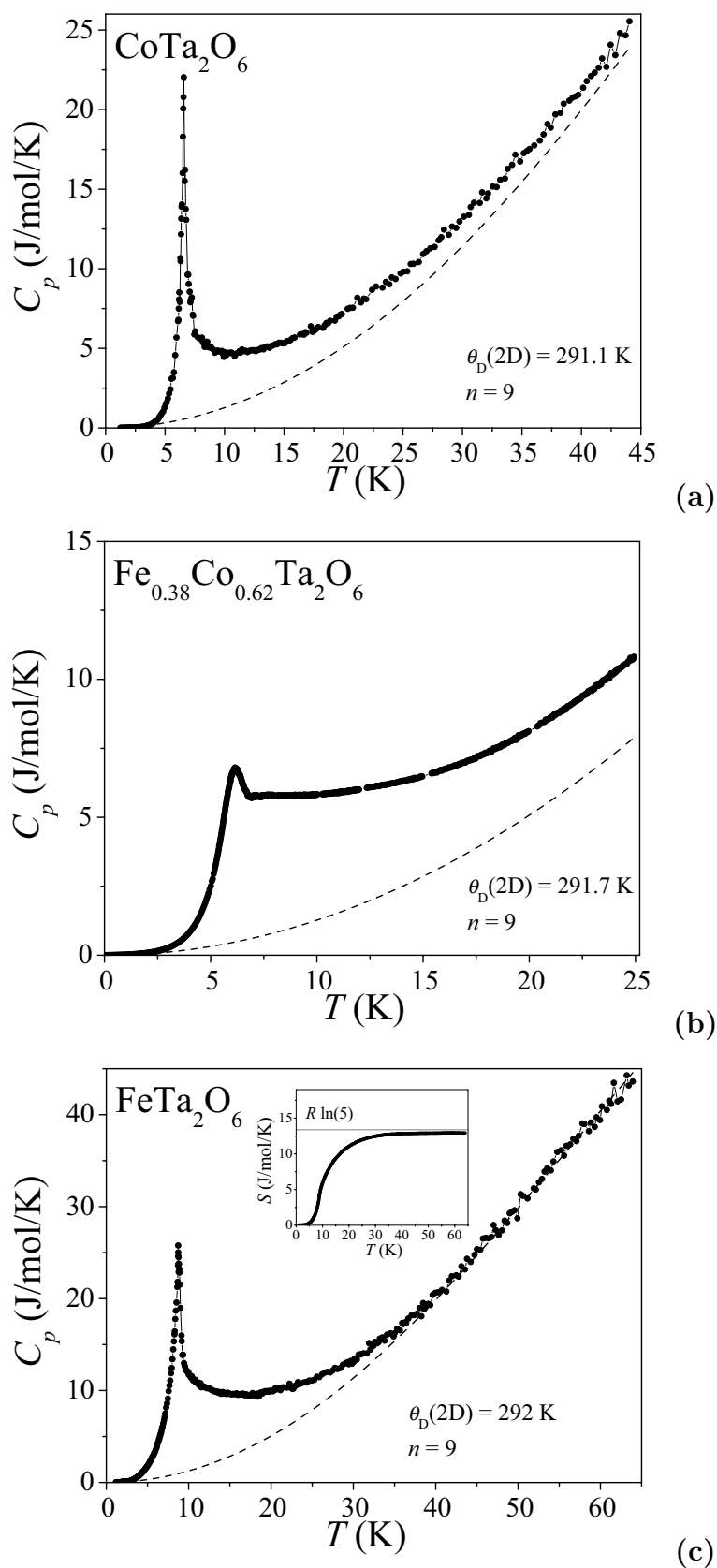
$^\dagger$  – dos átomos de Fe e Co nos vértices e nos centros.

**Fig. 4.16:** Variação do módulo do momento magnético ordenado nos sítios  $\mu_{\text{Fe,Co}}$  obtidos a partir da DN em 1,6 K; e do momento efetivo  $\mu_{eff}$  em alta temperatura obtidos a partir das medidas de  $\chi(T)$ .

mensionalidade. Os máximos destes picos de calor específico, que representam  $T_N$ , correspondem a 6,6; 6,1 e 8,7 K respectivamente para as amostras  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Fe}_{0,38}\text{Co}_{0,62}\text{Ta}_2\text{O}_6$  e  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ .

As contribuições de rede foram estimadas a partir do modelo bidimensional de Debye. Inicialmente, foi ajustada a temperatura de Debye do  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ , pois essa amostra apresenta a maior faixa de dados experimentais, obtendo  $\theta_D \simeq 292$  K. Para as outras duas amostras, as temperaturas de Debye foram estimadas conforme uma média ponderada

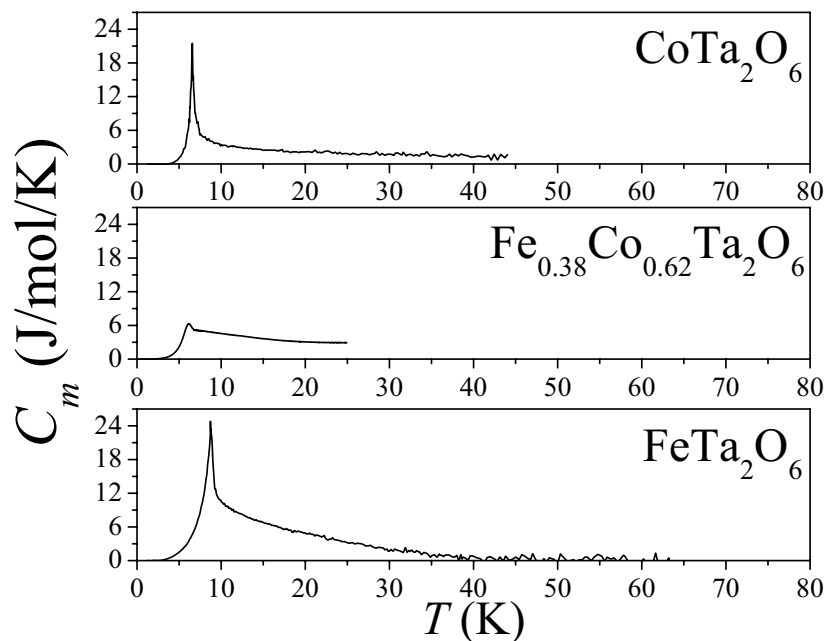




**Fig. 4.17:** Curvas de calor específico para as amostras (a)  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$ ; (b)  $\text{Fe}_{0,38}\text{Co}_{0,62}\text{Ta}_2\text{O}_6$ ; e (c)  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ . As linhas tracejadas representam as contribuições de rede. No detalhe de (c) é mostrada a variação da entropia e o limite  $R \ln(5)$ .

pelos pesos atômicos dos elementos envolvidos, segundo a equação 3.11. As temperaturas de Debye do  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  e do  $\text{Fe}_{0,38}\text{Co}_{0,62}\text{Ta}_2\text{O}_6$  foram avaliadas respectivamente em 291,1 e 291,7 K. Devido as pequenas faixas de dados disponíveis para essas amostras, as contribuições de rede do modelo de Debye não alcançam os valores experimentais, conforme ilustra a Figura 4.18. Por este motivo, a variação da entropia e a determinação do estado de *spin* só foram feitos para o composto  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ .

A diferença entre a curva de calor específico e a contribuição de rede resulta na contribuição magnética ao calor específico,  $C_m$ . As curvas  $C_m$  das amostras  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Fe}_{0,38}\text{Co}_{0,62}\text{Ta}_2\text{O}_6$  e  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  aparecem na Figura 4.18. A anomalia do tipo  $\lambda$  é representada pela assimetria do pico de  $C_m$ , sendo bastante acentuada para a amostra  $\text{Fe}_{0,38}\text{Co}_{0,62}\text{Ta}_2\text{O}_6$ , e um pouco menos acentuada para as amostras  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  e  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ . Contudo, para as três amostras é possível observar que as curvas  $C_m$  são assimétricas, indicando que existem correlações de curto alcance na região de temperatura logo acima de  $T_N$ . Quando ocorre este tipo de anomalia para determinado composto, a sua curva de susceptibilidade magnética apresenta um máximo bastante arredondado, com a temperatura de ordenamento representada por uma inflexão à esquerda. Este cenário é confirmado pelas curvas de susceptibilidade e magnetização, que serão tratadas na seção a seguir.



**Fig. 4.18:** Curvas de calor específico magnético para as amostras  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Fe}_{0,38}\text{Co}_{0,62}\text{Ta}_2\text{O}_6$  e  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ .

A variação da entropia é estimada pela equação

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_m}{T'} dT', \quad (4.1)$$

e o ganho de entropia abaixo de  $T_N$  e dado por

$$s = \frac{S(T_N)}{S_\infty}, \quad (4.2)$$

onde  $S(T_N)$  é o valor da entropia na temperatura de Néel e  $S_\infty$  é o valor assintótico da entropia.

A partir de  $S_\infty$ , pôde-se determinar o estado de *spin* do composto, pois o valor assintótico da entropia tende a  $R \ln(2S+1)$ , onde  $S$  agora representa o *spin* e  $R = 8,315 \text{ J/K}$  é a constante molar dos gases [47]. Para o  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ , cujo gráfico de  $S(T)$  aparece no gráfico menor da Figura 4.17c, o valor  $S_\infty$  é aproximadamente  $12,92 \text{ J/mol/K}$ . Esse valor é muito próximo do limite  $R \ln(5) \cong 13,38$ , indicando que o  $\text{Fe}^{2+}$  está no estado de *spin*  $S = 2$ .

As correlações de curto alcance, no  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ , também podem ser confirmadas pelo baixo valor de ganho de entropia abaixo de  $T_N$ , avaliada em somente 31% do total.

## 4.4 Susceptibilidade Magnética e Magnetização

Todas as amostras apresentaram curvas  $\chi(T)$  essencialmente similares às aquelas obtidas por Takano e Takada (1970), Kremer e Greedan (1988) e Eicher *et al.* (1986), para as amostras  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  e  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ . Conforme mostra a Figura 4.19, as curvas de  $\chi(T)$  apresentam um pico largo com máximo em torno de 15 K. Observa-se que esses picos largos vão ficando mais delgados com o aumento da proporção de Fe sobre Co, ao mesmo tempo em que aumentam os valores de  $\chi$ .

As curvas de magnetização em função do campo aplicado mostraram-se similares para todas as amostras. Para alta temperatura ( $T \geq 50 \text{ K}$ ) as curvas são bastante lineares até o campo máximo aplicado de 10 T. Já as curvas medidas em baixa temperatura ( $T \leq 8 \text{ K}$ ) sugerem a existência de ordenamento magnético. Nessas, é possível observar para algumas amostras um limite entre 6 e 8 Tesla, a partir do qual a magnetização cresce mais rapidamente. A Figura 4.20 mostra as curvas  $M(H)$  da amostra  $\text{Fe}_{0,36}\text{Co}_{0,64}\text{Ta}_2\text{O}_6$ . No gráfico não aparece a medida tomada em 2 K, pois essa não apresenta diferença significativa em relação à medida tomada a 1,5 K.

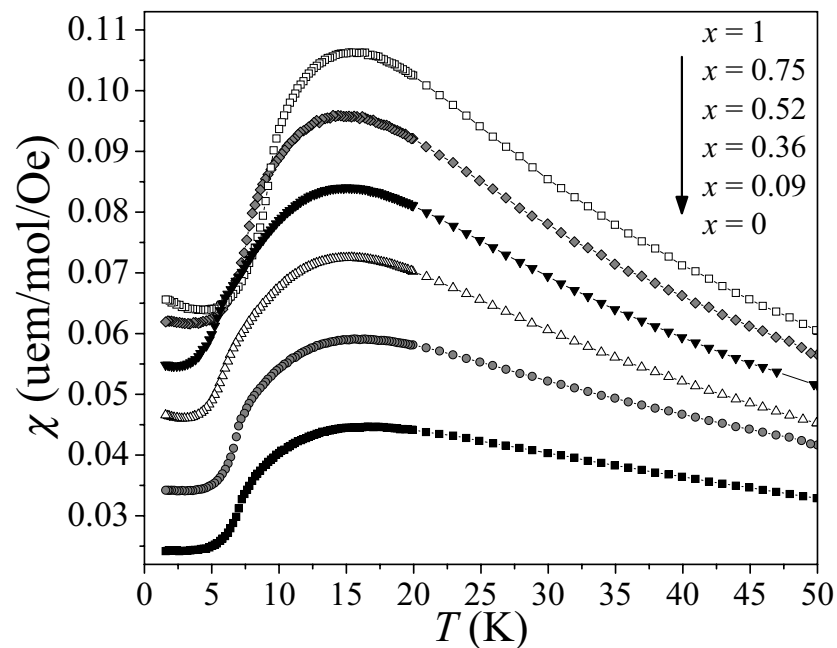


Fig. 4.19:  $\chi(T)$  para algumas amostras do sistema  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ .

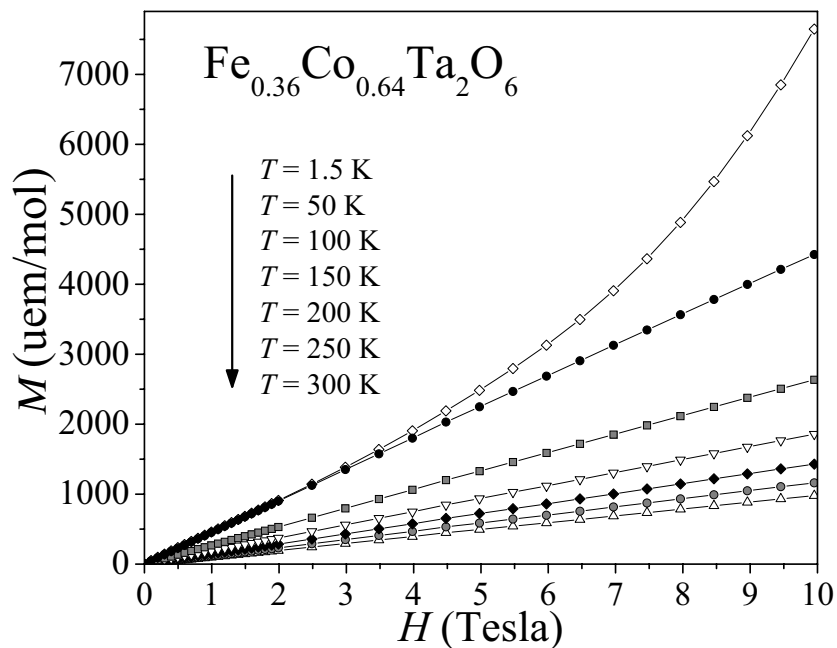


Fig. 4.20: Curvas de magnetização medidas para amostra  $\text{Fe}_{0,36}\text{Co}_{0,64}\text{Ta}_2\text{O}_6$ .

