

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“Júlio de Mesquita Filho”

MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

Câmpus de Bauru

Fases Magnéticas em Compostos $\text{ErCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3\pm\delta}$

CRISTIANE APARECIDA DA SILVA

Bauru

2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

CRISTIANE APARECIDA DA SILVA

Fases Magnéticas em Compostos $\text{ErCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3\pm\delta}$

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do Título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais do Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, da Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho

Bauru

2009

Silva, Cristiane Aparecida.

Fases magnéticas em compostos $\text{ErCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3\pm\delta}$ /
Cristiane Aparecida da Silva, 2009.
111 f.

Orientador: Paulo Noronha Lisboa Filho

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2009

1. Materiais magnéticos. 2. Manganitas óxidas. 3.
Estrutura cristalográfica. 4. Propriedades magnéticas
I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de
Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE CRISTIANE APARECIDA DA SILVA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 24 dias do mês de agosto do ano de 2009, às 08:30 horas, no(a) Sala 05 da Pós-graduação/FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. JOSÉ VARALDA do(a) Departamento de Física / Universidade Federal do Paraná, Prof. Dr. JOSÉ HUMBERTO DIAS DA SILVA do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de CRISTIANE APARECIDA DA SILVA, intitulada "FASES MAGNÉTICAS EM COMPOSTOS $\text{ErCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ ". Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.



Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO



Prof. Dr. JOSÉ VARALDA



Prof. Dr. JOSÉ HUMBERTO DIAS DA SILVA

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Paulo Noronha, pela oportunidade de desenvolver este trabalho, por brigar comigo quando mereci e, principalmente, por acreditar que eu conseguiria chegar até aqui (mais do que eu mesma acreditei).

Agradeço ao Dr. Octavio Peña do *Sciences Chimiques de Rennes* (SCR) UMR 6226 da *Université de Rennes I*, na França, pelo auxílio em ensaios de difração de Raios X (DRX).

Ao Prof. Dr. Humberto pelo empréstimo da balança analítica.

Agradeço também ao Prof. Dr. Wilson A. Ortiz do DF/UFSCar pelo uso dos magnetômetros SQUID e PPMS utilizados nas medidas magnéticas.

À tia Toninha pelo café (forte) que me ajudou a ficar acordada.

Aos meus pais Aparecida e Antonio, ou simplesmente manhê e paiê, que sempre me deram a oportunidade de estudar e entenderam quando não pude voltar para casa com tanta frequência, e aos meus avós, vó Dita, vô Zé, vó Olívia e vô Vicente que sempre torceram por mim.

Aos meus amigos, que conheci na graduação, pelas horas de conversas, festas e estudos: Dalai, Kirvis, Maria, Tati, Adriano, Maycon, Neto, Neilo, Marcela, Serginho e Tamara. E também às minhas amigas “não-físicas” Casse, Milene, Mirian e Kerol que entenderam quando demorei meses para visitá-las ou para mandar notícias.

Ao meu namorado Humberto que prometeu me ajudar, mesmo que fosse não atrapalhando.

Aos amigos do laboratório Rafa e Cássio (que me ajudou com o Rietveld).

Resumo

As manganitas óxidas apresentam um complexo diagrama de fases magnéticas e muitos dos seus mecanismos fundamentais de interação magnética ainda precisam ser explorados.

A nível cristalográfico, as manganitas óxidas de terras-raras têm suas propriedades magnéticas fortemente afetadas pela variação do íon de terra-rara na estrutura cristalina do composto, pela natureza do elemento de transição presente na composição e pela possibilidade deste metal sofrer flutuações de valência. Além disso, a natural ocorrência de vacâncias de oxigênio também presentes nesses materiais cerâmicos são responsáveis por respostas magnéticas distintas.

Este trabalho teve como objetivo a síntese, a caracterização estrutural e a caracterização magnética de dois conjuntos de amostras policristalinas da família $\text{ErCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3\pm\delta}$ preparados pelo Método dos Precursores Poliméricos. O primeiro conjunto apresenta diferentes valores das composições relativas de manganês e cobalto e um segundo conjunto apresenta variações na estequiometria de oxigênio, além dos compostos base ErMnO_3 e ErCoO_3 .

Para a caracterização cristalográfica, as amostras foram estudadas por difração de Raios X e analisadas através do método de refinamento Rietveld, e a caracterização magnética foi feita por medidas de magnetização em função da temperatura e em função do campo magnético aplicado.

Da análise estrutural, tem-se que as amostras produzidas possuíam frações muito pequenas de fases secundárias, sendo que as fases foram quantificadas através do método de Rietveld. As medidas magnéticas mostraram a extensa coexistência de diferentes respostas magnéticas para as amostras com composição relativa Co/Mn.

Palavras-chave: Materiais magnéticos; Manganitas óxidas; Estrutura cristalográfica; Propriedades magnéticas.

Abstract

Manganese based oxides present a very complex magnetic phase diagram and still have many of their basic physical properties and magnetic interaction to be better explored.

At crystallographic level, rare-earth oxide manganites have their magnetic properties strongly effected by tchanges in the rare-earth ion present in the structure, the nature of the transition element in the structure and also by the possibility of electronic valence fluctuations. Furthermore, the occurrence of oxygen vacancies are also responsible for a sort of different magnetic responses.

In this work it was studied the synthesis procedure, structural and magnetic characterization of polycrystalline samples of the $\text{ErCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ family prepared by a polymeric precursors method. A first group fo samples presents different manganese and cobalt contents ratio and a second group of the analized samples presents variations in the oxygen stoichiometric.

The structural and crystallographic characterization were performed by X ray powder diffraction and further analyzed by the Rietveld refinement method, and the magnetic characteristics were studied by measurements of magnetization as a function of temperature at different values of applied magnetic field.

From structural analysis, the produced sample have a small piece of secondary phase, that were quantify using the Rietveld method. The magnetic measures showed a larger coexistence of differents magnetics interactions to sample with relative composition Co/Mn.

Keywords: Magnetic materials; Manganites; Perovskite-type materials.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Curva característica de um material diamagnético | 21 |
| Figura 2 – Curva teórica de um material paramagnético | 22 |
| Figura 3 – Curva característica de susceptibilidade de um material ferromagnético . | 27 |
| Figura 4 – Curva característica da susceptibilidade de um material antiferromagnético | 28 |
| Figura 5 – Valores de θ relacionados ao comportamento para, ferro e antiferromagnético (MORRISH, 2001)..... | 29 |
| Figura 6 – Representação esquemática dos momentos magnéticos em ferritas (KITTEL, 1996) | 30 |
| Figura 7 – Curva característica de susceptibilidade de um ferrimagneto..... | 31 |
| Figura 8 – Curva de M vs T de um material com duas sub-redes (BUSCHOW; BOER, 2003)..... | 32 |
| Figura 9 – Ciclo de histerese teórico | 32 |
| Figura 10 – Diagrama de fases magnéticas da substituição de La^{+3} por Ca^{+2} (SALAMON <i>et al.</i> , 2001)..... | 35 |
| Figura 11 – Representação da interação entre as sub-redes Mn/Er..... | 37 |
| Figura 12 – Modelo de estrutura perovskita..... | 39 |
| Figura 13 – Competição entre sub-redes magnética do Er e Co/Mn..... | 40 |
| Figura 14 – Cuvas de susceptibilidade em função da temperatura para compostos $\text{Er}_x\text{Y}_{1-x}\text{Co}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{O}_3$ com diferentes composições (ANTUNES <i>et al.</i> , 2008b) | 41 |
| Figura 15 – Cuvas FC do composto $\text{Er}_x\text{Y}_{1-x}\text{Co}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{O}_3$ com diferentes concentrações de érbio (ANTUNES <i>et al.</i> , 2008b) | 42 |
| Figura 16 – Diagrama da química envolvida no Método dos Precursores Poliméricos | 45 |
| Figura 17 – Diagrama esquemático das etapas de síntese das amostras..... | 46 |
| Figura 18 – Diagrama ternário da relação AC/EG (TAI; LESSING, 1992)..... | 47 |

