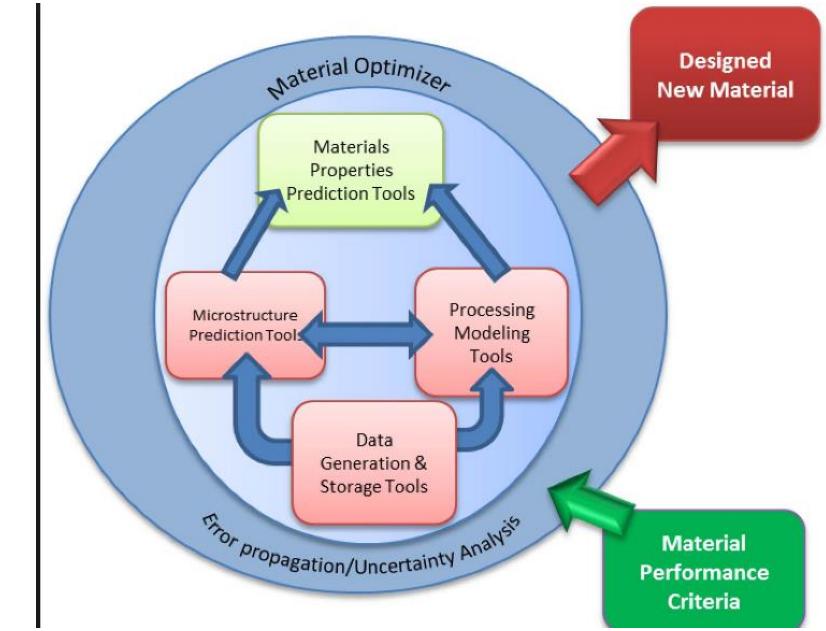
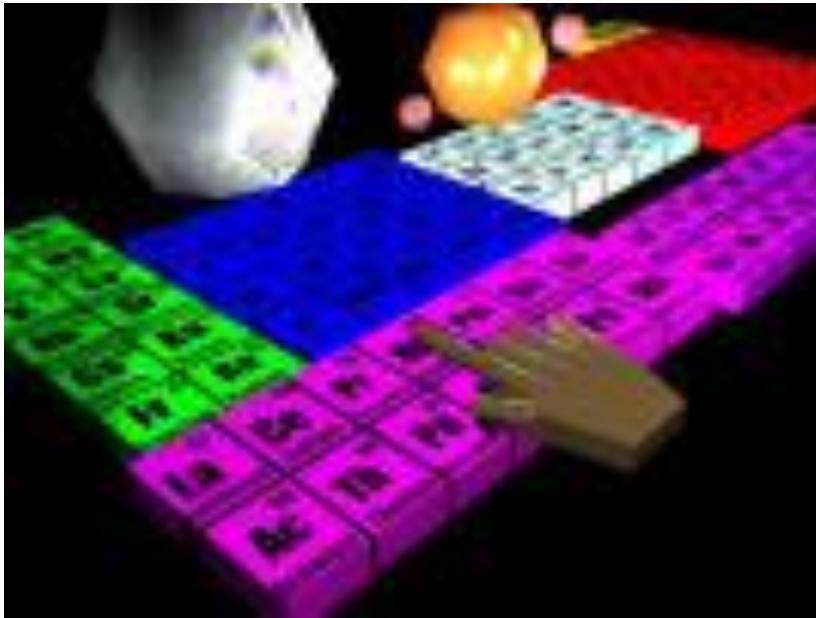