Todas as curvas de susceptibilidade decrescem conforme a Lei de Curie-Weiss[12] para valores acima de 50 a 100 K, indicando que o sistema é paramagnético em temperatura ambiente. Para  $T \gtrsim 15$  K, além do comportamento paramagnético, as amostras apre-

sentam evidências de um comportamento bidimensional com correlações de curto alcance (mais adiante será exposto o modelo de Heisenberg 2D, de curto alcance, que foi ajustado às curvas  $\chi(T)$ ). Abaixo de  $\sim 15$  K são iniciadas as interações de longo alcance nas amostras, até o limite em que as amostras ordenam-se magneticamente, nas respectivas  $T_N$ . O principal indicativo de que a temperatura  $\sim 15$  K é a de transição entre curto e longo alcance, são os máximos bastante arredondados, típicos de um sistema de baixa dimensionalidade. Segundo Zawislak *et al.* (1995), espectros Mössbauer da amostra  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ , medidos entre 15 e 10 K, sugerem que essa faixa de temperatura seria o limite entre o estado paramagnético com correlações de curto alcance e o estado ordenado. Para  $T < T_N$ , as amostras apresentam ordenamento antiferromagnético tridimensional e de longo alcance.

Além da linearidade das curvas  $1/\chi$ , o caráter paramagnético das amostras na região para  $T \gtrsim 15$  K é confirmado pelo fato de que as curvas  $M(H)$  obtidas para alta temperatura serem retas que passam pela origem. Além disso, espectros Mössbauer das amostras  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  e  $\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Ta}_2\text{O}_6$  tomadas para  $T > 15$  K foram ajustados com um dubleto quadrupolar simétrico, típico de estados paramagnético.

Os ajustes da Lei de Curie-Weiss, dada por

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta_W}{C},$$

foi aplicado aos pontos entre 100 a 300 K. Para a amostra  $\text{Fe}_{0,36}\text{Co}_{0,64}\text{Ta}_2\text{O}_6$ , cujo ajuste é mostrado na Figura 4.21, as constantes de Curie-Weiss resultaram em  $\theta_W \cong -22,9$  K e  $C \cong 3,21$  uemK/mol/Oe.

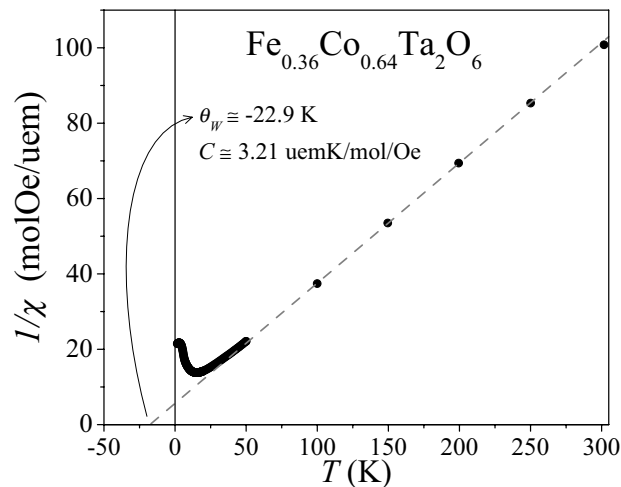
Com o valor da constante  $C$  determina-se o momento efetivo das espécies magnéticas envolvidas na medida, dado por

$$\mu_{eff} = 2,827\sqrt{C},$$

onde  $C$  é dada em uemK/mol/Oe e  $\mu_{eff}$  é obtida em unidades de magneton de Bohr [12]. Os valores obtidos encontram-se na Tabela 4.4.

Uma expressão deduzida por Fisher [14] fornece a aproximação do comportamento da contribuição magnética ao calor específico

$$C_m = A \frac{\partial(\chi T)}{\partial T},$$



**Fig. 4.21:** Lei de Curie-Weiss aplicada aos pontos de susceptibilidade obtidos a partir do método de Arrott.

onde  $A$  é uma constante de proporcionalidade. As curvas de  $C_m$  obtidas para algumas amostras aparecem na Figura 4.22. A partir dessas curvas foram obtidas as temperaturas de Néel, indicadas também pelos pontos de inflexão observados nas curvas  $\chi(T)$  – Figura 4.19 – que aparecem nas temperaturas entre 4,9 e 9,5 K. Esses dados serviram os pontos cheios do diagrama de fase  $T \times x$ , exibido na Figura 4.23.

Nas curvas  $C_m$  obtidas a partir de  $C_p$  (Figura 4.18), e mesmo naquelas obtidas a partir de  $\partial(\chi T)/\partial T$ , os picos das transições das amostras  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  e  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  são bastante agudos e intensos comparados à intensidade do gráfico na região depois de  $T_N$ , onde apresentam decréscimo. Acompanhando somente a variação das curvas de  $\partial(\chi T)/\partial T$ , nas amostras  $\text{Fe}_{0,18}\text{Co}_{0,82}\text{Ta}_2\text{O}_6$  e  $\text{Fe}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{Ta}_2\text{O}_6$  são observados picos intensos na transição, porém mais largos, e o decaimento de intensidade após  $T_N$  é mais suave. As curvas

**Tab. 4.4:** Valores obtidos a partir da Lei de Curie-Weiss para algumas amostras.

Amostra	$\theta_W$ (K)	$C$ (uemK/mol/Oe)	$\mu_{eff}$ ( $\mu_B$ )
$\text{CoTa}_2\text{O}_6$	-29,6	2,75	4,68
$\text{Fe}_{0,09}\text{Co}_{0,91}\text{Ta}_2\text{O}_6$	-22,7	3,18	5,04
$\text{Fe}_{0,18}\text{Co}_{0,82}\text{Ta}_2\text{O}_6$	-22,5	3,19	5,05
$\text{Fe}_{0,36}\text{Co}_{0,64}\text{Ta}_2\text{O}_6$	-22,9	3,21	5,06
$\text{Fe}_{0,46}\text{Co}_{0,54}\text{Ta}_2\text{O}_6$	-14,4	3,22	5,07
$\text{Fe}_{0,52}\text{Co}_{0,48}\text{Ta}_2\text{O}_6$	-11,7	3,32	5,15
$\text{Fe}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{Ta}_2\text{O}_6$	-6,54	3,33	5,16
$\text{FeTa}_2\text{O}_6$	-3,61	3,37	5,19

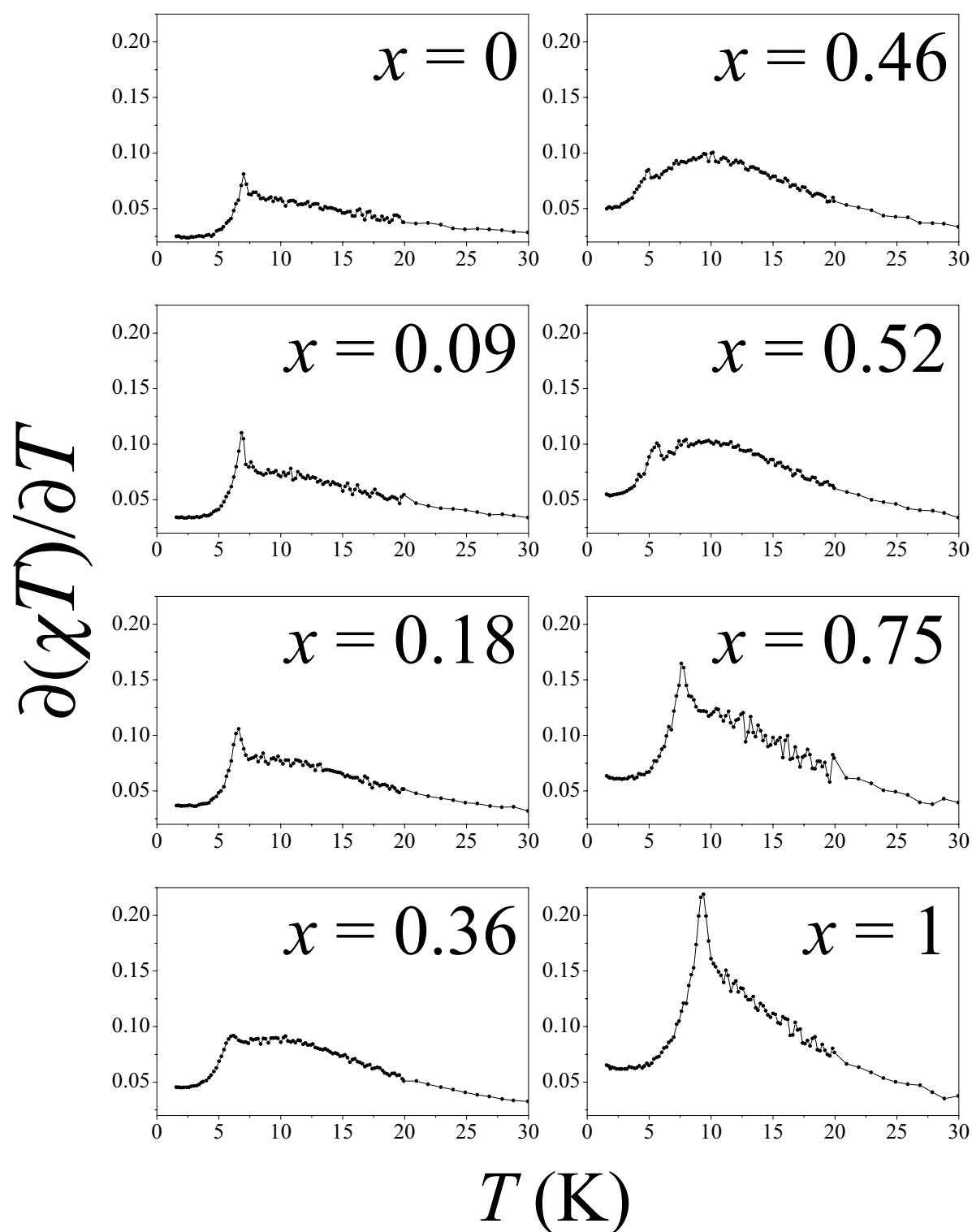


Fig. 4.22: Curvas  $\frac{\partial(\chi T)}{\partial T}$  para algumas amostras do sistema  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ .

das amostras com  $0,3 < x < 0,6$  apresentam os picos de transição muito diminutos em relação aos anteriores, e ao invés de um decréscimo após  $T_N$ , há o aumento de intensidade formando um máximo, bastante largo, até o decaimento.

Essas observações voltam a ilustrar a anomalia do tipo  $\lambda$  e as características de baixa dimensionalidade com correlações de curto alcance, mas além disso, sugerem que essas correlações são mais intensas para as amostras com  $x$  próximo de 0,46.

No diagrama de fases  $T \times x$  (Figura 4.23), os valores de  $T_N$  das amostras ricas em Fe ( $x > 0,46$ ) decrescem de 9,5 até 4,9 K, enquanto que na região das amostras ricas em Co ( $x < 0,46$ ),  $T_N$  decresce de 7,1 até 4,9 K. A amostra  $\text{Fe}_{0,46}\text{Co}_{0,54}\text{Ta}_2\text{O}_6$  parece ser aquela sobre, ou próxima do ponto bicrítico em 4,9 K. As temperaturas abaixo de  $T_N$  foram obtidas com a DN até 1,6 K, e em todas elas foram identificadas as duas fases magnéticas. Essa linha vertical fixa em  $x = 0,46$ , entretanto, não é uma linha real de primeira ordem, embora saiba-se que ela está localizada dentro da região de coexistência das duas fases.

A partir dos dados de DN disponíveis, não é possível precisar a largura desta região de coexistência. Pode-se somente apurar que essa largura está confinada na faixa de  $0,36 < x < 0,52$ , uma vez que essas duas amostras apresentam somente uma fase magnética.

As curvas  $\chi(T)$  foram ajustadas de acordo com a metodologia apresentada na seção seção 3.7. Os parâmetros obtidos encontram-se na Tabela 4.5 e foram plotados conforme  $x$  na Figura 4.24 para comparação. As curvas de susceptibilidade ajustadas com esse modelo são exibidos na Figura 4.25.

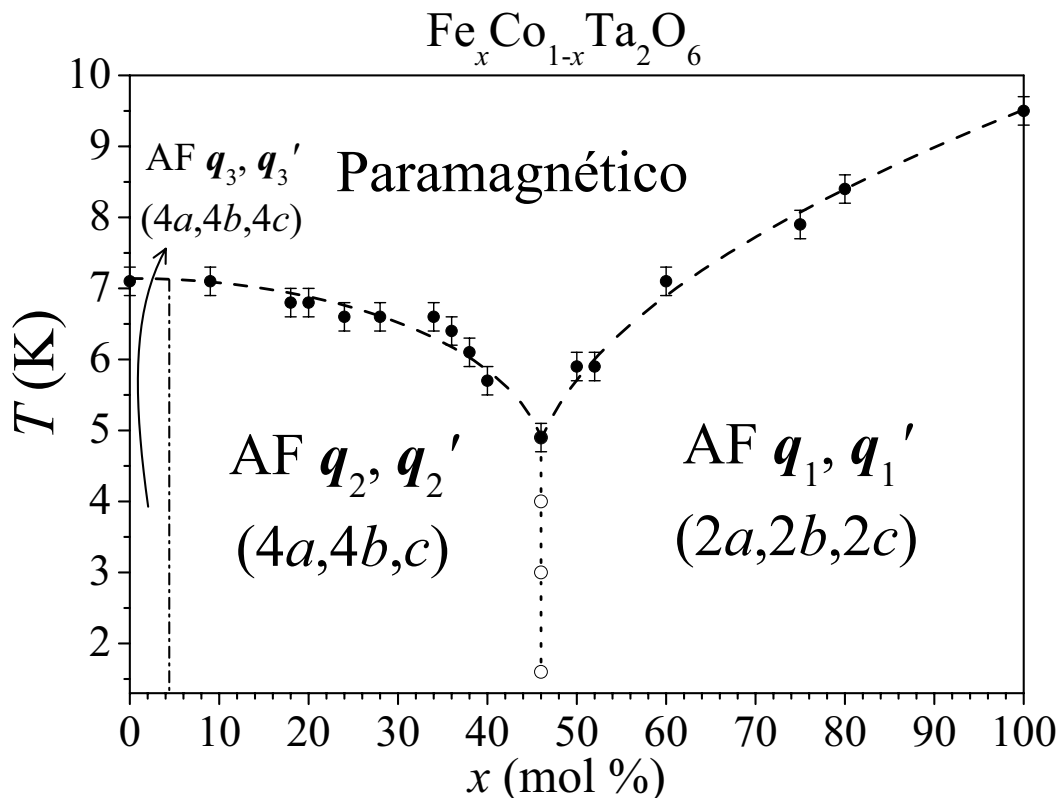
**Tab. 4.5:** Parâmetros obtidos a partir dos ajustes das curvas de  $\chi(T)$ .