| | |
|---|----|
| Figura 19 – Diagrama pseudo-binário da composição AC/EG (TAI; LESSING, 1992) | 48 |
| Figura 20 – Reflexão da Lei de Bragg..... | 50 |
| Figura 21 – Estrutura ortorrômbica..... | 52 |
| Figura 22 – Fator de espalhamento atômico do elemento Estrôncio | 57 |
| Figura 23 – Curvas representativas ZFC e FC | 64 |
| Figura 24 – Difratoograma do composto ErMnO_3 | 69 |
| Figura 25 – Difratoograma experimental da amostra Co40..... | 70 |
| Figura 26 – Difratoograma do composto $\text{Ho}_2\text{CoMnO}_6$ | 71 |
| Figura 27 – Gráfico de difração de Raios X da amostra Co40 | 72 |
| Figura 28 – Gráfico de difração de Raios X da amostra Co50 | 73 |
| Figura 29 – Gráfico de difração de Raios X da amostra Co60 | 74 |
| Figura 30 – Gráfico de difração de Raios X de todas as amostras de composição relativa, tratadas em O_2 | 75 |
| Figura 31 – Gráfico da variação do parâmetro de rede com a concentração de Co..... | 76 |
| Figura 32 – Refinamento Rietveld para a amostra Co40..... | 79 |
| Figura 33 – Refinamento Rietveld para a amostra Co50..... | 80 |
| Figura 34 – Refinamento Rietveld para a amostra Co60..... | 81 |
| Figura 35 – Comparação entre os parâmetros de rede obtidos por diferentes métodos | 82 |
| Figura 36 – Difratoograma da amostra ErMnO_3 (1100 °C/12 h) com picos identificados | 83 |
| Figura 37 – Comparação entre o difratograma experimental e o do banco de dados. | 84 |
| Figura 38 – Refinamento Rietveld feito para a amostra EMO..... | 85 |
| Figura 39 – Difratoograma da amostra ECO tratada em ar e oxigênio..... | 86 |
| Figura 40 – Análise feita pelo método de Rietveld para a amostra ECO tratada em ar | 87 |
| Figura 41 – Análise feita pelo método de Rietveld para a amostra ECO tratada em O_2 | 88 |

| | |
|--|-----|
| Figura 42 – Curvas M x T das amostras EMO e ECO em campos de 10 Oe, 100 Oe e 1 kOe..... | 90 |
| Figura 43 – Gráficos para determinação de θ das amostras EMO (a) e ECO (b)..... | 91 |
| Figura 44 – Curvas da amostra Co40 tratada em ar (a) e oxigênio (b) com campo aplicado de 10 Oe..... | 93 |
| Figura 45 – Curva M x T da amostra Co40 tratada em ar (a) e oxigênio (b) para campo de 100 Oe..... | 94 |
| Figura 46 – Gráficos para a determinação dos valores de θ da amostra Co40 | 95 |
| Figura 47 – Curva M x T da amostra Co40 tratada em ar (a) e oxigênio (b) com campo de 1 kOe..... | 96 |
| Figura 48 – Curva de comparação das amostras Co50 (a) e Co60 (b) para campo de 10 Oe..... | 97 |
| Figura 49 – Curvas M x T comparando a concentração de Cobalto com campo de 100 Oe..... | 98 |
| Figura 50 – Curvas M x T comparando a concentração de Cobalto com campo de 1 kOe..... | 99 |
| Figura 51 – Curva M x H da amostra Co40 a T = 5 K..... | 102 |
| Figura 52 – Curva M x H da amostra Co50 a T = 5 K..... | 102 |
| Figura 53 – Curva M x H da amostra Co60 a T = 5 K..... | 103 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 1 - Massas dos reagentes de partida para a síntese do citrato metálico..... | 66 |
| Tabela 2 – Primeira série de tratamentos térmicos dos compostos base | 67 |
| Tabela 3 – Tratamentos térmicos das amostras após a queima do gel | 68 |
| Tabela 4 – Resultados obtidos pelo cálculo teóricos das amostras $\text{ErCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ tratadas em O_2 | 75 |
| Tabela 5 – Valores dos parâmetros de rede retirados de ANTUNES <i>et al.</i> , 2008c e de PEÑA, <i>et al.</i> , 2006 | 77 |
| Tabela 6 – Resultados obtidos através do programa CRYSFIRE para as amostras $\text{ErCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ tratadas em O_2 | 78 |
| Tabela 7 – Resultados obtidos neste trabalho utilizando o método de Rietveld para as amostras $\text{ErCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ tratadas em O_2 | 81 |
| Tabela 8 – Valores da temperatura em que ocorre inversão de spin nas amostras Co40 a diferentes campos | 96 |
| Tabela 9 – Valores da temperatura de inversão (T_{inv}) comparando as quantidades de Cobalto | 100 |
| Tabela 10 – Valores de θ obtidos da curva do inverso da susceptibilidade para as amostras tratadas em oxigênio | 100 |
| Tabela 11 – Valores de H_c e M_r obtidos a partir do ciclo de histerese..... | 104 |

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

| | |
|---------------|--------------------------------------|
| $\vec{\mu}_l$ | momento magnético orbital eletrônico |
| $ e $ | módulo da carga elétrica elementar |
| m_e | massa do elétron |
| \hbar | constante de Plank |
| \vec{l} | momento angular eletrônico |
| μ_B | magnéton de Bohr |
| $\vec{\mu}_s$ | momento magnético de spin eletrônico |
| g | fator de desdobramento |
| \vec{s} | momento de spin eletrônico |
| \vec{L} | momento angular atômico |
| \vec{S} | momento de spin atômico |
| \vec{J} | momento total atômico |
| \vec{M} | magnetização |
| \vec{m} | momento magnético |
| V | volume |
| χ | susceptibilidade magnética |
| H | campo magnético |
| C | constante de Currie |
| T | temperatura |
| μ_0 | permeabilidade magnética no vácuo |
| k | constante de Boltzman |
| Fe | elemento químico ferro |
| Co | elemento químico Cobalto |
| Ni | elemento químico Níquel |
| Gd | elemento químico Gadolínio |
| Dy | elemento químico Disprósio |