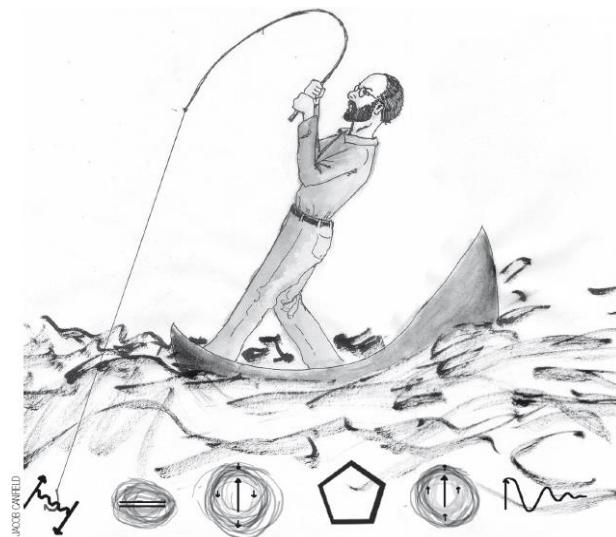
# Curso de F-149 – 1S 2017

## Desenvolvimento de Novos Materiais (Materials Design)

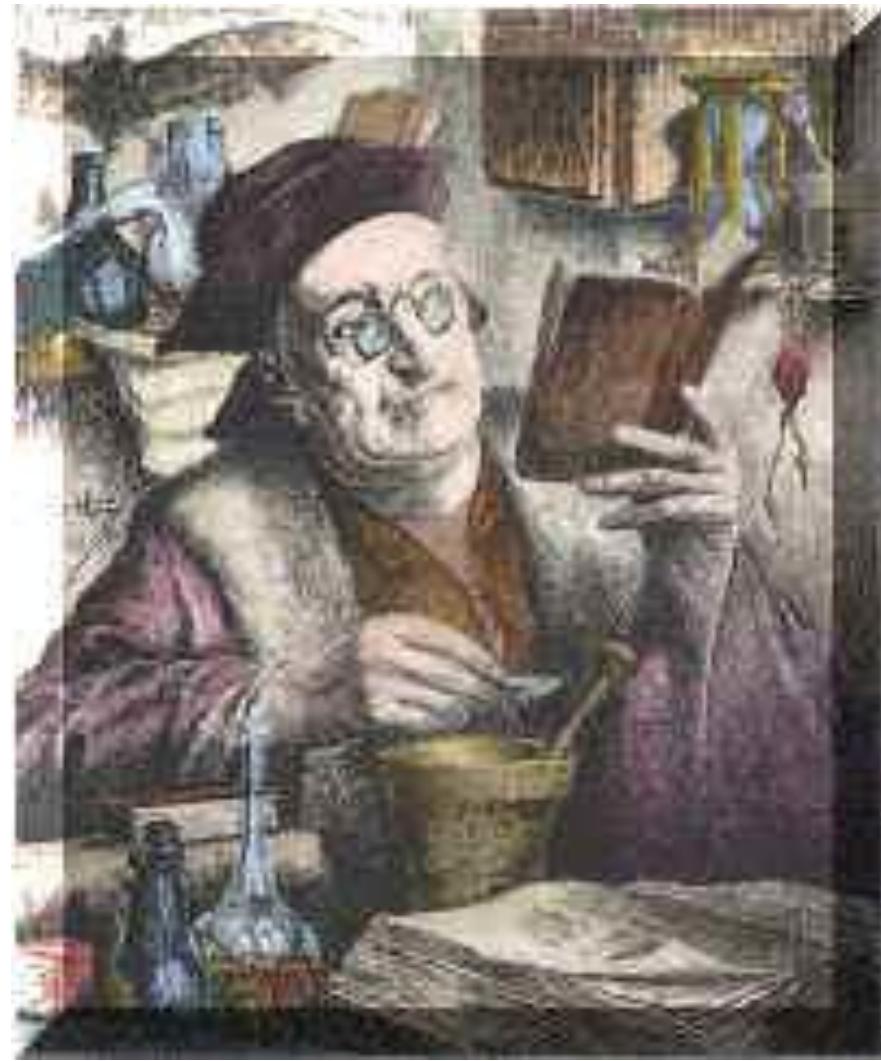


## Aula 9

# New Materials Design – Rota para novos materiais multiferróicos ou dispositivos magneto-eletrônicos



*Fishing the Fermi sea* – P. Canfield.

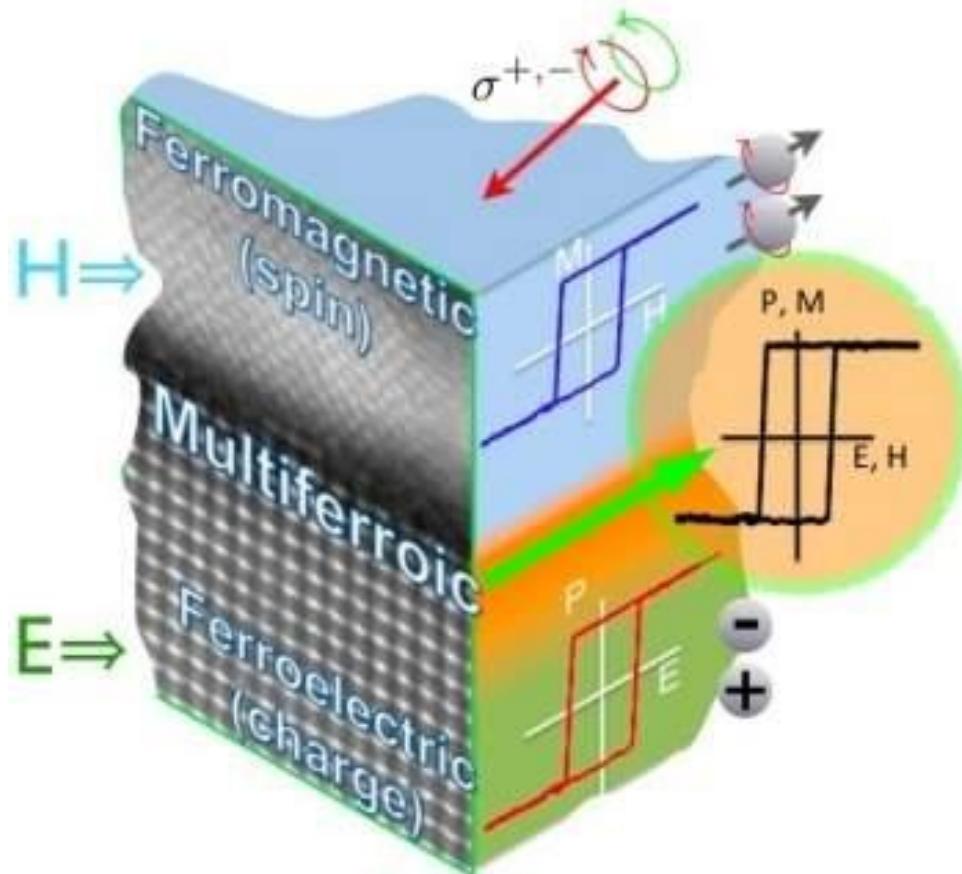


*O Alquimista*

# Propriedades – Compostos Magnetoelétricos

Compostos com potencialidade como dispositivos magneto-eletrônicos têm propriedades estruturais, elétricas e magnéticas altamente correlacionadas.

Normalmente possuem algum tipo de ordenamento magnético e transição ferroelétrica – Multiferróico.