$x$	$J_1/k_B$ <sup>††</sup> (K)	$J_2/k_B$ <sup>††</sup> (K)	$\alpha$	$D/k_B$ <sup>††</sup> (K)	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$
0	-1,56898	-1,9595	1,2489	18,30836	4,18969	1,40763
0,09	-1,29107	-1,51452	1,17307	15,14495	4,37894	1,51592
0,18	-1,16873	-1,29897	1,11144	13,22071	4,2517	1,45974
0,36	-0,92414	-0,93498	1,01173	10,70494	4,03511	1,43254
0,46	-0,88162	-0,85119	0,96548	9,89172	4,05618	1,42799
0,52	-0,86784	-0,82231	0,94754	9,48459	4,14156	1,44202
0,75	-0,75431	-0,63674	0,84414	8,26365	4,05943	1,42946
1	-0,62706	-0,4539	0,72385	7,3401	3,88434	1,3692

<sup>††</sup> – valores de  $J_1$ ,  $J_2$  e  $D$  são geralmente apresentados em unidades de temperatura (K), por isso aparecem normalizados por  $k_B$ .

Aspectos interessantes são observados nestes ajustes. O parâmetro de anisotropia,



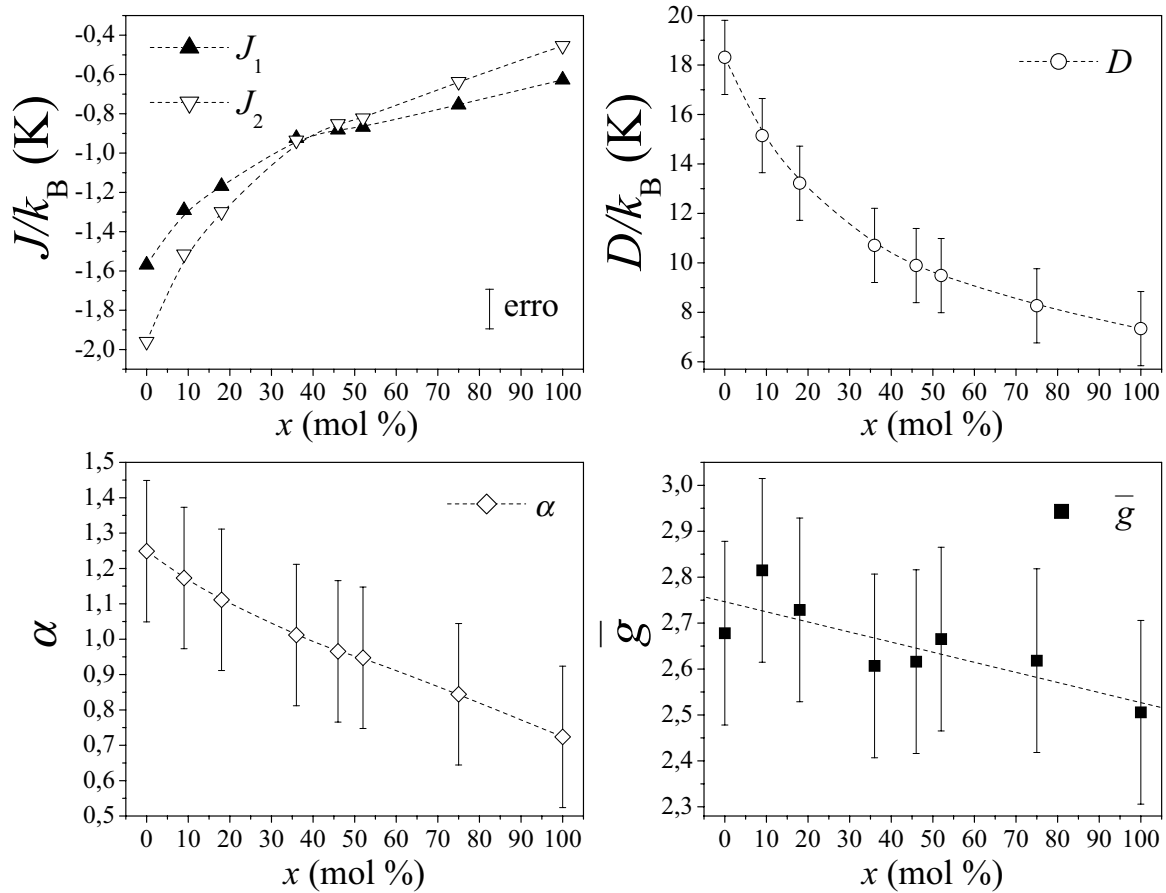


**Fig. 4.23:** Diagrama de fase  $T \times x$ . Os pontos cheios foram obtidos a partir de  $\partial(\chi T)/\partial T$ , e os pontos abertos da DN. São indicadas as regiões onde aparecem as fases magnéticas ordenadas e os seus vetores de propagação.

normalizado pela constante de Boltzmann, decresce de 18,3 K para o  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  até 7,34 K para o  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ . Mesmo decrescendo, em todas as amostras  $D$  permanece pelo menos uma ordem de grandeza maior que os módulos das constantes de troca  $J_1$  e  $J_2$ . Esse fato sugere que a medida que a concentração de Co aumenta os compostos ficam mais anisotrópicos. Contudo, independente da proporção Fe/Co presente, todas as amostras apresentam caráter anisotrópico, uma vez que  $D \gg J_1$  e  $D \gg J_2$ . Esse caráter anisotrópico induz os momentos magnéticos a ficarem alinhados conforme a direção dos octaedros de oxigênio, tal como foi observado para todos os compostos.

## 4.5 Bicriticalidade e Separação de Fases Magnéticas

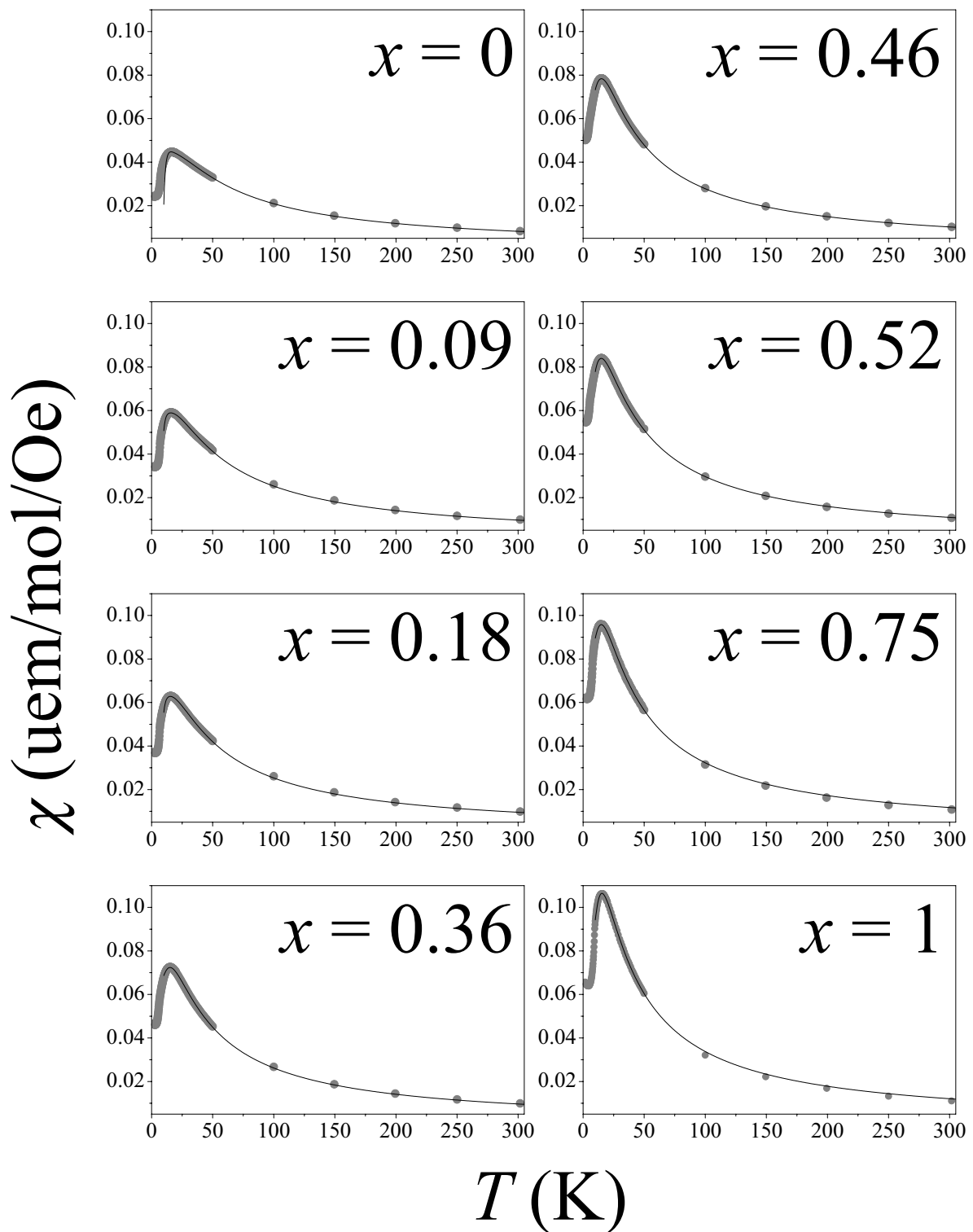
O fenômeno de separação de fases magnéticas está relacionado, em geral, à competição entre dois estados ordenados. Diagramas de fases típicos consistem de três regiões, que



**Fig. 4.24:** Variação dos parâmetros  $J_1$ ,  $J_2$ ,  $\alpha$  e  $\bar{g}$  para o sistema  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ .

correspondem ao estado de alta temperatura e aos dois estados fundamentais. À medida que a temperatura diminui, o sistema é submetido a transições de segunda ordem do estado de alta temperatura para as fases ordenadas. Um ponto bicrítico existe no diagrama de fases, onde as duas linhas de segunda ordem encontram uma de primeira ordem separando as fases ordenadas. Ao leitor interessado recomenda-se a revisão recentemente publicada por Dagotto *et al.* (2001). Para a discussão que se pretende fazer aqui, é importante salientar que a separação de fases geralmente resulta de competições entre fases ferromagnéticas e antiferromagnéticas, ou entre sistemas com ordenamento de carga e com troca de cargas.

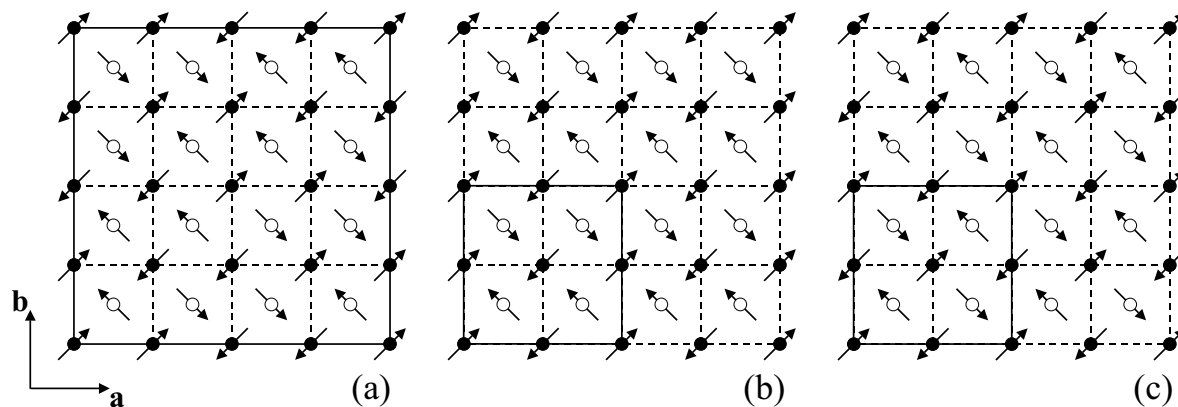
A primeira indicação de que o sistema  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$  poderia apresentar este fenômeno, veio da grande similaridade entre o diagrama de fase exibido na Figura 4.23 e aquele publicado por Tomioka e Tokura (2002), para o sistema  $\text{Pr}_{0,55}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0,45}\text{MnO}_3$ . Conforme discutido na seção 4.2, resultados obtidos com DN confirmaram a coexistência de fases



**Fig. 4.25:** Ajustes das curvas de  $\chi(T)$  para algumas amostras do  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$  a partir do modelo de Heisenberg 2D.

na amostra  $\text{Fe}_{0,46}\text{Co}_{0,54}\text{Ta}_2\text{O}_6$ . O curioso é que neste caso, ambas as fases são antiferromagnéticas. Portanto, a competição geradora dos fenômenos deve ser mais sutil do que aquelas usualmente observadas.

Os estados ordenados neste sistema são esquematizados na Figura 4.26. Os átomos escuros estão localizados nos vértices ( $z = 0$ ) das células cristalográficas (limitadas por linhas tracejadas), e os átomos claros estão localizados nos centros ( $z = \frac{1}{2}$ ). Na configuração rica em Co, os momentos magnéticos estão distribuídos tal como uma seqüência do tipo “++--++--”, tanto no plano com  $z = 0$  quanto no com  $z = \frac{1}{2}$ . O que acontece é que estes planos estão em  $90^\circ$  um em relação ao outro, de tal forma que os momentos respeitam as diagonais principais dos octaedros de oxigênio. O acomplamento ao longo do eixo  $z$  é ferromagnético. Já para a configuração rica em Fe, percebe-se que as cadeias de momentos dos átomos escuros (claros) têm acomplamentos antiferromagnéticos ao longo da direção  $a$  ( $b$ ) e ferromagnéticos ao longo da direção  $b$  ( $a$ ). Ao longo do eixo  $z$ , diferentemente da configuração anterior, os acomplamentos são antiferromagnéticos. Finalmente a configuração antiferromagnética simples, também chamada de antiferromagnética de Néel, possui acomplamentos antiferromagnéticos ao longo dos três eixos.



**Fig. 4.26:** Configuração dos momentos magnéticos das fases ricas em (a) Co, e (b) Fe, e (c) da configuração antiferromagnética simples, em dois planos  $ab$  para os átomos de Fe e Co localizados nos vértices (círculos escuros) e centros (círculos claros). As células cristalográficas são limitadas pelas linhas tracejadas, enquanto as magnéticas são limitadas pelas linhas cheias.

Os módulos das constantes de troca,  $J_1$  e  $J_2$ , apresentam curvas de decaimento na direção  $\text{Co} \rightarrow \text{Fe}^2$ . O parâmetro  $\alpha$  também decresce no mesmo sentido, tendo valor

<sup>2</sup> as constantes  $J_1$  e  $J_2$  são negativas pois se tratam de interações antiferromagnéticas

aproximadamente 1 em  $x \simeq 0,4$ . Ou seja, a relação das intensidades das interações entre primeiros e segundos vizinhos se inverte em torno dessa concentração.

Quando  $|J_1| > |J_2|$  o sistema se ordena conforme os vetores de propagação  $\vec{q}_1$  e  $\vec{q}'_1$ . Quando  $|J_1| < |J_2|$  o sistema se ordena conforme os vetores de propagação  $\vec{q}_2$  e  $\vec{q}'_2$ . Essa inversão entre  $J_1$  e  $J_2$  provavelmente contribui para a coexistência de fases magnéticas observada na amostra com  $x = 0,46$ .