| | |
|-----------------------------|--|
| Mn | elemento químico Manganês |
| O | elemento químico Oxigênio |
| La | elemento químico Lantânio |
| Mn | elemento químico Manganês |
| Ca | elemento químico Cálcio |
| Y | elemento químico Ítrio |
| Sc | elemento químico Escândio |
| Lu | elemento químico Lutécio |
| Ba | elemento químico Bário |
| Sr | elemento químico Estrôncio |
| Er | elemento químico Érbio |
| N | elemento químico Nitrogênio |
| Ho | elemento químico Hólmio |
| H_M | campo molecular |
| N | número de átomos |
| M_s | magnetização de saturação |
| N | número de momentos magnéticos |
| J | níveis de energia |
| \mathcal{H}_{troca} | Hamiltoniano de troca |
| J_{ij} | integral de troca |
| Z | número de átomos |
| $\langle \vec{S} \rangle$ | valor médio de spin |
| $\langle \vec{\mu} \rangle$ | valor medido de momento magnético |
| $\langle \vec{J} \rangle$ | valor médio do momento total |
| λ | constante de campo molecular |
| θ | temperatura de Curie - Weiss |
| T_C | temperatura de Curie |
| \vec{H}_A | campo magnético aplicado agindo sobre a sub-rede A |
| N_{AA} | constante de campo molecular intra sub-rede |

| | |
|-------------|---|
| \vec{M}_A | magnetização da sub-rede magnética do sítio A |
| N_{AB} | constante de campo molecular inter sub-rede |
| \vec{M}_B | magnetização da sub-rede magnética do sítio B |
| \vec{H}_B | campo magnético total agindo sobre a sub-rede B |
| N_{BB} | constante de campo molecular intra sub-rede |
| T_N | temperatura de Néel |
| N_A | número de momentos da sub-rede A |
| g_A | fator de Landé para a sub-rede A |
| J_A | níveis de energia ocupados pelos momentos da sub-rede A |
| N_B | número de momentos da sub-rede B |
| g_B | fator de Landé para a sub-rede B |
| J_B | níveis de energia ocupados pelos momentos da sub-rede B |
| T_F | Temperatura de Curie Ferrimagnética |
| $M_A(0)$ | magnetização da sub-rede A a zero Kelvin |
| $M_A(T)$ | magnetização da sub-rede A a uma temperatura qualquer |
| $M_B(0)$ | magnetização da sub-rede B a zero Kelvin |
| $M_B(T)$ | magnetização da sub-rede B a uma temperatura qualquer |
| t | fator de tolerância |
| r_a | raio iônico do elemento do sítio A |
| r_b | raio iônico do elemento do sítio B |
| r_0 | raio iônico do Oxigênio |
| $\rho(0)$ | resistividade elétrica a campo nulo |
| CMR | magneto resistência colossal |
| CAF | canted antiferromagnetic |
| CO | ordenamento de carga |
| FI | ferromagnético-isolante |
| FM | ferromagnético-metálico |
| AFI | antiferromagnético-isolante |
| RE | elemento de terra-rara |

| | |
|-----------|--|
| Me | elemento de transição |
| MPP | método dos precursores poliméricos |
| AC | ácido cítrico |
| EG | etilenoglicol |
| ZFC | zero field cooling |
| FC | field cooling |
| PPMS | Physical property measurements system |
| PDF | Powder Diffraction File |
| GSAS | General Structure Analysis System |
| ICDD | International Center of Diffraction Data |
| DOS | Sistema Operacional em Disco |
| CIF | Cystallographic Information File |
| DRX | difração de Raios X |
| EMO | composto base ErMnO_3 |
| ECO | composto base ErCoO_3 |
| Co40 | amostra de composição $\text{ErCo}_{0,40}\text{Mn}_{0,60}\text{O}_3$ |
| Co50 | amostra de composição $\text{ErCo}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{O}_3$ |
| Co60 | amostra de composição $\text{ErCo}_{0,60}\text{Mn}_{0,40}\text{O}_3$ |
| d | distância entre os planos interatômicos de uma estrutura cristalina |
| θ | ângulo de incidência dos Raios X |
| n | número inteiro |
| λ | comprimento de onda dos Raios X |
| h | primeiro índice de Miller |
| k | segundo índice de Miller |
| l | terceiro índice de Miller |
| χ^2 | parâmetro de convergência do método de Rietveld |
| Rwp | parâmetro de convergência do método de Rietveld |
| W_i | fator de peso para os pontos medidos |
| y_i | intensidade observada |

| | |
|--------------|---|
| y_{ci} | intensidade calculada |
| Φ_{rsi} | correção de rugosidade superficial |
| S | fator de escala |
| J_h | multiplicidade de reflexão |
| Lp_h | fator de Lorentz e de polarização |
| F_h | fator de estrutura |
| G_{hi} | função de perfil |
| a_{hi} | função de assimetria |
| P_h | fator de correção para a orientação preferencial |
| y_{bi} | intensidade da radiação de fundo |
| x_{jr} | coordenada fracionária do átomo |
| y_{jr} | coordenada fracionária do átomo |
| z_{jr} | coordenada fracionária do átomo |
| f_j | fator de espalhamento atômico |
| B_j | deslocamento atômico |
| f_{jo} | fator de espalhamento para o átomo em repouso |
| i | número imaginário |
| $L(X)$ | função Lorentziana |
| $G(X)$ | função Gaussiana |
| η | parâmetro de forma de perfil |
| σp_j | desvio padrão dos parâmetros |
| Δp_j | variação dos parâmetros |
| N | número de pontos utilizados no refinamento Rietveld |
| P | número de parâmetros refinados |
| T_{inv} | temperatura de inversão |
| H_c | campo coercivo ou coercividade |
| M_r | magnetização remanente ou remanência |
| M_{sat} | magnetização de saturação |

SUMÁRIO

| | | |
|-------|--|-----|
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 16 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E INTRODUÇÃO TEÓRICA..... | 18 |
| 2.1 | Origem dos Momentos Magnéticos..... | 18 |
| 2.2 | Estados Magnéticos Ordenados..... | 22 |
| 2.3 | Propriedades de Manganitas Óxidas..... | 33 |
| 2.3.1 | O Sistema $\text{ErCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ | 36 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS..... | 43 |
| 3.1 | Método dos Precursores Poliméricos..... | 43 |
| 3.2 | Difração de Raios X..... | 48 |
| 3.3 | Método de Rietveld..... | 53 |
| 3.4 | Medidas Magnéticas..... | 63 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 65 |
| 4.1 | Síntese das Amostras..... | 65 |
| 4.2 | Caracterização Estrutural..... | 68 |
| 4.3 | Caracterização Magnética..... | 88 |
| 4.3.1 | Magnetismo dos Compostos Base..... | 89 |
| 4.3.2 | Efeito da Variação na Estequiometria de O_2 | 92 |
| 4.3.3 | Efeito das Substituições no Sítio do Manganês..... | 97 |
| 5 | CONCLUSÕES..... | 105 |
| | REFERÊNCIAS..... | 107 |

1 INTRODUÇÃO

Os materiais óxidos magnéticos apresentam um amplo espectro de propriedades físicas, tais como supercondutividade, magnetoresistência colossal, ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferroeletricidade, dentre outros. Por essa razão, esses materiais possuem alto potencial de utilização em dispositivos eletroeletrônicos. Atualmente alguns dispositivos, tais como, junções supercondutoras e junções magnéticas de efeito túnel, têm sido construídos tendo como base materiais de óxidos supercondutores e magnéticos (OGALE, 2005).

A aplicação desses materiais em dispositivos depende fortemente tanto do entendimento dos mecanismos físicos fundamentais a nível quântico, quanto do conhecimento e controle preciso de sua estrutura. É corrente na literatura que o entendimento e controle das condições de preparação e processamentos desses materiais, da ocorrência de defeitos e tensões, dentre outros, provocam alterações significativas nas propriedades eletrônicas e magnéticas e, conseqüentemente, nas suas aplicações (RAVEAU, 2005).