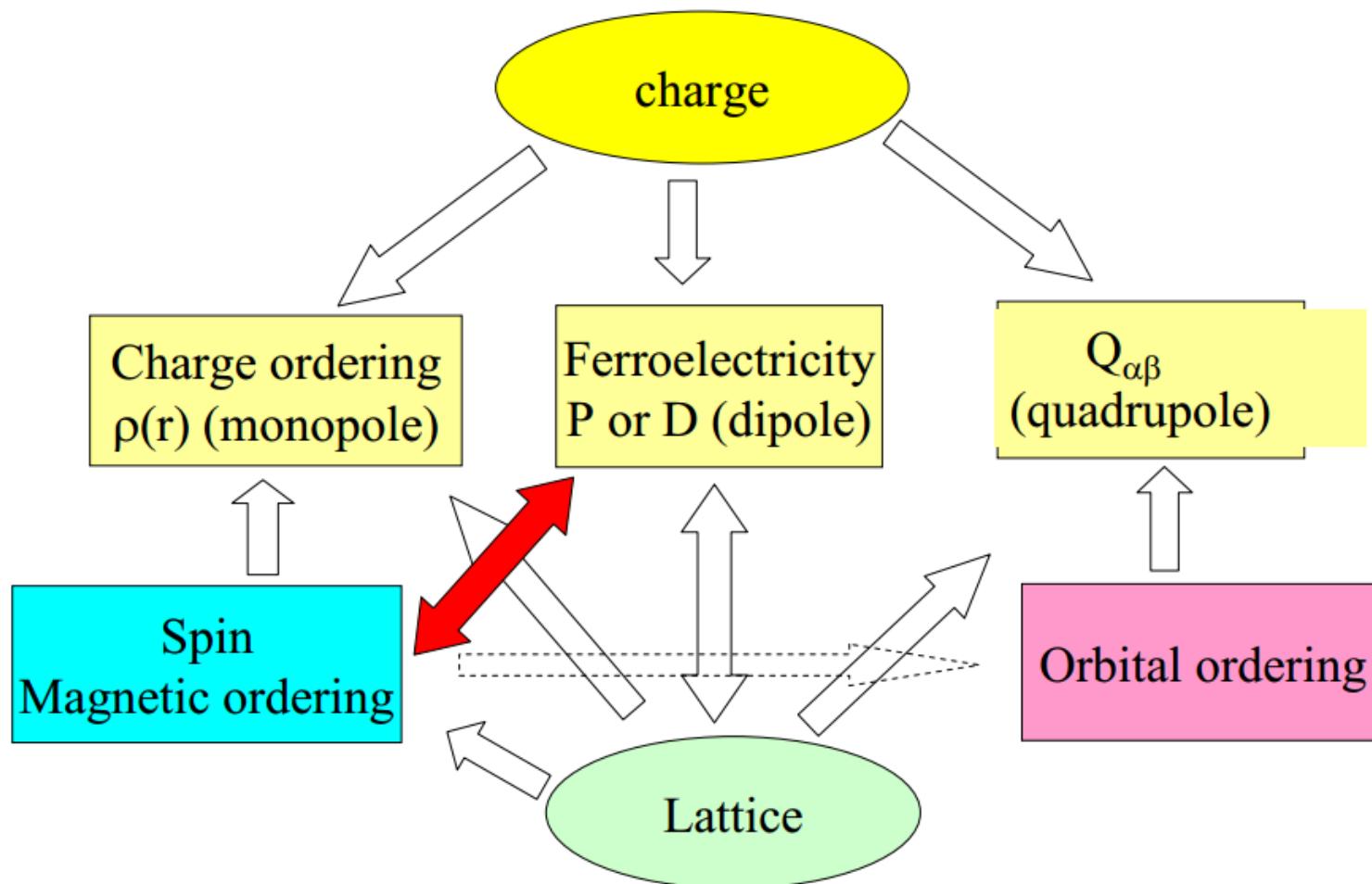


Medir propriedades magnéticas  
em função do campo elétrico?

Medir propriedades elétricas  
(resistividade, constante dielétrica)  
em função do campo magnético?

# Propriedades – Compostos Magnetoelétricos

## Degrees of freedom



# Classificação dos Multiferróicos

---

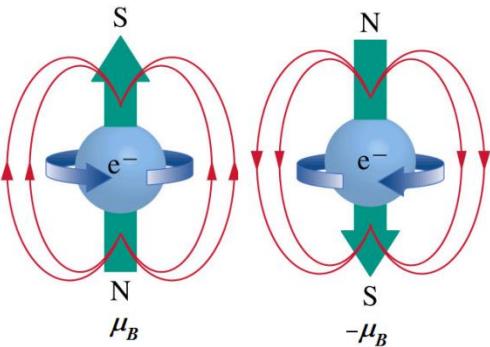
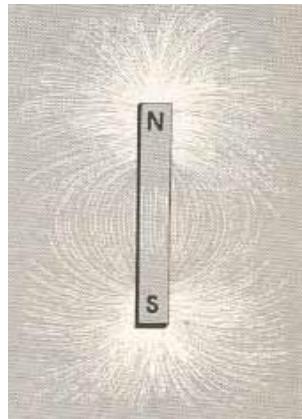
**Multiferróicos tipo I:** as fontes de ferroeletricidade e magnética são diferentes e o acoplamento é fraco.

**Multiferróicos tipo II:** a ferroeletricidade é causada pelo magnetismo, o acoplamento é bastante forte e neste grupo concentra-se o maior esforço em pesquisa.

# Propriedades – Compostos Magnetoeletrônicos

material	$T_{FE}$ (K)	$T_M$ (K)	$P(\mu\text{C cm}^{-2})$
$\text{BiFeO}_3$	1103	643	6.1
$\text{YMnO}_3$	914	76	5.5
$\text{HoMnO}_3$	875	72	5.6
$\text{TbMnO}_3$	28	41	0.06
$\text{TbMn}_2\text{O}_5$	38	43	0.04
$\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$	6.3	9.1	0.01

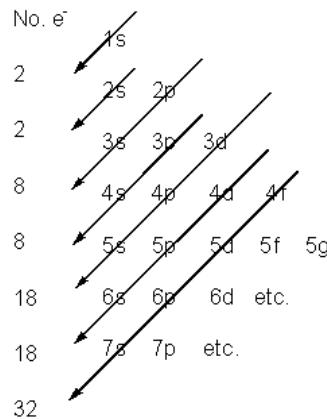
# Origem do magnetismo e da ferroeletricidade



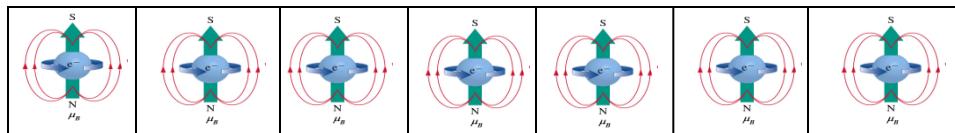
3) Materiais com elétrons desemparelhados na camada de valência podem ser magnéticos.!

Fe (Z=26), Ni(Z=27) e Co(Z=28) – possuem elétrons desemparelhados na camada 3d

Gd e Dy – possuem elétrons desemparelhados na camada 4f.



$Gd^{3+} - (4f^7)$



$S = 7/2$

# Magnetismo

## Classificação do Materiais Magnéticos

- Origem dos momentos magnéticos
- Tipo de interação entre os momentos

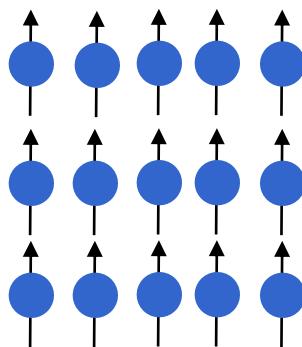
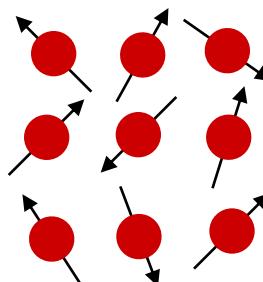
Crédito: M. Knobel (Unicamp)

### ■ Magnetismo Fraco

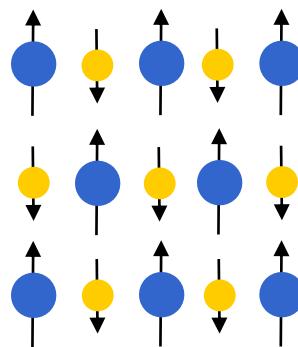
- Diamagnetos
- Paramagnetos

### ■ Magnetismo Forte

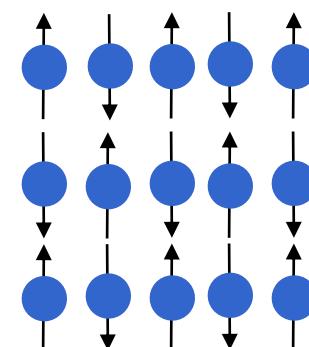
- Materiais Ordenados:



Ferromagnetos

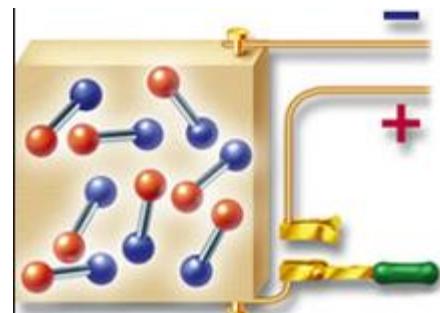


Ferrimagnetos

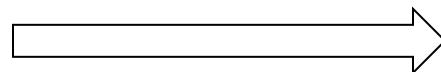


Antiferromagnetos

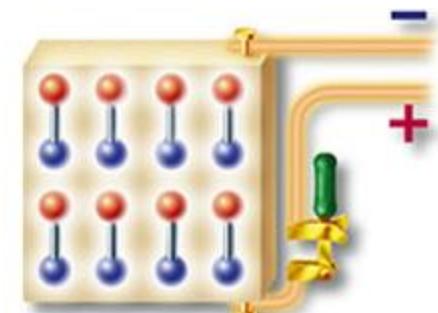
# Origem do magnetismo e da ferroeletricidade



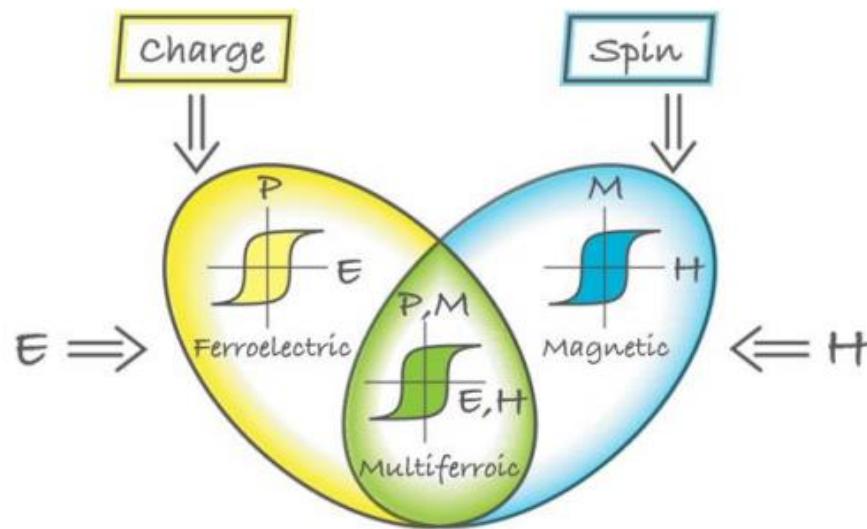
Na presença de campo elétrico



$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E}$$



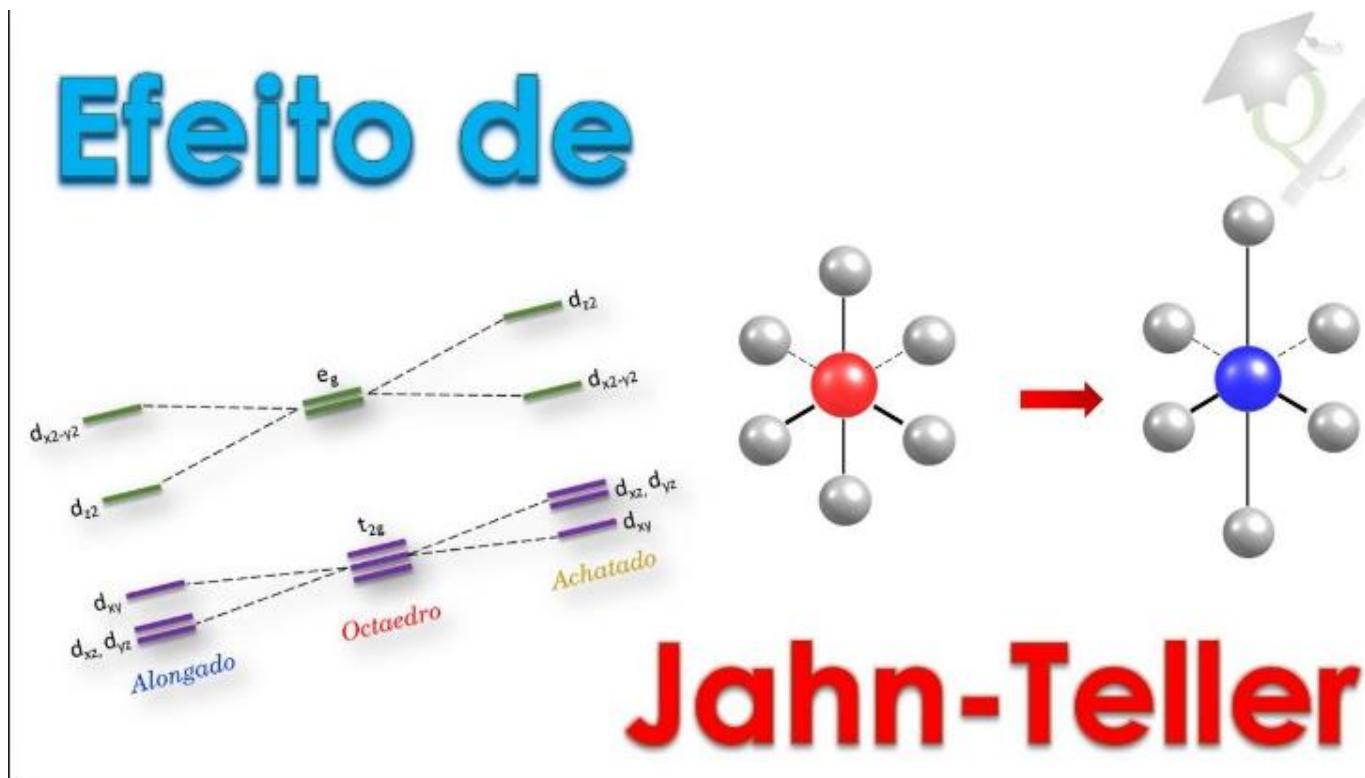
No material ferroelétrico a **polarização elétrica é espontânea** abaixo de uma certa temperatura e ocorre mesmo **na ausência de campo elétrico**.