Em compostos que possuem os eixos de anisotropia fixos, como o do presente trabalho, é possível avaliar energeticamente as configurações magnéticas através de um somatório das energias de ligação [13]. Dessa forma, verifica-se que ambas configurações assumidas pelos compostos (Figuras 4.26a e Figuras 4.26b) são energeticamente mais favoráveis do que a configuração antiferromagnética simples (Figuras 4.26c). A partir da provável frustração na definição da estrutura magnética nos planos  $ab$  quando  $J_1 \cong J_2$ , as interações interplanos devem passar a ter um papel importante. Lembrando as frustrações de origem geométricas entre os planos  $ab$  sustentadas por Saes *et al.* (1998), as interações interplanos parecem ser menos intensas do que as interações no plano. É provável que a função da interação interplanos seja a de estabilizar a configuração magnética do sistema, sendo o último estágio no processo de ordenamento.

Saes *et al.* (1998), em um trabalho envolvendo vários compostos tipo trirutilo, defendem que a bidimensionalidade tem origem na combinação de fatores que inclui os complicados caminhos de interação entre os planos  $ab$  e o efeito de cancelamento, devido à simetria, entre as camadas planares em  $z = 0$  e  $z = \frac{1}{2}$ . Este último fator também pode ser visto como uma frustração de origem geométrica. O fato de que as diferentes configurações magnéticas são descritas com dois vetores de propagação, um para os átomos localizados nos vértices e outro para os átomos localizados nos centros, indica que as amostras, mesmo ordenadas em três dimensões, ainda possuem um certo caráter bidimensional abaixo de  $T_N$ . Assim, é possível que se possa estender o comportamento das constantes de troca  $J_1$  e  $J_2$ , e a inversão que ocorre entre elas, para região de temperatura abaixo de  $T_N$ . Essa hipótese é feita, pois não há um modelo tridimensional que possa estimar as constantes de troca quando as amostras estão ordenadas magneticamente.

Os comportamentos das constantes de troca e da anisotropia estão ligados à substituição das espécies magnéticas, mais especificamente à variação das propriedades cristalográficas provocadas pela troca de elementos químicos. São exemplos de propriedades cristalográficas que variam, as distâncias interatômicas e os parâmetros de rede, que implicarão nas variações da razão  $c/a$  e da distorções do octaedro de coordenação.

Na amostra  $\text{Fe}_{0,46}\text{Co}_{0,54}\text{Ta}_2\text{O}_6$  ocorrem condições propícias para a coexistência de fases magnéticas, ou melhor, condições cristalográficas e magnéticas compatíveis com ambas as fases magnéticas. Por exemplo, são próximos os valores de  $c/a$  e  $DI$  das amostras com  $x = 0,36$ ;  $x = 0,46$  e  $x = 0,52$ ; que apresentam respectivamente configurações magnéticas indexadas por  $(\vec{q}_2, \vec{q}_2')$ ,  $(\vec{q}_1, \vec{q}_1', \vec{q}_2, \vec{q}_2')$  e  $(\vec{q}_1, \vec{q}_1')$ .

## 4.6 Divergências com a Literatura

Faz-se necessário comentar algumas discordâncias observadas entre os resultados deste trabalho e aqueles publicados por outros grupos. Em primeiro lugar, a configuração magnética do  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  obtida aqui é diferente daquela publicada por Reimers *et al.* (1989), conforme foi discutido na seção 4.2.3. Para esses autores, a configuração magnética do  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  seria descrita por momentos distribuídos de forma helicoidal ao longo de dois eixos, o que implicaria no fato dos momentos magnéticos não estarem alinhados segundo as direções principais dos octaedros de oxigênio. Essa solução, entretanto, não pôde gerar um refinamento estrutural razoável do difratograma de DN medido abaixo de  $T_N$ . Por outro lado, no presente trabalho, com a expectativa de que os momentos magnéticos estiverem alinhados conforme as direções dos eixos fáceis, ajustes de Rietveld com dois vetores de propagação,  $\vec{q}_3 = (\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$  e  $\vec{q}_3' = (-\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$ , alcançaram resultados bastante satisfatórios nos difratogramas do  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  abaixo de  $T_N$ , ver seção 4.2.3. A favor dessa solução, tem-se as curvas de magnetização abaixo de  $T_N$ , típicas de compostos anisotrópicos, o alto valor da constante de anisotropia obtido com o ajuste da curva de susceptibilidade, e a boa qualidade dos refinamentos estruturais dos difratogramas de DN tomados abaixo de  $T_N$ .

Outras divergências envolvem os modelos empregados e os valores obtidos para as constantes de troca  $J_1$  e  $J_2$  e para o *spin* dos átomos magnéticos. Por exemplo, Kremer *et al.* (1988) utilizaram o modelo de Ising com  $S = 1/2$ , com primeiros e segundos vizinhos, para descrever as interações magnéticas no  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$ . Do ajuste da curva da contribuição magnética ao calor específico com esse modelo, conforme mostra a Figura 2.10, os autores chegaram às constantes de troca  $J_1 = 11,8$  K e  $J_2 = 0,2$  K. Contudo, esse modelo não ajustou bem a curva de susceptibilidade. Além disso, a estrutura magnética obtida por esses autores não está coerente com as constantes de troca que determinaram. A Figura 2.11 (página 21) mostra a estrutura com eixos helicoidais obtidas para o  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$ . Entretanto, para um composto que apresenta  $J_1/J_2 \simeq 60$ , ou seja, uma anisotropia muito

elevada, não seria esperado uma estrutura magnética com os momentos fora das direções de anisotropia.

O modelo que Eicher *et al.* (1986) utilizaram para ajustar a curva  $\chi(T)$ , foi o de Ising com  $S = 1/2$ , considerando somente primeiros vizinhos. Aparentemente, os ajustes mostraram-se razoáveis (ver Figura 2.3 na página 11). No entanto, esse modelo pode apresentar alguns problemas. Por exemplo, um modelo que leve em conta somente um conjunto de vizinhos não pode explicar outra configuração magnética que não a antiferromagnética simples. Em segundo lugar, o íon  $\text{Fe}^{2+}$ , que possui configuração eletrônica  $[\text{Ar}]3d^6$ , não pode apresentar o estado de *spin*  $S = 1/2$ .

Ajustes de  $C_m$  do  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  e do  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  realizados por esses autores, dão conta de que os íons  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  estariam respectivamente em estados de *spin*  $S = 1/2$  e  $S = 1$ . Entretanto, esses íons, quando envolvidos por átomos em simetria octaedral, apresentam geralmente os valores de *spin*  $S = 3/2$  e  $S = 2$  [53, 54, 55]. Isso indica que as medidas de  $C_p$  desses autores podem estar subestimadas ou que as contribuições de rede superestimadas, pois os valores de *spin* obtidos são inferiores aos usuais.

No presente trabalho, o estado de *spin* do  $\text{Fe}^{2+}$  no composto  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  foi calculado a partir da variação da entropia e resultou em  $S = 2$ . Além disso, todas as curvas de susceptibilidade magnética foram bem ajustadas com o modelo de Heisenberg 2D considerando os estados de *spin*  $S = 3/2$  e  $S = 2$ , respectivamente para o  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ .

## 5. Sumário e Conclusões

Foram estudadas as propriedades estruturais e magnéticas dos compostos do tipo trirutilo  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ . A determinação da estrutura cristalográfica foi inicialmente feita a partir da técnica de difrações de raios-X, em temperatura ambiente, para amostras com  $x = 0$ ; 0,2; 0,5; 0,8 e 1. A determinação das estruturas cristalográficas e magnéticas em baixa temperatura foi feita a partir da difração de nêutrons das amostras com  $x = 0$ ; 0,09; 0,18; 0,36; 0,46; 0,52; 0,75 e 1. Todas as amostras foram submetidas a medidas de magnetização em diversas temperaturas, e de susceptibilidade magnética em baixo campo. As amostras com  $x = 0$ ; 0,38 e 1 também foram submetidas a medidas de calor específico. Essas medidas possibilitaram a obtenção do diagrama de fase  $T \times x$  e a estimativa das constantes de troca e de anisotropia dos compostos. Tais estimativas foram feitas a partir de ajustes das curvas  $\chi(T)$ , usando o modelo de Heisenberg para uma rede quadrada, e levando em conta interações de primeiros e segundos vizinhos. O eixo de anisotropia foi definido pelo octaedro de coordenação, formado pelos átomos de oxigênio em torno do cátion (Fe ou Co).

As conclusões a seguir foram tiradas com base nos resultados obtidos e discutidos nos capítulos anteriores. O sistema estudado é uma solução sólida ilimitada.

Todas as amostras são paramagnéticas acima de 20 K. O alargamento nos máximos das curvas de  $\chi(T)$ , e a grande assimetria nas curvas de contribuição magnética ao calor específico sugerem que entre  $\sim 15$  K e a temperatura de ordenamento, todos os compostos apresentam correlações de curto alcance e comportamento de baixa dimensionalidade. Isso foi mostrado através das curvas assimétricas da contribuição magnética ao calor específico e dos máximos arredondados das curvas de  $\chi$ . A adequação do uso do modelo de Heisenberg mencionado acima, também indica a baixa dimensionalidade das amostras.

A partir da curva de entropia do  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ , calculou-se que o estado de *spin* do  $\text{Fe}^{2+}$  é  $S = 2$ . Esse valor foi confirmado através dos ajustes de  $\chi$ . Para o  $\text{Co}^{2+}$ , concluiu-se que o mesmo possui estado de *spin*  $S = 3/2$ . O ganho de entropia abaixo de  $T_N$ , para a amostra  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  é 31% do total. Todas as demais amostras possuem ganhos menores que esse. Isso realça a existência de correlações de curto alcance e o caráter de baixa



dimensionalidade.

O sistema ordena-se antiferromagneticamente, em temperatura que varia de 9,1 a 4,9 K, dependendo da concentração molar de Fe. A partir dessas temperaturas, obtidas através da susceptibilidade magnética, e das temperaturas em que foram medidas DN, gerou-se o diagrama de fases  $T \times x$ . Esse diagrama evidencia que o sistema apresenta comportamento bicrítico, quando  $x = 0,46$ .

Os ajustes de  $\chi$  mostram que o sistema é bastante anisotrópico em relação aos acoplamentos magnéticos, *i.e.*,  $D \ll J_1$  e  $D \ll J_2$ , para todas as concentrações. Além disso, as constantes de troca  $J_1$  e  $J_2$  apresentam crescimento em módulo, cruzando-se para  $x \simeq 0,4$ , ou seja, tem-se que  $J_1 \simeq J_2$  para a concentração onde se observa o ponto bicrítico.

São assumidas três diferentes configurações magnéticas. Todas elas utilizando dois vetores de propagação para descrever os momentos magnéticos nas direções dos eixos fáceis dos octaedros de coordenação. As amostras com concentração molar de Fe acima de 46%, ordenam-se segundo os vetores  $\vec{q}_1 = (\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2})$ , definindo os momentos magnéticos dos vértices cristalográficos, e  $\vec{q}'_1 = (0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2})$  para os centros. As amostras contendo entre 9 e 46% de Fe são descritas com os vetores  $\vec{q}_2 = (\frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ 0)$  e  $\vec{q}'_2 = (-\frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ 0)$ . O  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  assume a configuração magnética descrita pelos vetores  $\vec{q}_3 = (\frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4})$  e  $\vec{q}'_3 = (-\frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4})$ . A amostra  $\text{Fe}_{0,46}\text{Co}_{0,54}\text{Ta}_2\text{O}_6$  apresenta coexistência das fases magnéticas das amostras ricas em Fe e ricas em Co.

A observação dessa coexistência em uma amostra isolante e policristalina, contribui com a discussão sobre o fenômeno de separação de fases magnéticas, que ocorrem em manganitas e em pelo menos um tipo de monocristal, o  $\text{Sr}_3\text{CuIrO}_6$ .

Os resultados aqui relatados motivam novas indagações, com o objetivo de responder às seguintes questões pertinentes ao sistema  $M_xM'_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ , onde  $M$  e  $M'$  são elementos 3d:

- Para o presente caso, *i.e.*,  $M = \text{Fe}$  e  $M' = \text{Co}$ , a linha de bicriticalidade é de fato uma linha ou uma faixa? Neste caso, qual a largura,  $\Delta x$ , da faixa?
- Haverá alguma circunstância que possibilite a observação de separação de fases quando  $M = M'$ ?
- Qual a dependência da observação do fenômeno, em relação à estrutura eletrônica de  $M$  e  $M'$ ?

## Referências

- [1] EICHER, S. M.; GREEDAN, J. E.; LUSHINGTON, K. J. The magnetic properties of  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ . Magnetic structure and low-dimensional behavior. *J. Solid State Chem.*, Orlando, v. 62, n. 2, p. 220-230, Apr. 1986.
- [2] ZAWISLAK, L. I.; FRAGA, G. L. F.; CUNHA, J. B. M. da; SCHMITT, D.; CARRIÇO, A. S.; SANTOS, C. A. dos. Magnetic behaviour of the antiferromagnet  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ . *J. Phys.: Condens. Matter*, Bristol, v. 9, n. 10, p. 2295-2302, Mar. 1997.
- [3] REIMERS, J. N.; GREEDAN, J. E.; STAGER, C. V.; KREMER, R. Crystal structure and magnetism in  $\text{CoSb}_2\text{O}_6$ . *J. Solid State Chem.*, Orlando, v. 83, n. 1, p. 20-30, Nov. 1989.
- [4] EHRENBERG, H.; WLTSCHKEK, G.; RODRIGUEZ-CARVAJAL, J.; VOGT, T. Magnetic structures of the tri-rutiles  $\text{NiTa}_2\text{O}_6$  and  $\text{NiSb}_2\text{O}_6$ . *J. Magn. Magn. Mater.*, Amsterdam, v. 184, n. 1, p. 111-115, Apr. 1998.
- [5] SANTOS, C. A. dos; ZAWISLAK, L. I.; KINAST, E. J.; ANTONIETTI, V.; CUNHA, J. B. M. da. Crystal chemistry and structure of the orthorhombic  $(\text{Fe,Mn})(\text{Ta,Nb})_2\text{O}_6$  family of compounds. *Braz. J. Phys.*, São Paulo, v. 31, n. 4, p. 616-631, Dec. 2001.
- [6] TAKANO, M.; TAKADA, T. Magnetic properties of  $\text{MTa}_2\text{O}_6$  ( $\text{M} = \text{Fe, Co or Ni}$ ). *Mater. Res. Bull.*, Elmsford, v. 5, n. 6, p. 449-454, June 1970.
- [7] KREMER, R. K.; GREEDAN, J. E.; GMELIN, E.; DAI, W.; WHITE, M. A.; EICHER, S. M.; LUSHINGTON, K. J. Specific heat of  $\text{MTa}_2\text{O}_6$  ( $\text{M} = \text{Co, Ni, Fe, Mg}$ ) evidence for low dimensional magnetism. *J. Phys. Colloq.*, Les Ulis, v. 49, n. C8, p. 1495-1496, déc. 1988.