Este trabalho teve como objetivo principal a síntese e caracterização estrutural e magnética de amostras policristalinas de manganitas de terra-rara, visto que esse é um material muito complexo e ainda pouco estudado. Embora existam dados na literatura a respeito dessas manganitas, tratam-se de materiais sintetizados através do método de reação em estado sólido, o que motivou o estudo utilizando métodos químicos para a obtenção das amostras, bem como verificar se haveria alguma mudança nas propriedades estruturais e magnéticas com relação ao método tradicional de preparação.

No capítulo 2 são descritos os diversos tipos de comportamento magnético dos materiais (diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo) e tecidas algumas considerações com

respeito às teorias sobre a resposta magnética de cada uma dessas propriedades, bem como suas relações com a temperatura e com o campo magnético. No capítulo também são apresentadas curvas características desses materiais, como as curvas de susceptibilidade magnética em função da temperatura e de magnetização em função do campo magnético aplicado, e ainda quais tipos de informação podem ser obtidas a partir delas.

O capítulo 3 trata do método de síntese e dos métodos de caracterização cristalográfica e magnética das amostras. A síntese foi feita utilizando o método dos precursores poliméricos, no qual, a partir de uma solução de íons metálicos, é obtido um polímero que formará a rede cristalográfica do material. Na caracterização estrutural foi utilizada a difração de Raios X e o método de refinamento Rietveld, e para a caracterização magnética foram feitas medidas de magnetização em função da temperatura e do campo aplicado.

No capítulo 4 é descrita toda a síntese do material, a estequiometria dos reagentes e outras ocorrências nesse estágio do trabalho, além de serem apresentados os resultados obtidos da difração de Raios X e de refinamento Rietveld que permitiram a identificação da estrutura formada pelo material e também da quantificação das fases presentes e, por fim, das medidas magnéticas realizadas, as quais mostraram que o sistema magnético estudado neste trabalho é bastante complexo, em especial devido a grande competição de diferentes respostas magnéticas.

O capítulo 5 trata das conclusões obtidas a partir dessa dissertação, bem como das perspectivas de trabalhos futuros, visto que ainda há muito a ser estudado sobre os compostos de manganitas de terra-rara.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E INTRODUÇÃO TEÓRICA

Um passo importante para o desenvolvimento deste trabalho é entender a origem dos momentos magnéticos, bem como as interações entre eles. Este capítulo contém a descrição das teorias envolvidas na explicação dos diferentes comportamentos magnéticos dos materiais.

2.1 Origem dos Momentos Magnéticos

A resposta magnética de muitos sólidos é determinada pela orientação de dipolos permanentes.

O momento magnético de um átomo livre tem três origens principais: o spin do elétron, seu momento angular orbital e a mudança do momento angular orbital devido à aplicação de um campo magnético (BLAKEMORE, 1985).

O elétron possui duas propriedades intrínsecas: o momento de dipolo orbital e o momento de spin, e ambas propriedades produzem um efeito magnético. O efeito magnético correspondente ao momento orbital do elétron é representado pela Equação [1] (BUSCHOW; BOER, 2003):

$$\vec{\mu}_l = -\frac{|e|\hbar}{2m_e} \vec{l} = -\mu_B \vec{l} \quad [1]$$

μ_B é chamado magneton de Bohr.

O momento magnético devido ao spin é dado pela Equação [2].

$$\vec{\mu}_s = -g \frac{|e|\hbar}{2m_e} \vec{s} = -g\mu_B \vec{s} \quad [2]$$

onde g é o fator de desdobramento (dado pela equação de Landé) dos níveis de energia.

Em um átomo, o momento angular orbital é a soma do momento angular orbital de todos os elétrons, e o momento angular de spin é a soma dos spin de todos os elétrons, como indicam as equações abaixo:

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \quad [3]$$

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad [4]$$

de maneira a escrever o momento total do átomo que é relacionado por:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad [5]$$

Em materiais, é comum escrever que o comportamento magnético de um determinado material é dado pela soma de todos os momentos magnéticos de todos os elétrons de todos os átomos. Em um sólido, além da contribuição desses momentos somados, deve-se levar em conta as correlações entre os momentos e a estrutura cristalina do material.

Assim, a magnetização \vec{M} de um material é definida como a soma de todos os momentos magnéticos por unidade de volume V :

$$\vec{M} = \frac{\sum \vec{m}}{V} \quad [6]$$

onde \vec{m} é o momento magnético.

Os materiais têm diferentes respostas à aplicação de um campo magnético externo, e o seu comportamento com relação a um campo aplicado pode ser caracterizado pela susceptibilidade magnética (χ), cuja relação matemática simplificada é dada pela Equação [7].

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad [7]$$

Em geral, a susceptibilidade magnética dos materiais depende, além do campo aplicado, também da temperatura, sendo $\chi(H, T)$.

Os materiais podem apresentar diversos tipos de respostas magnéticas, dentre os quais podem ser citados o diamagnetismo e paramagnetismo (interação idealmente nula), o ferromagnetismo, o antiferromagnetismo e o ferrimagnetismo (interações fortes).

Materiais diamagnéticos e paramagnéticos exibem magnetização somente enquanto há um campo externo aplicado. Em seguida, são comentados cada caso separadamente.

O diamagnetismo está presente em todos os materiais, porém, geralmente é mascarado por outro tipo de resposta magnética. Na ausência de um campo externo, um material diamagnético não apresenta magnetização, ou seja, ele não possui momentos de dipolo permanentes. Os momentos de dipolo em materiais diamagnéticos são induzidos por um campo magnético externo.

Quando um campo magnético externo é aplicado a um material diamagnético, correntes de blindagem são induzidas e criam um campo magnético superficial (Lei de Lenz) que é oposto ao campo externo, assim, a susceptibilidade desse tipo de material é negativa. Geralmente, esse campo induzido desaparece quando o campo externo é retirado (KITTEL, 1996).

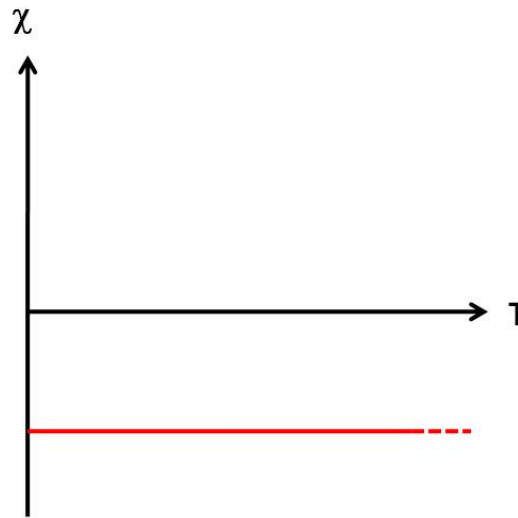


Figura 1 – Curva característica de um material diamagnético

Por outro lado, os materiais paramagnéticos são aqueles que possuem momentos de dipolo magnético intrínsecos e que estão distribuídos sem orientação preferencial, de forma que a magnetização resultante é muito pequena ou nula. A aplicação de um campo magnético externo faz com que esses momentos se alinhem paralelamente ao campo promovendo o aparecimento de magnetização nesse material, ou seja, a susceptibilidade é positiva. Enquanto o campo externo força o alinhamento dos dipolos, a temperatura tem efeito oposto tendendo a destruir a ordem magnética devido à agitação térmica. Quando o campo externo é retirado, o material paramagnético perde a magnetização adquirida na presença do campo.