# Origem do magnetismo e da ferroeletricidade

- Perovskitas ferroelétricos mais conhecidos:  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$  (PZT).

Ferroeletricidade → perovskitas ( $\text{ABO}_3$ ) contém íons de metais de transição com camadas **d vazias** Íons que formam ligações covalentes, o centro de cargas é deslocado originando ferroeletricidade **(normalmente associado com algum tipo de distorção da rede)**.

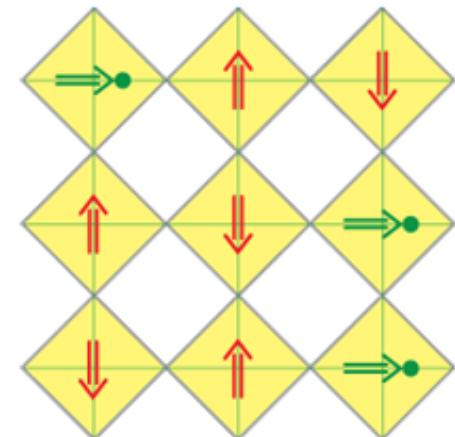


Com ocupação dos orbitais d, desde que haja degenerescência orbital

# Origem do magnetismo e da ferroeletricidade

- A presença de elétrons d reais em configurações  $d^n$  de metais de transição magnéticos acaba com o processo de ferroeletricidade.
- O assim chamado problema “ $d^0$  vs  $d^n$ ” foi um dos primeiros a ser estudado na recente sobrevida dos multiferróicos.
- Uma possível maneira de contornar este problema pode ser misturar perovskitas com íons  $d^0$  e  $d^n$ , infelizmente o acoplamento de subsistemas magnético e ferroelétrico em perovskitas misturados é muito fraco.

Perovskitas mistos com íons  $d^0$  ferroelétricamente ativos e íons magnéticos  $d^n$ , defasagens dos íons  $d^0$  do centro do octaedro  $O_6$  (placas amarelas) levam a polarização coexistindo com magnetização



# Origem do magnetismo e da ferroeletricidade

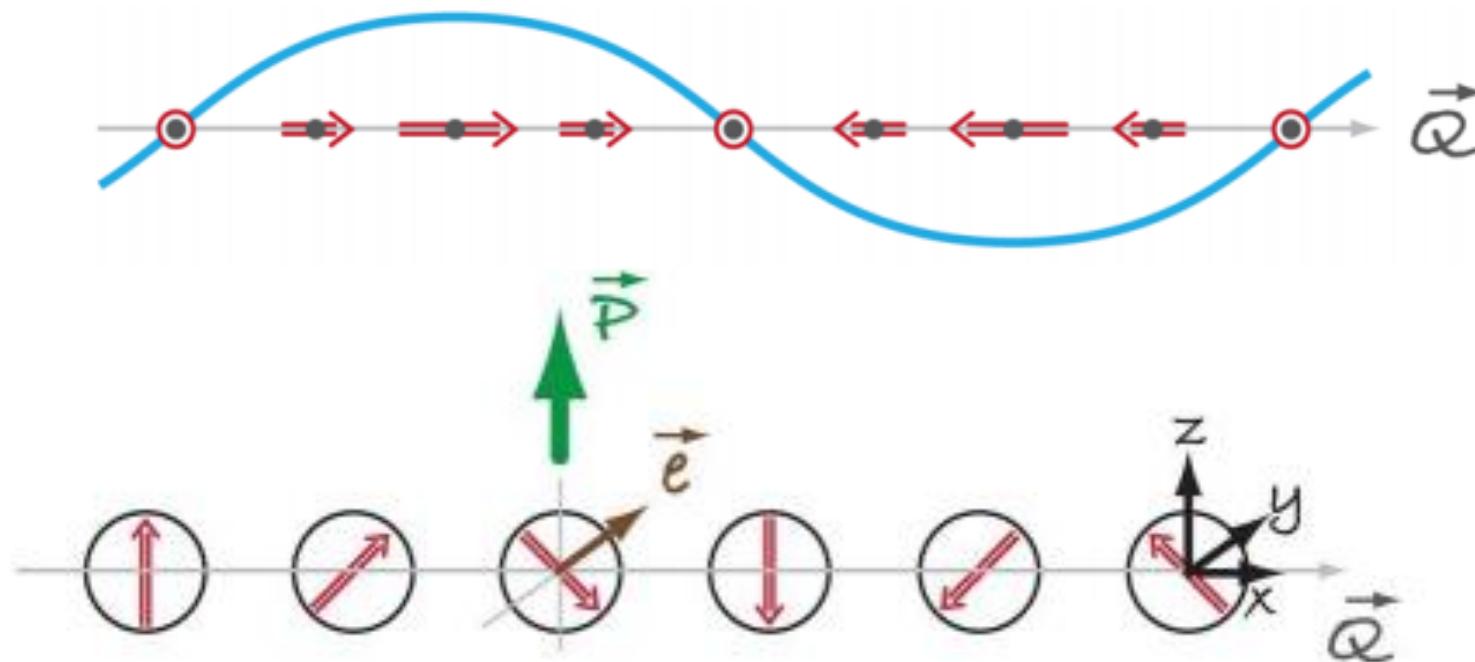
## Multiferróicos tipo II

- A maior expectativa gira em torno desta classe.
- Ferroeletricidade existe somente em um estado magneticamente ordenado e é causada por um tipo particular de magnetismo.
- Por exemplo, em  $TbMnO_3$  o ordenamento magnético aparece em  $T_{N1} = 41$  K, e numa temperatura mais baixa,  $T_{N2} = 28$  K, a estrutura magnética muda.
- É somente na fase de baixa temperatura que uma polarização elétrica não nula aparece.
- Em  $TbMn_2O_5$  a influência de um campo externo é ainda mais forte: a polarização troca de sinal com o campo, e um campo alternado entre +1.5 2 -1.5 Tesla leva a correspondentes oscilações na polarização.