- 
- [8] ZAWISLAK, L. I.; CUNHA, J. B. M. da; VASQUEZ, A.; SANTOS, C. A. dos. Mössbauer study of the planar antiferromagnet  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ . *Solid State Commun.*, Oxford, v. 94, n. 5, p. 345-348, May 1995.
- [9] RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.*, Copenhagen, v. 2, n. 2, p. 65-71, June 1969.
- [10] RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallogr.*, Copenhagen, v. 22, n. 1, p. 151-152, Jan. 1967.
- [11] ARROTT, A.; NOAKES, J. E. Approximate equation of state for nickel near its critical temperature. *Phys. Rev. Lett.*, New York, v. 19, n. 14, p. 786-789, Oct. 1967.
- [12] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Introduction to solid state*. Philadelphia: Saunders College Publishing, 1976.
- [13] MURAOKA, Y.; IDOGAKI, T.; URYU, N. Susceptibility analysis of two-dimensional antiferromagnet  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ . *J. Phys. Soc. Jpn.*, Tokyo, v. 57, n. 5, p. 1758-1761, May 1988.
- [14] FISHER, M. E. Relation between the specific heat and susceptibility of an antiferromagnet. *Philos. Mag.*, London, v. 7, n. 82, p. 1731-1743, Oct. 1962.
- [15] TOMIOKA, Y.; TOKURA, Y. Bicritical features of the metal-insulator transition in bandwidth-controlled manganites: single crystals of  $\text{Pr}_{1-x}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_x\text{MnO}_3$ . *Phys. Rev. B*, Melville, v. 66, n. 10, 104416 8 p., Sept. 2002.
- [16] NAGAEV, E. L. A new type of magnetic phase separation in HTSC and related materials. *J. Magn. Magn. Mater.*, Amsterdam, v. 140/144, p. 1277-1278, Feb. 1995. pt. 2.
- [17] NAGAEV, E. L. Phase-separated states in antiferromagnetic semiconductors with a polarizable lattice. *Phys. Rev. B*, Melville, v. 64, n. 1, 014401 6 p., July 2001.
- [18] DAGOTTO, E.; HOTTA, T.; MOREO, A. Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation. *Phys. Rep.*, Amsterdam, v. 344, n. 1, p. 1-153, Apr. 2001.

- [19] NIAZI, A.; PAULOSE, P. L.; SAMPATHKUMARAN, E. V. Inhomogeneous magnetism in single crystalline  $\text{Sr}_3\text{CuIrO}_{6+\delta}$ : implications to phase-separation concepts. *Phys. Rev. Lett.*, Melville, v. 88, n.10, 107202 4 p., Mar. 2002.
- [20] LOUDON, J. C.; MATHUR, N. D.; MIDGLEY, P. A. Charge-ordered ferromagnetic phase in  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ . *Nature*, London, v. 420, n. 6917, p. 797-800, Apr. 2002.
- [21] SAES, M.; RAJU, N. P.; GREEDAN, J. E. Structure and magnetism in  $\text{CrTa}_2\text{O}_6$ : a trirutile oxide based on  $\text{Cr}^{2+}$ . *J. Solid State Chem.*, Orlando, v. 140, n. 1, p. 7-13, Oct. 1998.
- [22] NAKUA, A.; YUN, H.; REIMERS J. N.; GREEDAN, J. E.; STAGER, C. V. Crystal structure, short range and long range magnetic ordering in  $\text{CuSb}_2\text{O}_6$ . *J. Solid State Chem.*, Orlando, v. 91, n. 1, p. 105-112, Mar. 1991.
- [23] REIMERS, J. N.; GREEDAN, J. E.; SUBRAMANIAN, M. A. Crystal structure and magnetism in  $\text{MnSb}_2\text{O}_6$ . *J. Solid State Chem.*, Orlando, v. 79, n. 2, p. 263-276, Apr. 1989.
- [24] HEID, C.; WEITZEL, H.; BOURDAROT, F.; CALEMCZUK, R.; VOGT, T.; FUESS, H. Magnetism in  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  and  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ . *J. Phys.: Condens. Matter*, Bristol, v. 8, n. 49, p. 10609-10625, Dec. 1996.
- [25] RAMOS, E.; FERNANDEZ, F.; 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.*, Elmsford, v. 27, n. 9, p. 1041-1047, Sept. 1992.
- [26] KREMER, R. K.; GREEDAN, J. E. Magnetic ordering in  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  and  $\text{NiTa}_2\text{O}_6$ . *J. Solid State Chem.*, Orlando, v. 73, n. 2, p. 579-582, Apr. 1988.
- [27] WEITZEL, V. H.; KLEIN, S. Magnetische struktur des trirutils  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ . *Acta Crystallogr. A*, Kobenhavn, v. 30, n. 3, p. 380-384, May 1974.
- [28] MATTIS, D.C. *The theory of magnetism*. Berlin: Springer-Verlag, 1985. v. 2.
- [29] ZAWISLAK, L. I. *Fluorescência de raios-x pela técnica de dispersão em energia*. 1975. 76 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1975.

- [30] MOURA, C. S. *Difratometria de raio-x e espectroscopia Mössbauer de warwickitas, pinakiolitas e ludwigitas sintéticas*. 1997. 83 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.
- [31] KINAST, E. J. *Refinamento estrutural com o método Rietveld: implementação e ensaios com o programa Fullprof*. 2000. 64 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.
- [32] KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. *X-ray diffraction procedures*. New York: John Wiley, 1954.
- [33] CULLITY, B. D. *Elements of x-ray diffraction*. Reading: Addison-Wesley, 1959.
- [34] ISNARD, O. *Role des elements interstitiels sur les alliages pour aimants permanents a base d'elements de terre rare et de fer*. 1974. 125 f. Thèse (Doutorat en Science des Materiaux) - Departement de Materiaux, Université Joseph Fourier, Grenoble, 1993.
- [35] INTERNATIONAL tables for x-ray crystallography. Birmingham: Kynoch Press, 1974. v. 4, p. 71, 99-101.
- [36] ROSSAT-MIGNOD, J. Magnetic structures. In: SKÖLD, K; PRICE, D.L. (Eds.) *Neutron Scattering*. New York: Academic Press, 1987. v. 23, p. 69-154, pt. C.
- [37] YOUNG, R. A.; MACKIE, P. E.; DREELE, R. B. von. Application of the pattern-fitting structure-refinement method to x-ray powder diffractometer patterns. *J. Appl. Crystallogr.*, Copenhagen, v. 10, n. 4, p. 262-269, Aug. 1977.
- [38] WILES, D. B.; YOUNG, R. A. A new computer program for Rietveld analysis of x-ray powder diffraction patterns. *J. Appl. Crystallogr.*, Copenhagen, v. 14, n. 2, p. 149-151, Apr. 1981.
- [39] YOUNG, R. A.; WILES, D. B. Profile shape functions in Rietveld refinements. *J. Appl. Crystallogr.*, Copenhagen, v. 15, n. 4, p. 430-438, Aug. 1982.
- [40] YOUNG, R. A.; PRINCE, E. Suggested guidelines for the publication of Rietveld analysis and pattern decomposition studies. *J. Appl. Crystallogr.*, Copenhagen, v. 15, n. 3, p. 357-359, June 1982.

- [41] THOMPSON, P.; COX, D. E.; HASTINGS, J. B. Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron x-ray data from  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *J. Appl. Crystallogr.*, Copenhagen, v. 20, n. 2, p. 79-83, Apr. 1987.
- [42] BÉRAR, J.-F.; BALDINOZZI, G. Modeling of line-shape asymmetry in powder diffraction. *J. Appl. Crystallogr.*, Copenhagen, v. 26, n. 1, p. 128-129, Feb. 1993.
- [43] CAGLIOTTI, G.; PAOLETTI, A.; RICCI, F. P. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nucl. Instrum.*, Amsterdam, v. 3, n. 4, p. 223-228, Oct. 1958.
- [44] POWDER DIFFRACTION FILE. Pennsylvania: International Centre for Diffraction Data, v. 1-45, 1985-1995.
- [45] RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B*, Amsterdam, v. 192, n. 1/2, p. 55-69, Oct. 1993.
- [46] Disponível em: <<http://lab-neel.grenoble.cnrs.fr>>. Acesso em: 20 out. 2005.
- [47] BOUVIER, M.; LETHUILLIER, P.; SCHMITT, D. Specific heat in some gadolinium compounds. I. Experimental. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 16, n. 43, p. 13137-13444, June 1991.
- [48] MELLO, V. D.; ZAWISLAK, L. I.; CUNHA, J. B. M. da; KINAST, E. J.; SOARES, J. B.; SANTOS, C. A. dos. Structure and magnetic properties of layered  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$  compounds. *J. Magn. Magn. Mater.*, Amsterdam, v. 196/197, p. 846-847, May 1999.
- [49] ANTONIETTI, V.; KINAST, E. J.; ZAWISLAK, L. I.; CUNHA, J. B. M. da; SANTOS, C.A. dos. Structure refinement of mixed oxides  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ . *J. Phys. Chem. Solids*, Oxford, v. 62, n. 7, p. 1239-1242, July 2001.
- [50] INORGANIC crystal structure database, Karlsruhe: Fachinformationszentrum Karlsruhe, v. 2.1, 1997.
- [51] SAFF, E. B.; VARGA, R. S. *Padé and rational approximation*. New York: Academic Press, 1977.

- 
- [52] KORN, G. A.; KORN, T. M. *Mathematical handbook for scientists and engineers*. New York: McGraw-Hill, 1968.
- [53] BANCROFT, G. M. *Mössbauer spectroscopy: an introduction for inorganic chemists and geochemists*. London: McGraw-Hill 1973.
- [54] GANIEL, U.; SHTRIKMAN, S. Crystal-field studies of  $\text{Fe}^{2+}$  by the Mössbauer effect:  $\text{FeF}_2$ . *Phys. Rev.*, New York, v. 177, n. 2, p. 503-507, Jan. 1969.
- [55] LINES, M. E. Magnetic properties of  $\text{CoCl}_2$  and  $\text{NiCl}_2$ . *Phys. Rev.*, New York, v. 131, n. 2, p. 546-555, July 1963.

## Apêndice Artigos Aceitos e Publicados

- Aceito para publicação na *Phys. Rev. Lett.*: KINAST, E. J.; ANTONIETTI, V.; SCHMITT, D.; ISNARD, O.; CUNHA, J. B. M. da; SANTOS, C.A. dos. Bicriticality in  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ .
- ANTONIETTI, V.; KINAST, E. J.; ZAWISLAK, L. I.; CUNHA, J. B. M. da; SANTOS, C.A. dos. Structure refinement of mixed oxides  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ . *J. Phys. Chem. Solids*, Oxford, v. 62, n. 7, p. 1239-1242, July 2001.
- MELLO, V. D.; ZAWISLAK, L. I.; CUNHA, J. B. M. da; KINAST, E. J.; SOARES, J. B.; SANTOS, C. A. dos. Structure and magnetic properties of layered  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$  compounds. *J. Magn. Magn. Mater.*, Amsterdam, v. 196/197, p. 846-847, May 1999.



**Bicriticality in  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$** E. J. Kinast,<sup>1</sup> V. Antonietti,<sup>1</sup> D. Schmitt,<sup>2</sup> O. Isnard,<sup>3</sup> J. B. M. da Cunha,<sup>1</sup> M. A. Gusmão,<sup>1</sup> and C. A. dos Santos<sup>1,\*</sup><sup>1</sup>*Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, C.P. 15051, 91501-970 Porto Alegre, Brazil*<sup>2</sup>*Laboratoire L. Néel, CNRS, BP 166, 38042 Grenoble Cedex 09, France*<sup>3</sup>*Laboratoire de Cristallographie, CNRS, associé à l'Université J. Fourier et à l'INPG,**B.P. 166, 38042 Grenoble Cedex 9, France*

(Received 19 March 2003)

X-ray and neutron-diffraction, dc magnetic susceptibility, magnetization, and specific-heat measurements are reported for  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$  mixed oxides. Accurate x-ray refinement and the magnetization data indicate highly homogeneous and unlimited solid solutions for all the reported concentrations. The neutron-diffraction measurements reveal magnetic structures with double propagation vectors  $(\pm 1/4, 1/4, 1/4)$  for  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$ , and  $(1/2, 0, 1/2)$  and  $(0, 1/2, 1/2)$  for  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ . The latter remain unchanged in the Fe-rich samples, for  $0.46 \leq x < 1.00$ , while the Co-rich samples show propagation vectors  $(\pm 1/4, 1/4, 0)$  for  $0.09 \leq x < 0.46$ . The temperature vs  $x$  phase diagram exhibits a bicritical point at about  $T = 4.9$  K and  $x = 0.46$ . For this concentration, and at low temperatures, the system shows coexistence of both magnetic structures. This novel bicritical behavior is interpreted as induced by competition between the different magnetic and crystallographic structures.

DOI:

PACS numbers: 75.30.Kz, 64.75.+g, 83.85.Hf

In general terms, the phenomenon of phase separation is related to a competition between two ordered states. Typical phase diagrams consist of three regions, corresponding to the high-temperature state and the two different ground states. As the temperature is lowered, the system undergoes a second-order transition from the homogeneous high-temperature phase to either of the competing ordered phases. Thus, a bicritical point exists in the phase diagram where the two second-order transition lines meet a first-order one separating the ordered states.

Spatial phase separation in magnetic semiconductors was theoretically predicted by Nagaev [1] in the early 1970's. Lately, interest in the subject has been revived in connection with the observation of stripe phases in high-temperature superconductors, and various types of phase coexistence in colossal-magnetoresistance manganites [2–7]. Competition in these systems mostly occurs between ferromagnetic (FM) and antiferromagnetic (AF) phases, but also between charge-ordered and charge-exchange states, or between charge/orbital ordering and FM states [2]. In this context, a bicritical point was clearly observed, for example, in  $\text{Pr}_{0.55}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.45}\text{MnO}_3$  [5].

Initially, the observation of phase separation was related to chemical inhomogeneities, but its evidence in single crystals of  $\text{Sr}_3\text{CuIrO}_6$  [8] suggested that its occurrence was more widespread, not restricted to a small number of materials nor to chemically inhomogeneous compounds. Dagotto *et al.* [2] pointed out that coexistence of competing phases is an intrinsic feature in manganites, unrelated to grain-boundary effects of polycrystals, and that its theoretical understanding and experimental control is a challenge that should be strongly pursued. Recently [9], spatially separated phases

were directly observed via electron microscopy in  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ .

In this Letter, we present results evidencing the existence of a bicritical point for a different type of insulating material,  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$ , whose sample preparation and structure refinement have been recently reported [10,11].