A susceptibilidade de um material paramagnético é dado pela Lei de Curie (BUSCHOW; BOER, 2003):

$$\chi = \frac{C}{T} \quad [8]$$

onde C é constante de Curie e é dada por:

$$C = \frac{N\mu_0 g^2 J(J+1)\mu_B^2}{3k} \quad [9]$$

e N é o número de átomos, μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo, g é o fator de Landé, J é o momento total, μ_B é o magneton de Bohr e k é a constante de Boltzmann.

A curva teórica da susceptibilidade em função de temperatura em um material paramagnético é dada pela Figura 2.

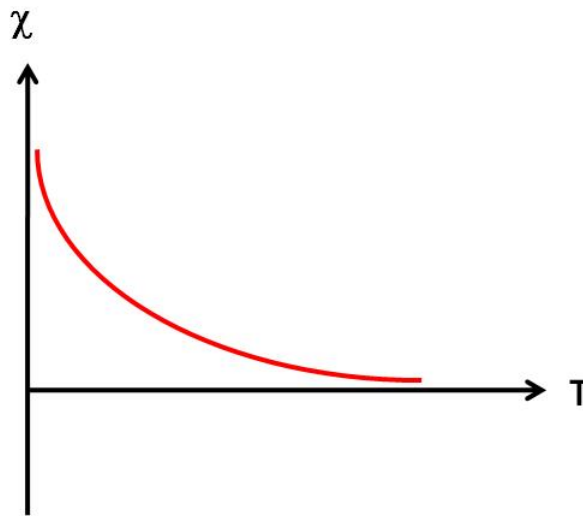


Figura 2 – Curva teórica de um material paramagnético

Embora os materiais paramagnéticos possuam momentos intrínsecos, eles enxergam individualmente um campo externo aplicado, isto é, não ocorre interação entre os momentos vizinhos (BUSCHOW; BOER, 2003).

2.2 Estados Magnéticos Ordenados

A magnetização espontânea de materiais magnéticos de interação forte está presente mesmo na ausência de um campo magnético externo. Quando todos os N momentos se alinham paralelamente, devido à aplicação de um campo magnético e em determinadas condições de temperatura, atingindo a magnetização de saturação (M_s) que é dada por (KITTEL, 1996; BUSCHOW; BOER, 2003):

$$M_S = Ng\mu_B J \quad [10]$$

As interações fortes devem envolver um efeito cooperativo dos dipolos atômicos permanentes que surgem em átomos que possuem elétrons desemparelhados. A magnetite de cada momento individual é um pequeno número de magnetons de Bohr. Em muitos materiais ferromagnéticos o número de magnetons é quase inteiramente determinado pelos elétrons desemparelhados.

O número de magnetons pode, às vezes, ser explicado em termos de bandas de energia em sólidos. Considerando a distribuição de elétrons nas bandas 3d, 4s e 4f geralmente em metais, como o Ni por exemplo, as bandas de energia que resultam do Níquel metálico estão preenchidas até o nível de Fermi com diferentes quantidades de elétrons por átomo na banda 3d com relação a banda 4s. Na região paramagnética, as bandas de energia são preenchidas igualmente pelos spins *up* e *down*. A aplicação de um campo magnético causa uma pequena mudança nos “conjuntos” de estados. Quando, em baixas temperaturas, é produzido um alinhamento desses momentos, o campo molecular produz uma maior diferença nos estados de energia dos diferentes spins (BLAKEMORE, 1985).

Heisenberg mostrou que tal campo tem origem como o resultado de interações de troca entre os spins atômicos. O hamiltoniano de troca de Heisenberg pode ser escrito como:

$$\mathcal{H}_{troca} = - \sum 2J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad [11]$$

onde a somatória se estende sobre todos os pares de momentos da rede cristalina e J_{ij} é a constante de troca (ou integral de troca) e depende da distância entre os dois momentos i e j considerados. Essa constante de troca descreve o acoplamento magnético de dois momentos que podem ou não pertencerem à mesma sub-rede

magnética. A constante de troca é representada por J_{AA} para íons pertencentes a uma mesma sub-rede, e J_{AB} para sub-redes diferentes e têm as seguintes características:

Ferromagnetismo (constituído de uma sub-rede): $J_{AA} > 0$

Antiferromagnetismo (constituído de duas sub-redes iguais): $J_{AB} < 0$ e $J_{AA} = J_{BB}$

Ferrimagnetismo (constituído de duas sub-redes diferentes): $J_{AB} < 0$ e $J_{AA} \neq J_{BB}$

Em muitos casos é suficiente considerar a interação entre os spins de átomos primeiros vizinhos. Se há Z primeiros vizinhos de um dado átomo magnético:

$$\mathcal{H}_{troca} = -2ZJ_{nn}\vec{S} \cdot \langle \vec{S} \rangle \quad [12]$$

com $\langle \vec{S} \rangle$ sendo o spin médio dos primeiros vizinhos.

Usando:

$$g\vec{J} = \vec{L} + 2\vec{S} \quad [13]$$

e

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad [14]$$

Encontra-se:

$$\vec{S} = (g - 1)\vec{J} \quad [15]$$

E chega-se em:

$$\mathcal{H}_{troca} = -2ZJ_{nn}(g - 1)^2\vec{J} \cdot \langle \vec{J} \rangle \quad [16]$$

Como o momento atômico é relacionado com o momento angular pela relação:

$$\vec{\mu} = -g_j \mu_B \vec{J} \quad [17]$$

Tem-se então:

$$\mathcal{H}_{troca} = \frac{-2ZJ_{nn}(g-1)^2 \vec{\mu} \cdot \langle \vec{\mu} \rangle}{g^2 \mu_B^2} = -\mu_0 \vec{\mu} \vec{H}_M \quad [18]$$

sendo que μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo e

$$\vec{H}_M = \frac{2ZJ_{nn}(g-1)^2 \langle \vec{\mu} \rangle}{g^2 \mu_B^2} \quad [19]$$

pode ser considerado como um campo efetivo, produzido pelo momento médio dos Z átomos primeiros vizinhos.

$$\vec{H}_M = \lambda \vec{M} \quad [20]$$

onde λ é uma constante independente da temperatura.

Essa interação entre os átomos vizinhos é uma consequência da sobreposição entre os orbitais magnéticos de dois átomos adjacentes. Isso ocorre particularmente em metais 3d (Fe, Co, Ni) devido ao grande alcance da nuvem eletrônica 3d (BUSCHOW; BOER, 2003).

Um material ferromagnético é aquele que possui momentos de dipolo permanentes e apresenta um alinhamento paralelo dos momentos intrínsecos mesmo

na ausência de um campo externo. Esse fenômeno está presente especialmente em materiais constituídos de Fe, Co, Ni, Gd e Dy (BLAKEMORE, 1985).

A magnetização espontânea desses materiais se deve a um campo interno que surge de uma interação eletrônica. O efeito de orientação do campo de troca é oposto pela agitação térmica, e a elevadas temperaturas, a ordem magnética é destruída.