# Origem do magnetismo e da ferroeletricidade

## Multiferróicos tipo II

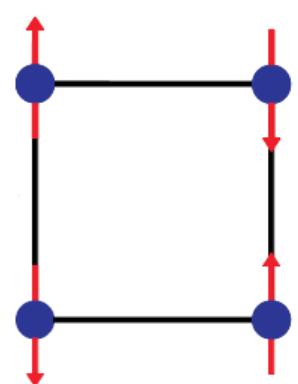
Ferroeletricidade aparece em conjunto com uma fase magnética com módulo variável, principalmente do tipo cicloide. (densidade de onda de spin - SDW)



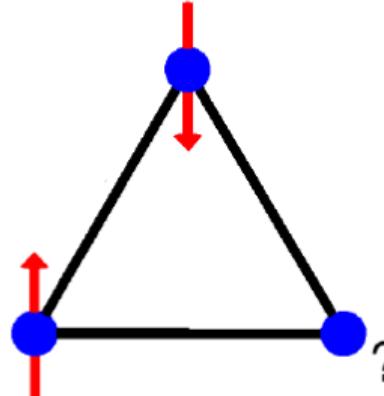
Através do acoplamento spin-órbita surge uma distribuição de carga diferente entre sítios com spin up ou down!

## Multiferróicos tipo II

**Fases Magnéticas SDW ou com estrutura espiral aparece em estruturas cristalinas que permitem frustração magnética.**



Square Lattice  
Unfrustrated



Triangular Lattice  
Frustrated

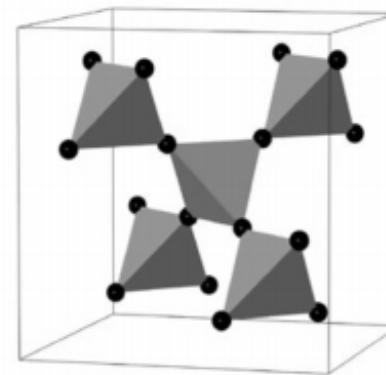
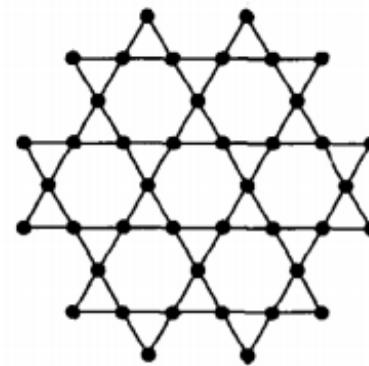
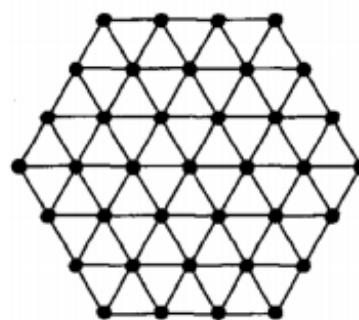


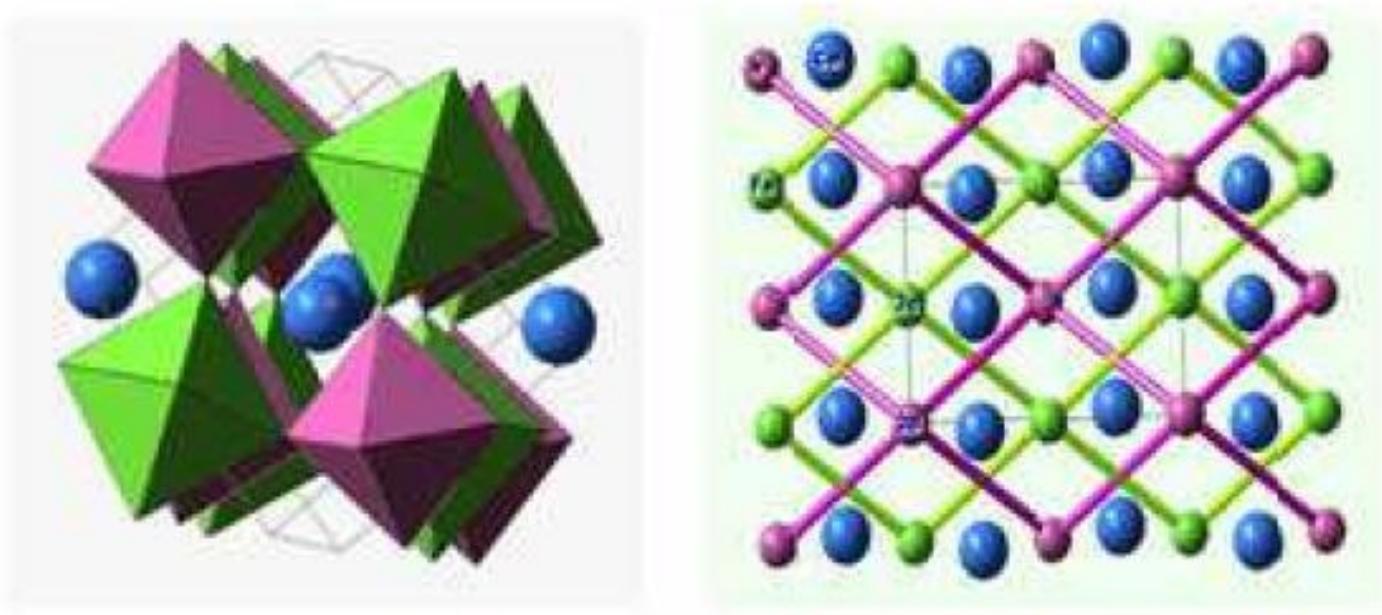
Figura 1.4: Da direita para a esquerda: rede triangular (2D), rede *kagome* (2D) e rede pirocloro (3D).

## Multiferróicos tipo II

- Ferroeletricidade aparece em estruturas magnéticas colineares- isto é, todos os momentos magnéticos alinhados ao longo de um eixo particular.
- A polarização pode aparecer nestes materiais como consequência de trocas pontuais porque o acoplamento magnético varia com as posições atômicas devido a diferentes valentes dos íons magnéticos.
- Exemplo:  $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$  que consiste de uma cadeia unidimensional alternada de íons  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$ . Em altas temperaturas as distâncias entre os íons da cadeia são as mesmas, a cadeia tem simetria de inversão e a polarização está ausente. Ordenamento magnético, entretanto, quebra a simetria de inversão: os spins formam uma estrutura magnética do tipo  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ . Devido a uma troca pontual a distorção de ligações ferro e antiferro ( $\uparrow\uparrow$  e  $\uparrow\downarrow$ ) é diferente e o material pode se tornar ferroelétrico.

## Origem das Perovikstas Duplas – $A_2B'B''O_6$

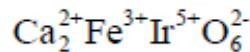
- Ferroeletricidade aparece em estruturas magnéticas colineares- isto é, todos os momentos magnéticos alinhados ao longo de um eixo particular, usando-se íons de metal de transição diferentes.
- Interação spin-órbita é importante, portanto busca-se o uso de íons 4d ou 5d.