Accurate x-ray measurements at room temperature show that all the samples are single phase (no spurious reflections) and homogeneous (no abnormal line broadening as a function of the diffraction angle), therefore characterizing an unlimited and homogeneous solid solution. Detailed crystallographic studies of this kind of compounds can be found in the literature [12]. The system crystallizes in the trirutile structure with space group  $P4_2/mnm$ . In this structure,  $\text{Fe}^{2+}$  or  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ta}^{5+}$  ions are surrounded by  $\text{O}^{2-}$  octahedra. This yields Fe/Co-O layers (at  $z = 0$  and  $z = 1/2$ ) separated by two Ta-O layers (at  $z \sim 1/6$  and  $z \sim 1/3$ ). According to Eicher *et al.* [12], the magnetic structure for  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  consists of two families of AF planes, the anisotropy axis of one family being rotated by  $90^\circ$  with respect to the other, and a 3D magnetic lattice is observed which can be viewed as a stack of alternating planes of each family. The anisotropy-axis direction on the basal plane correlates well with the symmetry of the local field originating from the oxygen atoms surrounding each Fe atom in the lattice. On the other hand, according to Reimers *et al.* [13], magnetic order in  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  can be better described as a complex helical spin structure with components on the basal plane as well as in the  $c$  direction. It was the perspective of obtaining a mixed oxide with competing anisotropies that motivated us to undertake the present investigation. Surprisingly, our results show that anisotropy plays a minor role in the observed bicriticality,

which is due to competing AF interactions modified by changes in the lattice parameters.

Direct-current magnetic susceptibilities ( $\chi$ ) were measured in an extraction magnetometer, for temperatures in the range from 1.5 to 50 K, at a constant magnetic field  $\mu_0 H = 0.5$  T in the field-cooled state. Specific-heat measurements were performed with an ac calorimeter at temperatures ranging from 4.2 to 25 K. The behavior of  $\chi$  above 50 K was obtained by extrapolating the magnetization versus field data down to zero applied field at several temperatures between 50 and 300 K. Neutron powder-diffraction experiments were made with the CRG-DIB diffractometer operated by the CNRS at the Institute Laue Langevin, in Grenoble, France. These measurements were performed with wavelength  $\lambda = 2.52$  Å in the angular range from  $16^\circ$  to  $96^\circ$  with steps of  $0.2^\circ$  at temperatures from 1.5 to 100 K. Crystal and magnetic structures were refined using the FULLPROF program [14].

A typical susceptibility vs temperature curve for one of the studied samples is shown in Fig. 1. Similar curves were obtained for all samples, in agreement with previous results for  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  [15]. The Néel temperature,  $T_N$ , is marked by an abrupt change of slope in the susceptibility curve, coinciding with the position of a sharp peak observed in the specific-heat data. As can be seen in Fig. 1, the susceptibility presents a relatively broad maximum just above  $T_N$ , which indicates the presence of enhanced short-range correlations characteristic of a low-dimensional material. This should actually be expected on the basis of the stacking-planes structure described above. Indeed, we were able to fit the susceptibility data almost down to  $T_N$  (solid line in Fig. 1) using a high-temperature series expansion for a Heisenberg antiferromagnet with competing nearest-neighbor ( $J_1$ ) and next-nearest-neighbor ( $J_2$ ) AF interactions on a 2D square lattice, including a single-ion anisotropy term

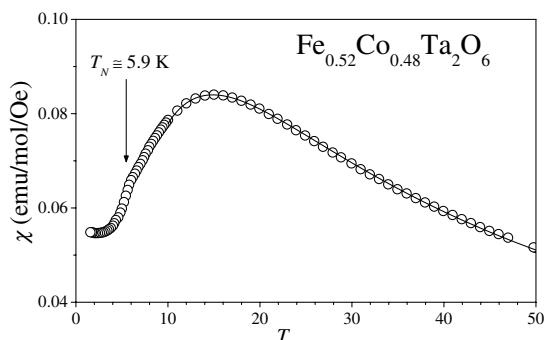


FIG. 1. Variation of the uniform magnetic susceptibility as a function of temperature for the indicated sample. The arrow indicates the slope change that occurs at the Néel temperature. Circles are experimental data, while the solid line is a fitting to a two-dimensional Heisenberg model, as briefly described in the text.

related to an in-plane easy axis [16]. It is worth mentioning that the Fe/Co-O planes were described by the same model for all concentrations, with the uniaxial anisotropy strength  $D$  varying from a highest value for pure Co to a lowest value for pure Fe, but always large enough to guarantee that the spins lay along the easy axis in each plane. Besides, the best-fitting ratio  $J_2/J_1$  never departed much from unity, in contrast to other calculations [13,17,18], and  $J_1 \approx J_2$  for  $x \approx 0.4$ .

Our main result is the  $T \times x$  phase diagram shown in Fig. 2. It can be seen that  $T_N$  values for the Fe-rich region ( $x > 0.46$ ) decrease from 9.5 to 4.9 K, while for the Co-rich region  $T_N$  varies from 7.1 to 4.9 K. It is also clear that the  $\text{Fe}_{0.46}\text{Co}_{0.54}\text{Ta}_2\text{O}_6$  sample lies at or close to a bicritical point corresponding to  $T \approx 4.9$  K. The magnetic structures below  $T_N$  were assessed by neutron-diffraction measurements down to 1.5 K and are identified by their propagation vectors, as will be discussed in detail below. Except for  $\text{Fe}_{0.46}\text{Co}_{0.54}\text{Ta}_2\text{O}_6$ , all the samples showed to be single phase with respect to both crystal and magnetic structures. There is no evidence of mixed phases at any temperature for all the other sample. In contrast,  $\text{Fe}_{0.46}\text{Co}_{0.54}\text{Ta}_2\text{O}_6$  exhibited a single crystallographic phase but coexistence of two magnetic phases. Such results are illustrated in Fig. 3 for samples  $\text{Fe}_{0.36}\text{Co}_{0.64}\text{Ta}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Fe}_{0.46}\text{Co}_{0.54}\text{Ta}_2\text{O}_6$ , and  $\text{Fe}_{0.52}\text{Co}_{0.48}\text{Ta}_2\text{O}_6$ . For  $x = 0.46$  and  $T = 1.5$  K, we can determine that 62% of the system is in the phase characterized by the propagation vectors  $(\pm 1/4, 1/4, 0)$ , while the remaining 38% corresponds to the vectors  $(1/2, 0, 1/2)$  and  $(0, 1/2, 1/2)$ . This holds with little variation (less than 2%) up to 4 K, along the vertical line shown in Fig. 2, although the average local moment

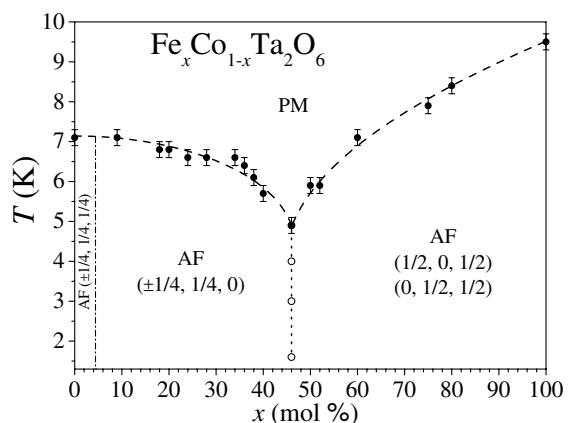


FIG. 2.  $T$  vs Fe concentration phase diagram. Solid circles are  $T_N$  obtained from magnetic susceptibility measurements and open circles were obtained from neutron diffraction on the  $\text{Fe}_{0.46}\text{Co}_{0.54}\text{Ta}_2\text{O}_6$  sample. Broken lines are guides to the eye. The two AF ordered states are labeled by their propagation vectors (see text). The dash-dotted vertical line has been arbitrarily positioned, since only the sample with  $x = 0$  lies inside that region.

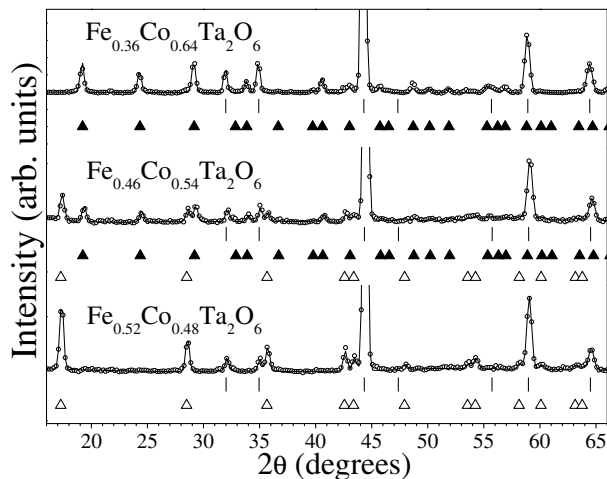


FIG. 3. Neutron diffraction pattern taken at 1.5 K for samples near the bicritical point. The bars are crystallographic Bragg reflections; solid triangles are magnetic reflections indexed by the propagation vectors  $(\pm 1/4, 1/4, 0)$ ; open triangles are magnetic reflections indexed by the propagation vectors  $(1/2, 0, 1/2)$  and  $(0, 1/2, 1/2)$ . Notice that only the middle sample shows reflections from both magnetic structures.

is reduced in both phases as the temperature rises. Notice that this vertical line at fixed  $x = 0.46$  is not a true first-order line, although we know for sure that its points are located inside the coexistence region of the two phases. From our sample set we cannot determine the precise width of this coexistence region. We can only ascertain that it is confined within the range  $0.36 < x < 0.52$ , since the two limiting samples unambiguously show a single phase, as can be seen in Fig. 3.

It is interesting to notice that our phase diagram, Fig. 2, is astonishingly similar to the one obtained by Tomioka and Tokura for  $\text{Pr}_{0.55}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.45}\text{MnO}_3$  [5]. However, the phases involved are completely different in nature: the phase boundary in the above manganites is between charge/orbital-ordered and FM states, while here both Co-rich and Fe-rich compounds are AF, but with different propagation vectors. Thus, we expect the phase coexistence to be related to some subtle competition between magnetic interactions.

We now turn to a more detailed discussion of the ordered phases. In order to better describe the magnetic structure we will refer to the conventional crystallographic unit cell, which is body centered tetragonal, with magnetic ions at the corners and center, i.e., positions  $000$  and  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ , respectively. Then, the samples with  $x < 0.46$  present a magnetic structure that can be described by two propagation vectors:  $(1/4, 1/4, 0)$  with  $M_0 \parallel [110]$ , referring, e.g., to the magnetic moments of corner ions, and  $(-1/4, 1/4, 0)$  with  $M_0 \parallel [\bar{1}10]$ , describing the magnetic moments of center ions. Two neighboring planes of this arrangement are depicted in Fig. 4(a). It can be observed that the two types of planes are stacked

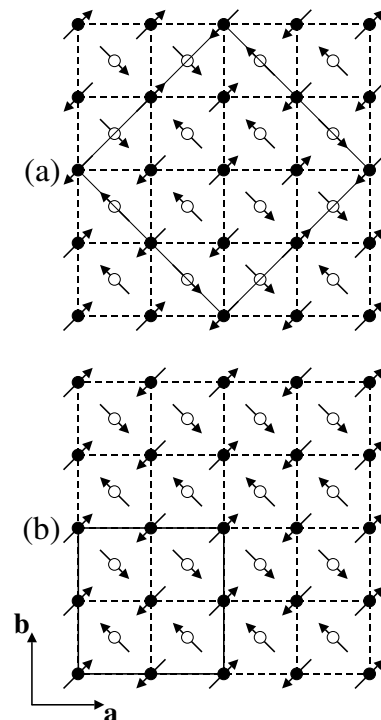


FIG. 4. Schematic representation of (a) Co- and (b) Fe-rich magnetic structures along the  $ab$  planes. Filled and open circles represent magnetic ions at positions  $000$  and  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$  of the crystallographic unit cell, respectively. The Co-rich structure is described by the propagation vectors  $(\pm 1/4, 1/4, 0)$ , while the Fe-rich one is described by  $(1/2, 0, 1/2)$  and  $(0, 1/2, 1/2)$ . Dashed lines are limits of crystallographic unit cells, while the magnetic unit cells for each structure are depicted with solid lines.

in an alternating sequence, with the spins in each family being rotated by  $90^\circ$  with respect to the other. Notice that this structure is different from that obtained by Reimers *et al.* for  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  [13]. Actually, for  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  we obtain a more complex structure, with propagation vectors  $(\pm 1/4, 1/4, 1/4)$ , while the two-family structure described above appears for  $0.09 \leq x < 0.46$ . On the other hand, for  $x > 0.46$  we find the same structure obtained by Eicher *et al.* for  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  [12], with propagation vectors  $(1/2, 0, 1/2)$  and  $(0, 1/2, 1/2)$  for atoms located at  $000$  and  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ , respectively, as illustrated in Fig. 4(b). Thus, roughly speaking, we observe two double-vector structures, one for cobalt-rich and another for iron-rich samples. In the borderline between these two regimes,  $\text{Fe}_{0.46}\text{Co}_{0.54}\text{Ta}_2\text{O}_6$  shows coexistence of both magnetic phases.

As we mentioned before, the observed phase separation should be naturally interpreted as due to competition between magnetic interactions. This, in turn, should be related to crystallographic changes in the samples which affect the exchange constants and single-ion anisotropy. In fact, the model parameters that we use to fit our

susceptibility data vary smoothly with  $x$ . More specifically, both  $J_1$  and  $J_2$  are reduced in absolute value, but the variation of the latter is more pronounced, such that the ratio  $\alpha \equiv J_2/J_1$  decreases from  $\alpha > 1$  for Co-rich samples to  $\alpha < 1$  for Fe-rich ones. However, the strongest variation occurs in the anisotropy strength  $D$ , indicating that the oxygen octahedra surrounding each magnetic ion are being reshaped. In this sense, it is interesting to observe the behavior of the distortion index, defined as

$$\kappa = \frac{O2-O2 - O1-O1}{\langle Oi-Oi \rangle} \times 100,$$

where  $Oi-Oi$  stands for the bond length between equivalent oxygen ions in the  $AB_2O_6$  structure [11]. In the low-temperature region, where the ordered phases compete,  $\kappa$  increases with  $x$ , which means that the octahedra are shortening along the O1-A-O1 diagonal, A being the magnetic atom (either Fe or Co). Thus, the main effect on the exchange parameters is probably due to variations of the bond angle of A-O-A superexchange interactions. These considerations are not sufficient to infer what magnetic structures should be expected. Given that anisotropy axes are fixed in each plane, a simple counting of bond energies allows us to verify that the in-plane orderings shown in Fig. 4 are energetically favored over the Néel state for the corresponding sets of parameters within the model utilized here. However, for  $x \sim 0.4$  the exchange constants  $J_1$  and  $J_2$  become approximately equal, leading to frustration of the 2D order. In any case, since the overall magnetic structure is clearly three dimensional, interplane coupling must play an important role in stabilizing the ordered states. Unfortunately, a full 3D model for the magnetic interactions in such systems is not available at present. We can speculate only that variations of interplane coupling due to deformation of the oxygen octahedra could yield different ordered states depending on the concentration, since this coupling also involves superexchange through the oxygen atoms.