Como cada átomo magnético está submetido a um campo molecular gerado por átomos vizinhos, tem-se então o campo molecular dado pela Equação [20].

Já que a agitação térmica tem influência oposta ao ordenamento dos momentos nos materiais, assim, acima de uma dada temperatura o material deixa de exibir um ordenamento ferromagnético e passa a apresentar um paramagnetismo em uma temperatura de transição, chamada Temperatura de Curie (T_c) (BUSCHOW; BOER, 2003).

Para a região paramagnética, um campo \vec{H} aplicado causa uma magnetização finita, que por sua vez, causa um campo de troca \vec{H}_M . Sendo χ a susceptibilidade na região paramagnética, tem-se que:

$$\vec{M} = \chi(\vec{H} + \vec{H}_M) \quad [21]$$

A susceptibilidade na região paramagnética é dada pela Lei de Curie, substituindo em [16]:

$$\vec{M} = \frac{C}{T}(\vec{H} + \vec{H}_M) \quad [22]$$

De maneira a obter a Lei de Curie – Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad [23]$$

onde $\theta = C\lambda$ e $T > T_c$, onde é válida a tal lei.

A Figura 3 mostra a curva da susceptibilidade ferromagnética em função da temperatura.

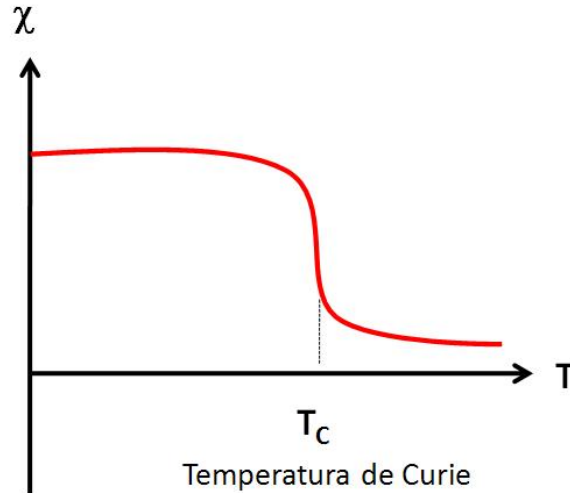


Figura 3 – Curva característica de susceptibilidade de um material ferromagnético

Materiais antiferromagnéticos apresentam duas sub-redes magnéticas. No estado ordenado, cada uma das sub-redes tem um ordenamento ferromagnético e estão ordenadas antiparalelamente entre si próximo do zero absoluto, onde a magnetização total é nula (BUSCHOW; BOER, 2003).

Os campos das sub-redes A e B podem ser escritos como:

$$\vec{H}_A = \vec{H} + N_{AA}\vec{M}_A + N_{AB}\vec{M}_B \quad [24]$$

$$\vec{H}_B = \vec{H} + N_{AB}\vec{M}_A + N_{BB}\vec{M}_B \quad [25]$$

sendo N_{AA} , N_{BB} e N_{AB} constantes.

Abaixo da temperatura, denominada Temperatura de Néel, os momentos magnéticos da sub-rede A se alinham antiparalelamente aos da sub-rede B, e acima

dessa temperatura está presente a fase paramagnética. A susceptibilidade na fase paramagnética é dada por (BLUNDELL, 2001):

$$\chi = \frac{C}{T + \theta} \quad [26]$$

Na Figura 4 pode ser observada a curva característica de um material antiferromagnético.

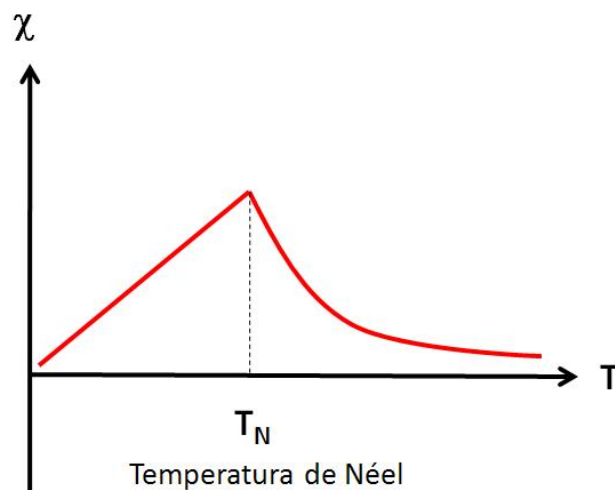


Figura 4 – Curva característica da susceptibilidade de um material antiferromagnético

Uma boa alternativa para a determinação do tipo de comportamento magnético de um dado material (para, ferro ou antiferromagnético) é a utilização da curva $1/\chi$ em função da temperatura, na qual a extrapolação da região linear permite determinar o valor de θ . Uma representação dessa curva, e de sua relação com os diferentes comportamentos magnéticos, é mostrada na Figura 5.

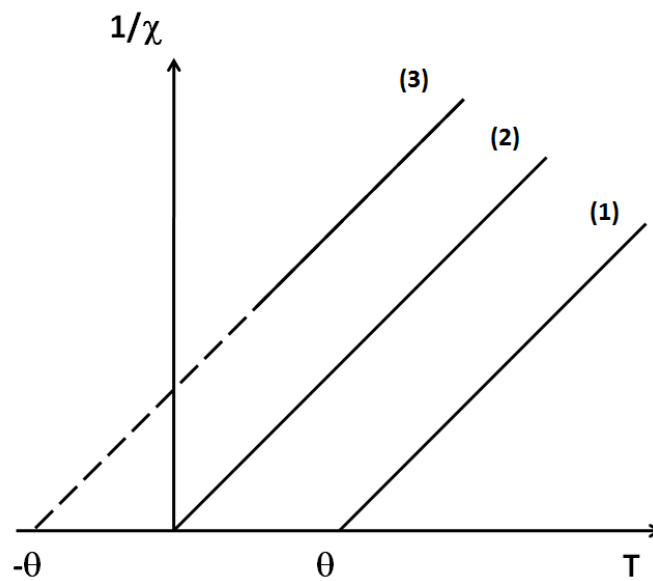


Figura 5 – Valores de θ relacionados ao comportamento para, ferro e antiferromagnético (MORRISH, 2001)

A relação de θ com o tipo de magnetismo é dada pela Lei de Curie – Weiss e possui a seguinte representação:

Para $\theta < 0$ – interação antiferromagnética (curva 3)

Para $\theta = 0$ – interação paramagnética (curva 2)

Para $\theta > 0$ – interação ferromagnética (curva 1)

Néel propôs que os íons magnéticos em um cristal poderiam, eventualmente, serem divididos em dois grupos de diferentes magnitudes de momentos magnéticos e que o campo molecular experimentado por um íon da sub-rede A é controlado por uma integral de troca negativa com relação ao seu vizinho magnético da sub-rede B (e vice-versa), e que o campo molecular de cada rede é diferente (BLAKEMORE, 1985). Os sólidos com essa característica são denominados ferrimagnéticos e possuem uma magnetização espontânea a baixas temperaturas dada pela diferença entre as magnetizações das duas sub-redes (BUSCHOW; BOER, 2003).

$$M_S = M_A - M_B \quad [27]$$

$$M_S = |N_A g_A J_A - N_B g_B J_B| \mu_B \quad [28]$$

Um exemplo conhecido de materiais ferrimagnéticos são as ferritas ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), que possuem uma estrutura cristalina do tipo espinélio, contendo oito sítios tetraedrais e dezesseis sítios octaedrais, de forma que os íons Fe^{2+} ocupam os sítios tetraedrais e os íons Fe^{3+} ocupam os sítios octaedrais ocorrendo uma compensação de magnetização entre os sítios ocupados pelo Fe^{3+} – que estão arranjados antiparalelamente – restando apenas a contribuição magnética do sítio ocupado pelo Fe^{2+} , como exemplo na Figura 6 (KITTEL, 1996).