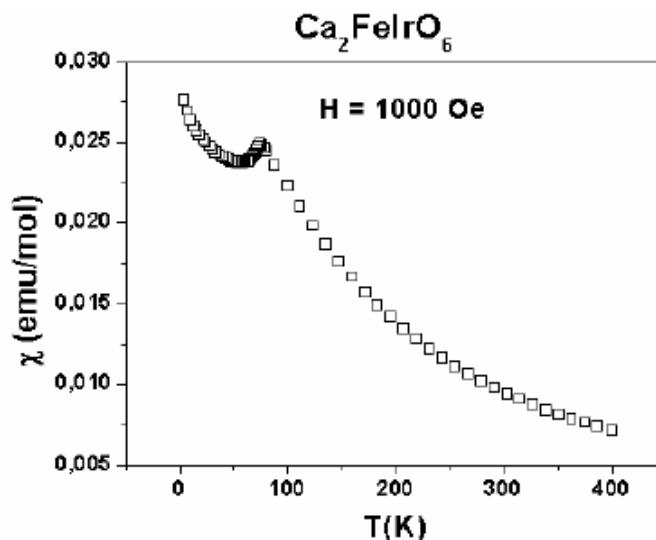
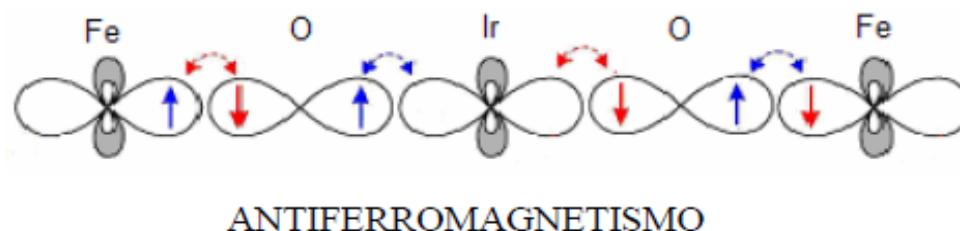
**Figura 1.3:** Desenhos esquemáticos da estrutura PDO. Os octaedros verdes e vermelhos representam os octaedros de oxigênio contendo os cátions  $B'$  e  $B''$  e as bolas azuis os cátions  $A$ .

# Origem das Perovikstas Duplas – $A_2\bar{B}'\bar{B}''O_6$

- Exemplo:  $Ca_2FeIrO_6$  (onde Ir é 5d).



O íon  $Ir^{5+}$  ( $5d^4$ ,  $J = 0$ ) [9] não possui momento magnético, e assim os íons de Ferro se acoplam antiferromagnéticamente, como vemos no esquema abaixo.



## Origem das Perovikstas Duplas – $A_2B'B''O_6$

- Exemplo:  $Ca_2FeIrO_6$  (onde Ir é 5d). Dopagem com  $La^{3+}$  no sítio do  $Ca^{+2}$ .

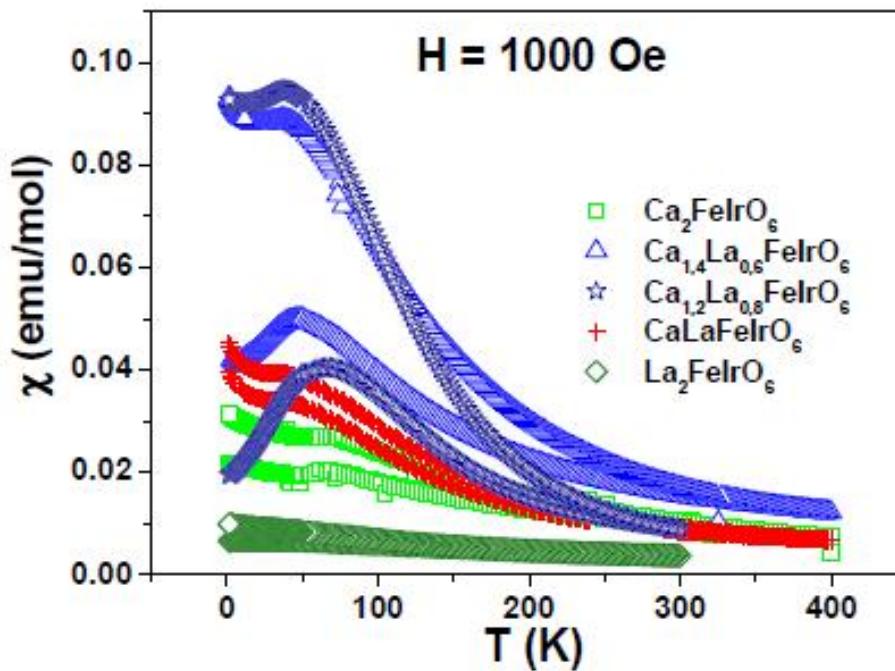


Figura 4.34: Medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura nos modos “zero field cooling – field cooling” para os compostos  $Ca_{2-x}La_xFeIrO_6$ .

# Origem das Perovikstas Duplas – $A_2B'B''O_6$

- Exemplo:  $Ca_2FeIrO_6$  (onde Ir é 5d). Dopagem com  $La^{3+}$  no sítio do  $Ca^{+2}$ .