In conclusion, we have shown that the antiferromagnetic insulating compound  $Fe_{0.46}Co_{0.54}Ta_2O_6$ , which presents typical two-dimensional magnetic behavior above  $T_N$ , also exhibits magnetic phase separation below this temperature. This compound is near the borderline between two distinct AF magnetic regimes observed in the family of compounds  $Fe_xCo_{1-x}Ta_2O_6$ , for which a bicritical point appears in the  $T \times x$  phase diagram. We suggest that this behavior is caused by a complex competition between intra- and interplane exchange interactions in the presence of strong anisotropy.

We would like to thank Dr. Christophe Marcenat (CEA-Grenoble, DRFMC/SPSMS/LCP) for the  $C_p$  measurements. This work was supported in part by the Brazilian agencies CAPES and CNPq.

\*Electronic address: cas@ifufrgs.br

- [1] E. L. Nagaev, Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. **16**, 558 (1972) [JETP Lett. **16**, 394 (1972)]; V. A. Kashin and E. L. Nagaev, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **66**, 2105 (1974) [Sov. Phys. JETP **39**, 1036 (1974)]; see also E. L. Nagaev, J. Magn. Mater. **140-144**, 1277 (1995); Phys. Rev. B **64**, 14 401 (2001).
- [2] E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
- [3] M. Uehara and S.-W. Cheong, Europhys. Lett. **52**, 674 (2000).
- [4] J. Lorenzana, C. Castellani, and C. di Castro, Europhys. Lett. **57**, 704 (2000).
- [5] Y. Tomioka and Y. Tokura, Phys. Rev. B **66**, 104416 (2002).
- [6] J. Hejtmanek, Z. Jirák, M. Marysko, C. Martin, A. Maignan, and Y. Tomioka, J. Appl. Phys. **91**, 7727 (2002).
- [7] R. S. Freitas, L. Ghivelder, P. Levy, and F. Parisi, Phys. Rev. B **65**, 104403 (2002).
- [8] A. Niazi, P. L. Paulose, and E. V. Sampathkumaran, Phys. Rev. Lett. **88**, 107202 (2002).
- [9] J. C. Loudon, N. D. Mathur, and P. A. Midgley, Nature (London) **420**, 797 (2002).
- [10] V. D. Mello, L. I. Zawislak, J. B. M. da Cunha, E. J. Kinast, J. B. Soares, and C. A. dos Santos, J. Magn. Mater. **196-197**, 846 (1999).
- [11] V. Antonietti, E. J. Kinast, L. I. Zawislak, J. B. M. da Cunha, and C. A. dos Santos, J. Phys. Chem. Solids **62**, 1239 (2001).
- [12] S. M. Eicher, J. E. Greedan, and K. J. Lushington, J. Solid State Chem. **62**, 220 (1986).
- [13] J. N. Reimers, J. E. Greedan, C. V. Stager, and R. Kremer, J. Solid State Chem. **83**, 20 (1989).
- [14] J. Rodriguez-Carvajal, Physica (Amsterdam) **192B**, 55 (1993).
- [15] L. I. Zawislak, G. L. F. Fraga, J. B. Marimon da Cunha, D. Schmitt, A. S. Carriço, and C. A. dos Santos, J. Phys. Condens. Matter **9**, 2295 (1997).
- [16] Y. Muraoka, T. Idogaki, and N. Uryu, J. Phys. Soc. Jpn. **57**, 1758 (1988).
- [17] R. K. Kremer, J. E. Greedan, E. Gmelin, W. Dai, M. A. White, S. M. Eicher, and K. J. Lushington, J. Phys. (France) **49**, 1495 (1988).
- [18] M. Saes, N. P. Raju, and J. E. Greedan, J. Solid State Chem. **140**, 7 (1998).



ELSEVIER

Journal of Physics and Chemistry of Solids 62 (2001) 1239–1242

JOURNAL OF  
PHYSICS AND CHEMISTRY  
OF SOLIDS

www.elsevier.nl/locate/jpcs

## Structure refinement of mixed oxides $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$

V. Antonietti, E.J. Kinast, L.I. Zawislak, J.B.M. da Cunha, C.A. dos Santos\*

*Instituto de Física-UFRGS, C.P. 15051, Campus do Vale, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil*

Received 18 December 2000; accepted 22 December 2000

### Abstract

We report X-ray powder diffraction measurements performed on synthetic samples of the tapiolite-like  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$  solid solution. The crystal structure has been refined by the Rietveld method, by using the program FULLPROF. All the samples are tetragonal and were indexed to the space group  $P4_2/mnm$ . The end-members ( $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  and  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$ ) have unit-cell parameters quite similar to those previously published. The unit-cell parameters  $a$  and  $c$  for the mixed samples vary linearly with the cation substitution ( $\text{Co} \rightarrow \text{Fe}$ ) according to the Vegard's law in all the range of substitution. © 2001 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

**Keywords:** A. Oxides; B. Chemical synthesis; C. X-ray diffraction; D. Crystal structure

**PACS:** PACS numbers: 81.20.Ev, 82.80.Ej, 75.50.-y

The oxide  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  [1–3], known as tapiolite, crystallises with the trirutile structure in space group  $P4_2/mnm$ , with  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Ta}^{5+}$  cations surrounded by  $\text{O}^{2-}$  octahedra, and successive Fe–O planes (at  $z = 0$  and  $z = 1/2$ ) separated by two Ta–O planes (at  $z = 1/6$  and  $z = 1/3$ ). The oxide  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  [4] presents crystal structure isomorphous to  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ , but a completely different magnetic structure. The  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  magnetic structure consists of two families of antiferromagnetic (AF) planes. The uniaxial anisotropy of one family is rotated by  $90^\circ$  with respect to the other. The 3D magnetic lattice is a stacking of alternated planes from each family. The anisotropy field direction, on the basal plane, correlates with the symmetry of the local field originating from the oxygen belonging to the Fe atoms' coordination in the lattice.  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  presents a very complex two-cone axis helical spin structure [4] with components on the basal plane as well as in the  $c$ -direction. Therefore,  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$  is a mixed oxide with competing anisotropy. Such systems lead to a tetracritical phase transition [5–7], whose experimental confirmation has been reported in several papers [8–13], from which we would like to highlight those referring to compounds isomorphous to  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , the archetypal two-dimensional antiferromagnet [8,12].

As it is known [1,3,4,14], in the  $\text{AB}_2\text{O}_6$  family the sublattice formed by the atoms A has the same symmetry as the Ni sublattice in  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ . This observation has motivated investigations to search for the existence of low-dimensional magnetic behaviour in these compounds. Indeed, this has been observed for compounds with  $\text{A} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  and  $\text{Cr}$ , and  $\text{B} = \text{Ta}$  and  $\text{Sb}$  [1–4,14–17]. Now, extrapolating the similarities between  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  and  $\text{AB}_2\text{O}_6$  systems to  $\text{K}_2\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{F}_4$  and  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$  systems, the latter one is expected to present competing anisotropic behaviour. To investigate this possibility we have prepared powder  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$  samples with  $x = 0, 0.2, 0.5, 0.8$  and  $1.0$ , whose detailed crystal structure refinement is reported, for the first time, in the present paper. To substantiate the structural characterisation, we have performed some magnetic measurements. A detailed magnetic investigation is in progress.

As previously described [2],  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  was prepared in vacuum, by the solid-state reaction of Fe,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Ta}_2\text{O}_3$ . Appropriate amounts of the powdered reagents were mixed, ground, pelleted, encapsulated under vacuum ( $p \cong 10^{-3}$  Pa) and heated at 1320 K for 48 h, with an intermediate regrinding after 24 h. After slow cooling, the sample was powdered to 320 mesh.  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  was prepared in a similar way, but in air, instead of vacuum. As reported in a preliminary paper [18], for  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$  samples appropriate amounts of  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  and  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  were mixed and processed as for the  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  preparation.

\* Corresponding author. Tel.: +55-51-316-6424; fax: +55-51-336-1762.

E-mail address: cas@if.ufrgs.br (C.A. dos Santos).

Table 1

Cell-unit parameters obtained in the present work. All the samples were indexed to the space group  $P4_2/mmm$ . Numbers in parentheses designate  $\pm 1\sigma$  on the last decimal given. The profile,  $R_p$ , and Bragg,  $R_B$ , agreement factors are given by

$$R_p = 100 \frac{\sum |y(\text{obs}) - y(\text{calc})|}{\sum y(\text{obs})} \quad R_B = 100 \frac{\sum |I(\text{obs}) - I(\text{calc})|}{\sum I(\text{obs})}$$

Sample	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$R_p$ (%)	$R_B$ (%)
CoTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	4.7360(0)	9.174(1)	11.2	3.21
Fe <sub>0.2</sub> Co <sub>0.8</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	4.7409(4)	9.178(0)	10.70	3.35
Fe <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	4.7464(5)	9.186(1)	9.88	2.70
Fe <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	4.7520(0)	9.193(1)	9.73	3.78
FeTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	4.7563(0)	9.198(7)	11.70	3.14

X-ray powder diffraction (XRD) patterns were obtained in Bragg–Brentano geometry by means of a Siemens diffractometer D500, equipped with a curved graphite monochromator and CuK $\alpha$  radiation (CuK $\alpha_1$  = 1.5406 Å, CuK $\alpha_2$  = 1.5444 Å) and calibrated with polycrystalline Si. Measurements were performed with a scan step of 0.02°  $2\theta$  in the  $2\theta$  range from 5 to 110°, with fixed counting time of 4 s. The program FULLPROF [19] was used for structure refinement.

The XRD patterns for all the samples were indexed to the space group  $P4_2/mmm$ , with unit-cell parameters as shown in Table 1. Our results for FeTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> and CoTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> are similar to those previously reported [1,4,15]. A typical pattern is displayed in Fig. 1, for the sample Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. The refined structure of this sample is summarised in Tables 2 and 3. As for the other samples, there is no signal of spurious reflections and the refinement proceeded smoothly using the results for CoTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> [4] as starting parameters. Besides the

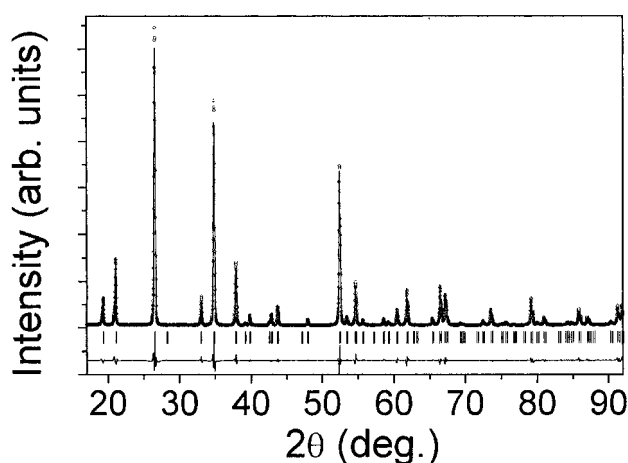


Fig. 1. Room-temperature X-ray powder diffraction patterns for Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. The open circles represent observed data. The solid line represents the calculated pattern obtained with the Rietveld refinement. The line at the bottom is a plot of the residual spectrum, i.e. observed minus calculated intensities.

Table 2

Fractional atomic coordinates and isotropic thermal parameters for Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>6</sub> as obtained from Rietveld refinement. Numbers in parentheses designate  $\pm 1\sigma$  on the last decimal given.  $R_p$  = 9.88 and  $R_B$  = 2.70

Atom	$x$	$y$	$z$	$B$ (Å <sup>2</sup> )
Fe	0	0	0	0.49(1)
Co	0	0	0	0.49(1)
Ta	0	0	0.33(1)	0.53(2)
O <sub>1</sub>	0.306(7)	0.306(7)	0	1.04(2)
O <sub>2</sub>	0.296(1)	0.296(1)	0.324(2)	1.04(2)

Table 3

Bond distances (Å) and angles (°) for Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Numbers in brackets designate  $\pm 1\sigma$  on the last decimal given

(Fe,Co)–O1	2.05(1)	Ta–O1	2.02(7)
(Fe,Co)–O2	2.11(8)	Ta–O2	1.97(4)
		Ta–O2	1.98(8)
O1–(Fe,Co)–O1	180.000	O2–Ta–O2	176.273
O2–(Fe,Co)–O2	179.960	O1–Ta–O2	176.185
O2–(Fe,Co)–O2	99.512	O1–Ta–O2	96.084
O1–(Fe,Co)–O2	90.000	O1–Ta–O2	91.426
O2–(Fe,Co)–O2	80.488	O2–Ta–O2	88.657
		O2–Ta–O2	87.731
		O1–Ta–O1	80.101

visual inspection, the purity of the samples can be inferred from the low value of the agreement factors  $R_p$  and  $R_B$ . Thus, from XRD results it can be concluded that we have prepared well-crystallised single-phase samples.

Plots of the unit-cell parameters as a function of the iron concentration are presented in Fig. 2. As can be seen, the evolution of the cell parameters  $a$  and  $c$  obey the Vegard's law in all the ranges of substitution. Another way to

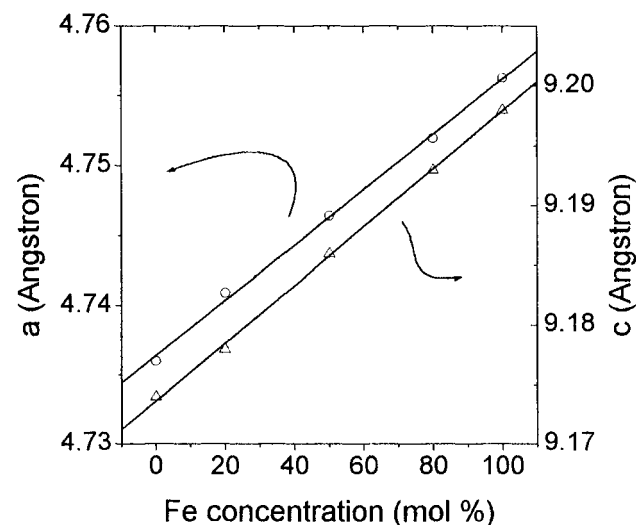


Fig. 2. Variations in unit cell parameters as a function of chemical composition. The solid lines are linear fits of the experimental data.