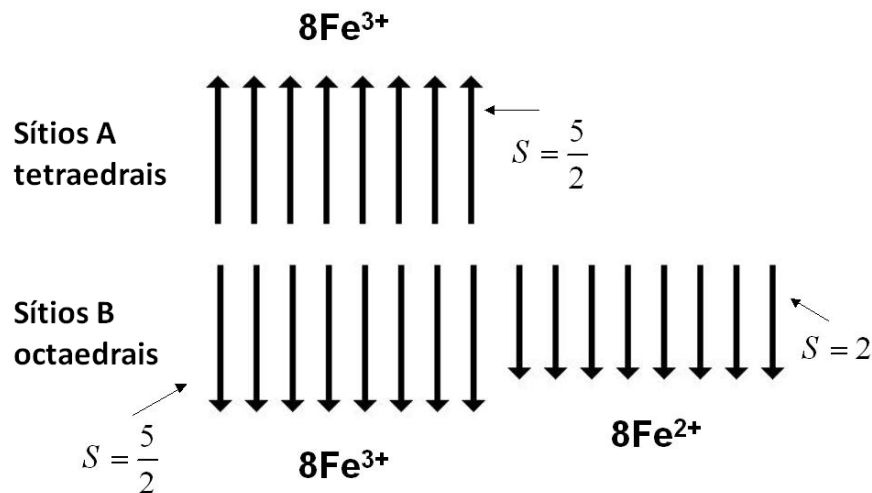


Figura 6 – Representação esquemática dos momentos magnéticos em ferritas (KITTEL, 1996)

A magnetização espontânea de um ferrimagneto diminui de um valor máximo à magnetização zero num limite de temperatura (T_F), denominada Temperatura de Curie Ferrimagnética (BUSCHOW; BOER, 2003).

Utilizando a Equação [11] com algum desenvolvimento matemático, chega-se na relação entre a susceptibilidade magnética e a temperatura ($T > T_F$).

$$\chi = \frac{(C_A + C_B)T - 2\mu C_A C_B}{T^2 - T_F^2} \quad [29]$$

na qual C_A e C_B são as constantes de Curie para cada uma das sub-redes e T_F é a temperatura de Curie Ferrimagnética.

A Figura 7 mostra o comportamento da curva de susceptibilidade em função da temperatura para um sólido ferrimagnético, no qual a susceptibilidade não é reversível quando submetido a um resfriamento.

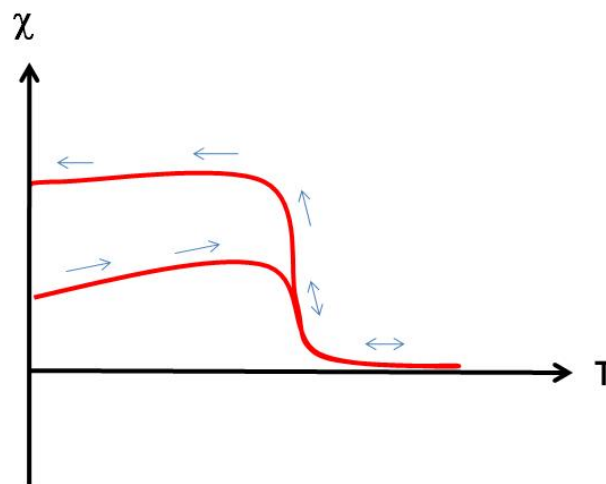


Figura 7 – Curva característica de susceptibilidade de um ferrimagneto

A Figura 8 mostra uma curva de magnetização em função da temperatura para um ferrimagneto. Note que a magnetização total é dada pela soma da magnetização das duas sub-redes, que neste caso possui um valor menor que a devida apenas a sub-rede B já que a outra sub-rede possui um valor negativo de magnetização (BUSCHOW; BOER, 2003), e que as temperaturas de transição das diferentes sub-redes podem, em outros casos, serem diferentes.

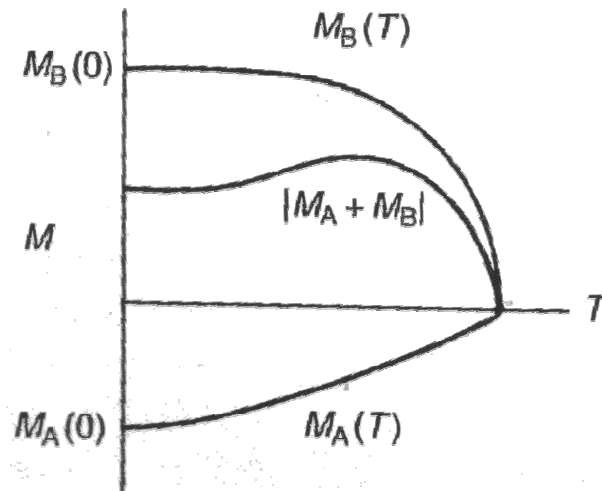


Figura 8 – Curva de M vs T de um material com duas sub-redes (BUSCHOW; BOER, 2003)

Macroscopicamente, um sólido magnético pode se apresentar sem magnetização, fato que pode ser explicado levando em conta a existência de domínios magnéticos (pequenas regiões magnetizadas) orientados aleatoriamente.

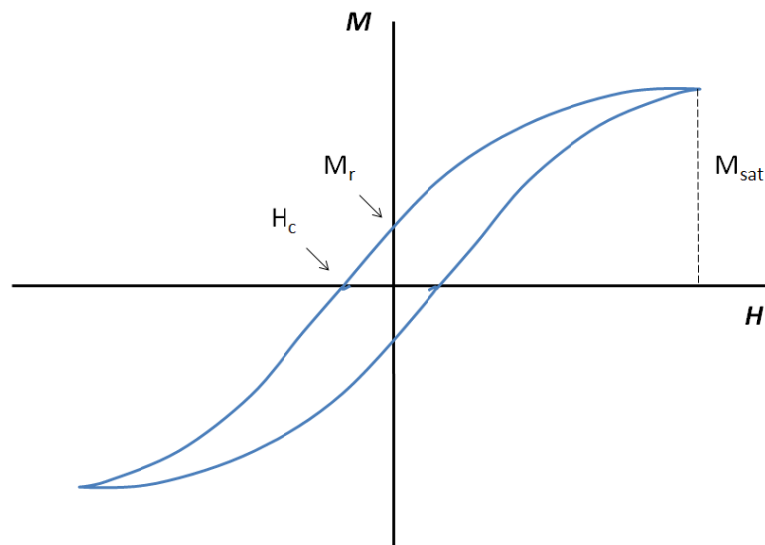


Figura 9 – Ciclo de histerese teórico

Com a aplicação de um campo magnético esses domínios tendem a se orientar numa mesma direção. Esse alinhamento é irreversível para altos campos (exceto para

materiais paramagnéticos), assim, quando o campo é retirado, o sólido apresenta uma magnetização residual denominada magnetização remanente.