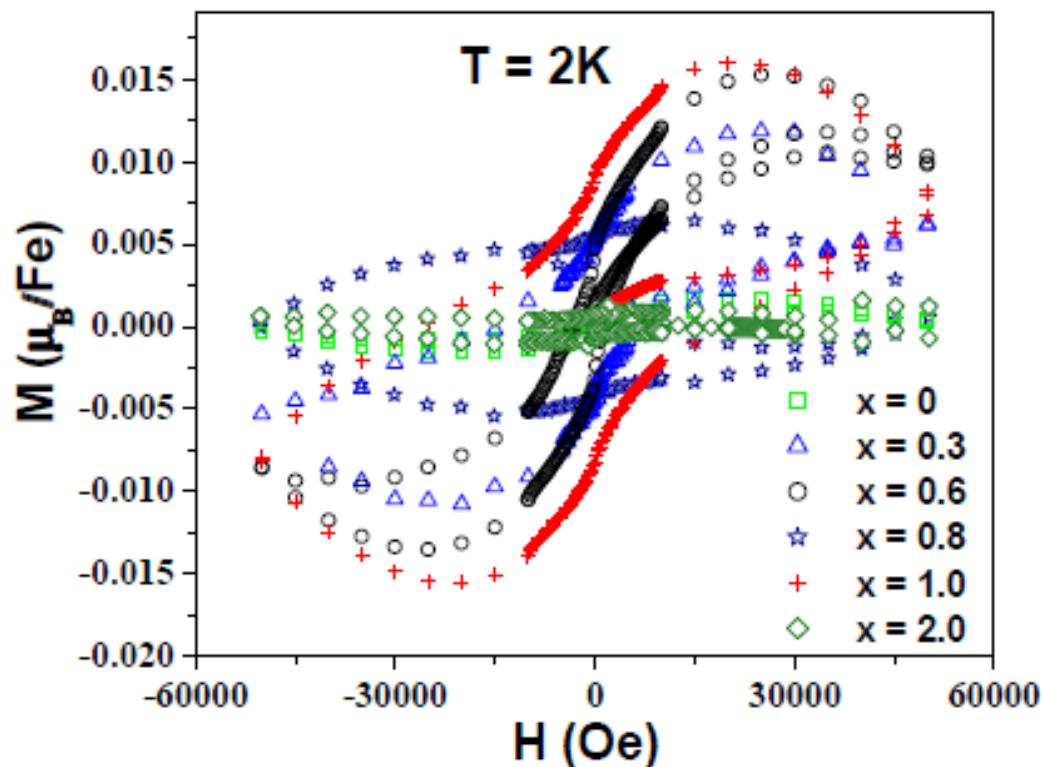
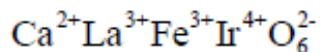


Figura 4.33: Contribuição ferromagnética nas curvas  $M \times H$  à 2 K para os compostos da série  $Ca_{2-x}La_xFeIrO_6$ .

## Origem das Perovikstas Duplas – $A_2B'B''O_6$

- Exemplo:  $Ca_2FeIrO_6$  (onde Ir é 5d). Dopagem com  $La^{3+}$  no sítio do  $Ca^{+2}$ .

No composto  $CaLaFeIrO_6$ , temos a mesma proporção de íons  $Ca^{2+}$  e  $La^{3+}$ , de modo que o Irídio apresenta valência +4 no centro da série.



O íon  $Ir^{4+}$  ( $5d^5$ ,  $J = 5/2$ ) possui um pequeno momento magnético [9], e desta forma vai ocorrer acoplamento antiferromagnético entre os íons de  $Fe^{3+}$  e  $Ir^{4+}$ , como ilustrado no esquema abaixo. Como o momento magnético do íon  $Fe^{3+}$  é maior do que o do  $Ir^{4+}$ , o momento resultante leva o composto a apresentar ordenamento ferrimagnético.

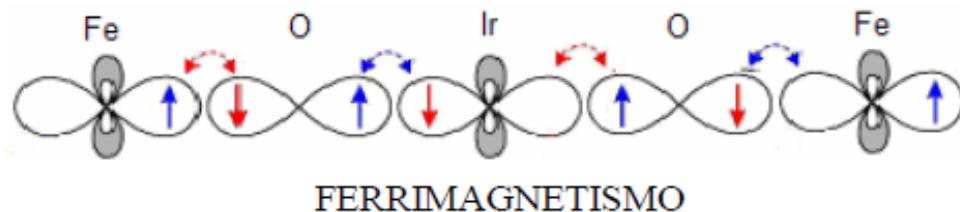


Figura 4.46: Diagrama esquemático da interação antiferromagnética entre os íons de  $Fe^{3+}$  e  $Ir^{4+}$  no composto  $CaLaFeIrO_6$ .

# Origem das Perovikstas Duplas – $A_2\bar{B}'\bar{B}''O_6$

- Exemplo:  $Ca_2FeIrO_6$  (onde Ir é 5d). Dopagem com  $La^{3+}$  no sítio do  $Ca^{2+}$ .
- Ferrimagnetismo foi encontrado mas não ferroeletricidade ou qualquer acoplamento magnético eletrônico.

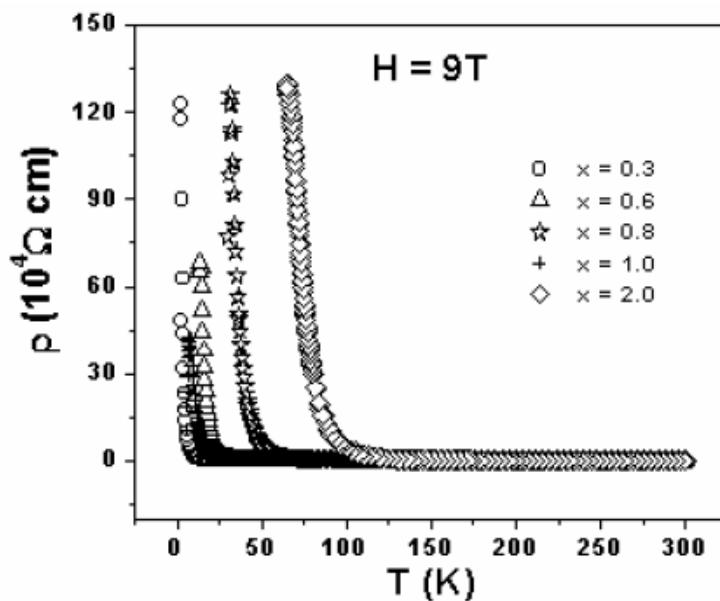


Figura 4.29: Resistividade elétrica em função da temperatura com um campo de 9T aplicado nos compostos  $x = 0.3, 0.8, 1$  e  $2$  da série  $Ca_{2-x}La_xFeIrO_6$ .

No gráfico a seguir temos a comparação entre as medidas efetuadas sem campo magnético e com o campo magnético aplicado de 9T nas amostras. Observa-se que nenhum dos compostos apresenta comportamento magneto-resistivo. Em amostras policristalinas em que

# New Materials Design – Resumo da rota para novos materiais multiferróicos ou dispositivos magneto-eletrônicos

---

- Materiais multiferróicos são na sua grande maioria óxidos e isolantes
- Necessitam de elementos com orbitais d para magnetismo e distorções na rede.
- Multiferróico tipo I – íon d<sup>0</sup> para ferroeletricidade e d<sup>n</sup> para magnetismo – acoplamento fraco.
- Multiferróico tipo II – um único íon d<sup>n</sup> magnético com possibilidade de estrutura não colinear de spin- frustração magnética – rede Kagome, pirocloros, perovskita simples distorcida.
- Multiferróico tipo II – dois íons d<sup>n</sup> possivelmente magnéticos diferentes + acoplamento spin órbita- perovskita duplas.