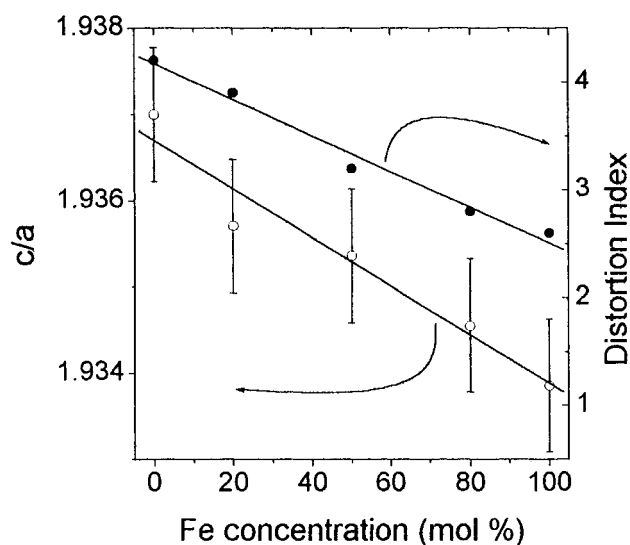


Fig. 3. Variations of the  $c/a$  ratio and of the distortion index as a function of chemical composition. The solid lines are linear fits of the experimental data.

appreciate the crystal evolution is by plotting the  $c/a$  ratio and the distortion index, DI [17], as a function of Fe concentration. These plots are shown in Fig. 3. The data used to calculate the parameters DI are shown in Table 4. As can be seen, the  $c/a$  evolution is quite correlated to that of DI. Although the data follow linear relations within the experimental errors, we can observe small deviations, mostly for  $c/a$ , in the region of Fe concentration below 30 mol%, suggesting a different regime for crystal evolution dominated by the Co atoms. It is reasonable to expect that such a behaviour will also be observed on the magnetic properties. In spite of the fact that this discussion is not the aim of the present paper, it is instructive to advance some preliminary magnetic susceptibility measurements performed with a SQUID magnetometer at temperatures ranging from 5 to 300 K, in an applied field of 500 G. There is an outstanding consistence between the X-ray and susceptibility results. As can be seen in Fig. 4, the  $T(\chi_{\max})$  dependence on the Fe concentration clearly suggests two different regimes with a boundary at about 30 mol% Fe. Detailed investigation

Table 4

Selected bond distances and distortion indices for  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$

$$\text{DI} = \frac{(\text{O1-O1}) - (\text{O2-O2})}{\langle \text{Oi-Oi} \rangle} \times 100$$

$x$	O1-O1 (Å)	O2-O2 (Å)	DI (%)
0.0	4.0765(80)	4.2451(75)	4.2
0.2	4.0302(84)	4.1890(78)	3.9
0.5	4.1028(77)	4.2367(73)	3.2
0.8	4.1741(93)	4.2935(88)	2.8
1.0	4.2083(138)	4.3201(132)	2.6

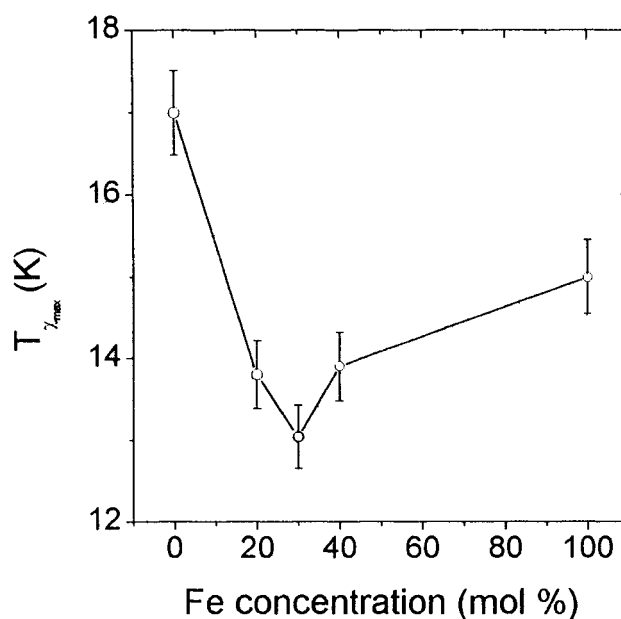


Fig. 4. Temperature at the maximum of the magnetic susceptibility curve as a function of chemical composition. The solid line is a guide to the eyes.

with  $0.2 < x < 0.4$  is in progress to analyse this specific question.

In summary, high purity  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$  samples were prepared by a solid-state reaction procedure for  $0 \leq x \leq 1$ . The cell parameters  $a$  and  $c$  are linearly related to  $x$ , obeying the Vegard's law in all the range of substitution. Although the distortion index and  $c/a$  ratio dependence on Fe concentration are linear within the experimental errors, a small deviation is observed for the sample with  $x = 0.2$ , suggesting the existence of two regimes for the crystal evolution.

#### Acknowledgements

We are indebted to Professors F.C. Zawislak and P.M. Mors for critical reading of the manuscript. This work was supported in part by the Brazilian agencies CAPES, CNPq, FAPERGS and FINEP.

#### References

- [1] S.M. Eicher, J.E. Greedan, K.J. Lushington, J. Solid State Chem. 62 (1986) 220.
- [2] L.I. Zawislak, J.B. Marimon da Cunha, A. Vasquez, C.A. dos Santos, Solid State Commun. 94 (1995) 345.
- [3] L.I. Zawislak, G.L.F. Fraga, J.B. Marimon da Cunha, D. Schmitt, A.S. Carriço, A. Vasquez, J. Phys. Condens. Matter 9 (1997) 2295.
- [4] J.N. Reimers, J.E. Greedan, C.V. Stager, R. Kremer, J. Solid State Chem. 83 (1989) 20.

- [5] M.E. Fisher, D.R. Nelson, *Phys. Rev. Lett.* 32 (1974) 1350.
- [6] A. Aharony, *Phys. Rev. Lett.* 34 (1975) 590.
- [7] A. Aharony, S. Fishman, *Phys. Rev. Lett.* 37 (1976) 1587.
- [8] H. Kadowaki, H. Yoshizawa, M. Itoh, I. Yamada, *J. Phys. Soc. Jpn.* 59 (1990) 713.
- [9] K. Zenmyo, H. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.* 66 (1997) 1495.
- [10] K. Katsumata, M. Kobayashi, T. Sato, Y. Miyako, *Phys. Rev. B* 19 (1979) 2700.
- [11] A. Ito, Y. Someya, K. Katsumata, *Solid State Commun.* 36 (1980) 681.
- [12] W.A.H.M. Vlak, E. Frikkee, A.F.M. Arts, H.W. de Wijn, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 16 (1983) L1015.
- [13] P. Wong, P.M. Horn, R.J. Birgeneau, G. Shirane, *Phys. Rev. B* 27 (1983) 428.
- [14] Y. Muraoka, T. Idogaki, N. Uryû, *J. Phys. Soc. Jpn.* 57 (1988) 1758.
- [15] R.K. Kremer, J.E. Greedan, *J. Solid State Chem.* 73 (1988) 579.
- [16] J.N. Reimers, J.E. Greedan, M.A. Subramanian, *J. Solid State Chem.* 79 (1989) 263.
- [17] M. Saes, N.P. Raju, J.E. Greedan, *J. Solid State Chem.* 140 (1998) 7.
- [18] V.D. Mello, L.I. Zawislak, J.B. Marimon da Cunha, E.J. Kinast, J.B. Soares, C.A. dos Santos, *J. Magn. Magn. Mater.* 196 (1999) 846.
- [19] J. Rodriguez-Carvajal, Version 3.1c, available in 'pub/divers/fullp' of the anonymous ftp area of the LLB unix cluster. Internet address: [juan@bali.saclay.cea.fr](mailto:juan@bali.saclay.cea.fr) (1996).





ELSEVIER

Journal of Magnetism and Magnetic Materials 196–197 (1999) 846–847



# Structure and magnetic properties of layered $(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})\text{Ta}_2\text{O}_6$ compounds

V.D. Mello, L.I. Zawislak, J.B. Marimon da Cunha, E.J. Kinast,  
J.B. Soares, C.A. dos Santos\*

*Instituto de Física-UFRGS, Av. Bento Gonçalves 9500, C.P. 15051-Campus do Vale, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil*

## Abstract

Samples of  $(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})\text{Ta}_2\text{O}_6$  were prepared from pure  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  and  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$ . From X-ray diffraction (XRD) measurements followed by Rietveld refinement, it is demonstrated that the solid solution obeys the Vegard's law. Mössbauer spectroscopy (MS) measurements at 4.2 and 300 K show that for  $x \geq 0.8$  the Fe  $\rightarrow$  Co substitution has no apparent effect on the hyperfine parameters. © 1999 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Antiferromagnet; Rietveld refinement; Mössbauer spectroscopy

In the tetragonal isomorphous  $\text{ATa}_2\text{O}_6$  compounds ( $A = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ), the sublattice formed by the 3d transition metal ions have the same symmetry as the Ni sublattice in  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , the well-known two-dimensional Heisenberg antiferromagnet [1,2]. Recent Mössbauer spectroscopy (MS) measurements [3] have shown that from room temperature (RT) to about 15 K,  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  is clearly in the paramagnetic regime. The onset of long-range order is manifested near 10 K by the emerging hyperfine magnetic field. Magnetization curves [4], for temperatures between 1.4 and 5 K, display a noticeable change in slope, suggesting a spin-flop transition induced by a field higher than 10 T.

Similar results were obtained for  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  [2], but the magnetic structure, as suggested by powder neutron diffraction taken at 4.2 K [5], is much more complex than for  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ . A two-cone axis helical spin structure was proposed. Therefore, random mixtures of the type  $(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})\text{Ta}_2\text{O}_6$  are very appropriate to investigations on the effect of the competing anisotropies on the magnetic-phase diagram.

In the present work we report, for the first time, powder X-ray diffraction (XRD) and MS measurements on samples  $(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})\text{Ta}_2\text{O}_6$ , with  $x = 0, 0.4, 0.8$  and 1.  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  was prepared in vacuum, as described in Ref. [4].  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  was prepared in a similar way, but in air, instead of vacuum. For  $(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})\text{Ta}_2\text{O}_6$  samples, appropriate amounts of  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  and  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  were mixed and processed as for the  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  preparation. XRD patterns were obtained in a Bragg–Brentano parafocusing geometry, under experimental setup as described in Ref. [4]. Structural parameters were refined with the program Fullprof [6]. The MS spectra were obtained at room temperature (RT) and at 4.2 K using a conventional spectrometer. The hyperfine parameters were obtained by a least-squares procedure.  $^{57}\text{Co}$  in rhodium was used at room temperature as a source, with nominal activity of 50 mCi.

The XRD patterns for all the samples were indexed to the space group  $\text{P4}_2/\text{mnm}$ , as expected for a trirutile structure. Typical pattern is shown in Fig. 1 for  $\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Ta}_2\text{O}_6$ . The small Bragg factor obtained for all the Rietveld refinements and the absence of spurious reflections on the XRD diagrams are strong indications that we have prepared well-crystallised single-phase samples, with lattice parameters typical of the tapiolite–mosite system ( $a \approx 0.47$  nm,  $c \approx 0.92$  nm). In Fig. 2 the

\* Corresponding author. Tel.: + 55-51-3166424; fax: + 55-51-3191762; e-mail: cas@if.ufrgs.br.

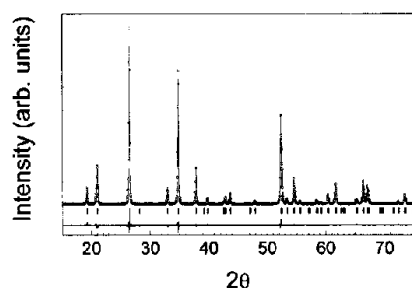


Fig. 1. Room temperature X-ray powder diffraction pattern for  $(\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6})\text{Ta}_2\text{O}_6$ .

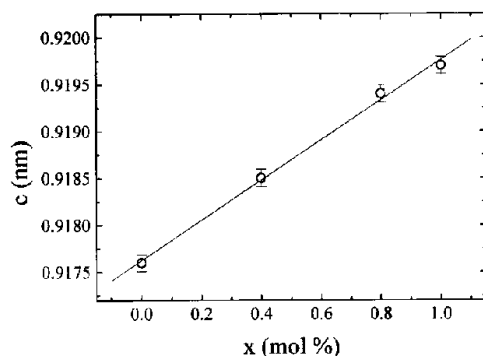


Fig. 2. Variation in lattice parameter  $c$  with chemical composition.

$c$  parameter is plotted as a function of chemical composition. The linear dependence reflects the Vegard's law validity for solid solubility.

Another evidence of the good quality of the  $(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})\text{Ta}_2\text{O}_6$  samples comes from the MS measurements, as illustrated in Fig. 3 for the  $\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Ta}_2\text{O}_6$  sample at RT. All the spectra at RT were fitted to a quadrupole doublet with linewidth at half-height ( $\Gamma$ ) in the range 0.26–0.27 mm/s. As the iron foil calibration resulted in  $\Gamma = 0.26$  mm/s, it is reasonable to suppose no significant impurity effect on the Mössbauer spectra of the present samples. From the crystallographic data it becomes evident that  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\text{Co}^{2+}$ ) and  $\text{Ta}^{5+}$  cations are surrounded by  $\text{O}^{2-}$  octahedra, and that Fe–O(Ta–O) planes are well defined in the trirutile structure of  $(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})\text{Ta}_2\text{O}_6$ . Successive Fe–O(Co–O) planes are

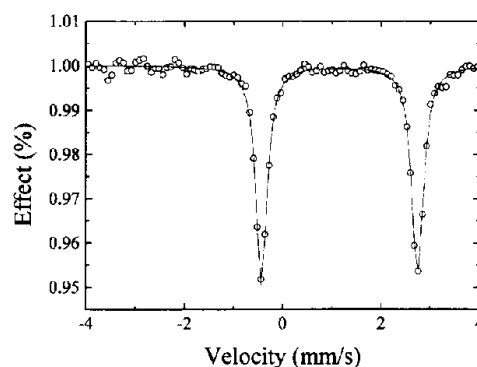


Fig. 3. Room temperature Mössbauer spectrum for  $(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{Ta}_2\text{O}_6$ .  $\Delta E_Q = 3.02$  mm/s,  $\delta_{\text{Fe}} = 1.13$  mm/s. Typical errors are  $\pm 3\%$ .

separated by two Ta–O planes. The hyperfine parameters are constant as a function of chemical composition for  $x \geq 0.8$ . This trend is observed at 300 and at 4.2 K.

In conclusion, the tetragonal  $(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})\text{Ta}_2\text{O}_6$  system is a continuous solid solution, for which the effect of the Fe $\leftrightarrow$ Co substitution on the lattice parameters  $a$  and  $c$  is consistent with the Vegard's law. On the other hand Fe $\leftrightarrow$ Co substitution have no effect on the hyperfine parameters for iron-rich samples.

This work was supported in part by the Brazilian agencies CAPES, CNPq, FAPERGS and FINEP.

## References

- [1] S.M. Eicher, J.E. Greedan, K.J. Lushington, *J. Solid State Chem.* 62 (1986) 220.
- [2] R.K. Kremer, J.E. Greedan, *J. Solid State Chem.* 73 (1988) 579.
- [3] L.I. Zawislak, J.B.M. da Cunha, A. Vasquez, C.A. dos Santos, *Solid State Commun.* 94 (1995) 345.
- [4] L.I. Zawislak, G.L.F. Fraga, J.B.M. da Cunha, D. Schmitt, A.S. Carriço, C.A. dos Santos, *J. Phys.: Condens. Matter* 9 (1997) 2295.
- [5] J.N. Reimers, J.E. Greedan, C.V. Stager, R. Kremer, *J. Solid State Chem.* 83 (1989) 20.
- [6] J. Rodriguez-Carvajal, Short reference guide of the program FullProf. Version 3.2, available in "pub/divers/fullp" of the anonymous ftp area of the LLB unix cluster.