A Figura 9 representa um ciclo de histerese teórico, onde M_{sat} indica a magnetização de saturação (quando todos os momentos possuem a mesma orientação, na direção do campo), H_c é o campo coercivo (ou coercividade) e M_r é a magnetização remanente.

O ciclo de histerese é representado pela curva da magnetização em função do campo magnético aplicado. Esse ciclo mostra o quanto o material se magnetiza (M_{sat}) sob a influência de um campo e o quanto ele permanece magnetizado (M_r) quando o campo magnético é retirado.

A coercividade (H_c) de um material magnético representa o campo externo necessário para tornar sua magnetização nula.

2.3 Propriedades de Manganitas Óxidas

Materiais óxidos de estrutura perovskita possuem fórmula química geral do tipo ABO_3 , onde A é geralmente um elemento de terra-rara e B é um metal de transição. Esses materiais apresentam alguns fenômenos interessantes, tais como transições magnéticas, magnetoresistência colossal (CMR), ordenamento de carga e inversão de spin.

As manganitas do tipo $RE\text{MnO}_3$ (RE é um elemento de terra-rara) podem se apresentar na fase ortorrômbica ou hexagonal, e isso é determinado pelo tamanho do raio iônico dos elementos de terra-rara. A fase ortorrômbica ocorre para as manganitas que contêm elementos de maior raio iônico (La ao Dy) e apresentam fase hexagonal para os de pequeno raio iônico (Ho ao Lu + Y e Sc) (PARK *et al.*, 2002).

Dentro dessa família de perovskitas, a manganita LaMnO_3 (ZAKHVALINSKII *et al.*, 2006) apresenta uma característica antiferromagnética com temperatura de transição $T_N = 90 \text{ K}$ e com momento magnético $\mu = 5.0 \mu_B$. Esse composto dá origem a

uma grande família de sistemas magnéticos, incluindo, entre outros, os materiais que apresentam os fenômenos citados acima (RODRIGUEZ *et al.*, 1996).

Vários elementos químicos de caráter metálico são estáveis nesta estrutura, onde os íons *A* e *B* possuem raios iônicos ($r_a > 0.90 \text{ \AA}$ e $r_b > 0.51 \text{ \AA}$) dentro do fator de tolerância definido como (PORTA *et al.*, 1999):

$$t = \frac{(r_a - r_b)}{\sqrt{2(r_b - r_o)}} \quad [30]$$

onde, r_a é o raio iônico do elemento do sítio *A*, r_b é o raio iônico do elemento do sítio *B*, r_o é o raio iônico do oxigênio e $0,8 < t < 1,0$.

Em temperatura ambiente, o LaMnO_3 possui estrutura ortorrômbica distorcida ($a = 5.537 \text{ \AA}$, $b = 5.743 \text{ \AA}$, $c = 7.696 \text{ \AA}$), consequência do efeito Jahn-Teller ao redor do íon Mn^{3+} .

É de conhecimento corrente na literatura que as propriedades cristalográficas e, conseqüentemente, as magnéticas deste composto, são grandemente influenciadas pela estequiometria de oxigênio proveniente de tratamentos térmicos em diferentes atmosferas, o que faz variar o estado de oxidação do manganês e, como conseqüência, causa alterações na distorção de Jahn-Teller.

As manganistas óxidas com estrutura perovskita que apresentam propriedades de magnetoresistência colossal (CMR) são compostos resultantes da substituição de íons trivalentes de terras-raras por metais de transição com valência dois, como por exemplo, o $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, onde $\text{A} = \text{Ca}^{+2}$, Ba^{+2} e Sr^{+2} . Tal substituição causa uma elevação na valência no manganês, efeito esse tido como responsável pela ocorrência do fenômeno da CMR.

Para o $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, cujo diagrama de fases pode ser observado na Figura 10, quando da substituição dos íons em valores próximos de $0,2 < x < 0,5$, os compostos apresentam transição para-ferromagnética, na temperatura crítica T_c , acompanhada por um máximo no valor da MR na temperatura T_m . Para esses valores de x onde a

MR é observada, a resistividade a campo nulo $\rho(0)$ apresenta um máximo na temperatura T_p , também próxima a T_c . Esta coexistência de magnetismo e de propriedades de transporte nas perovskitas de manganês já foi estudada anteriormente (ANDERSON *et al.*, 1976) sugerindo tratar-se de um mecanismo de dupla-troca, que requer um caráter de valência mista ao manganês, o que neste caso parece ser o mecanismo responsável pela conexão entre os fenômenos magnéticos e de transporte (MAHENDIRAM *et al.*, 1996).

Nesse diagrama, a sigla CAF representa a região *canted* antiferromagnética, CO representa a região onde ocorre ordenamento de carga, FI é a região onde coexistem as fases ferromagnética-isolante, FM é a região ferromagnética-metálica, CMR região onde o material apresenta o fenômeno da magnetoresistência colossal e AFI é a região antiferromagnética-isolante.

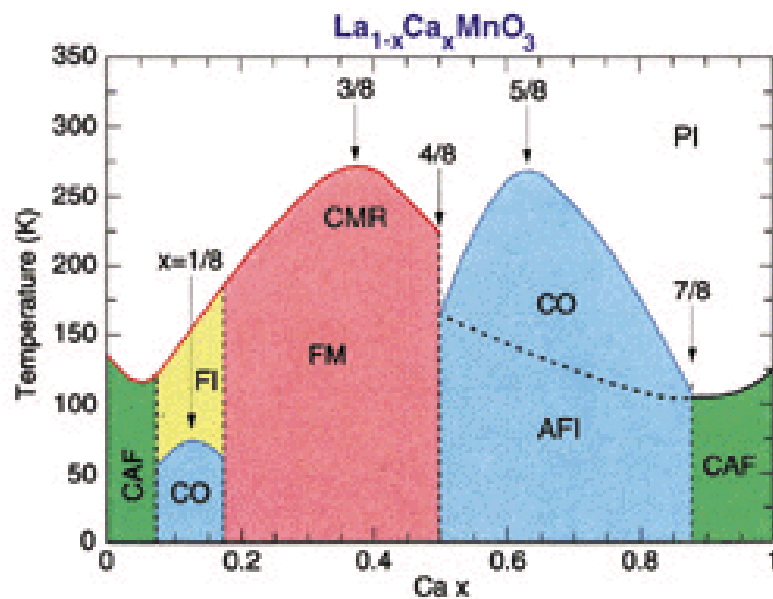


Figura 10 – Diagrama de fases magnéticas da substituição de La^{3+} por Ca^{2+} (SALAMON *et al.*, 2001)

As manganitas do tipo $\text{RE}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (RE = La ou Pr e A = Ca ou Sr) apresentam uma transição metal-isolante próxima à temperatura de transição ferro-paramagnética. Nesses materiais a substituição do elemento de terra-rara pelo metal divalente aumenta a razão $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$, levando a um estado ferromagnético metálico

devido a interações entre Mn^{+4} e Mn^{+3} através dos elétrons do átomo de oxigênio (interação de dupla troca) (RIVAS-PADILHA; LISBOA-FILHO; ORTIZ, 2004).

Outro fenômeno que aparece nas manganitas é a inversão de spin que ocorre quando o elemento de terra-rara (localizado no sítio A), que possui pequeno raio iônico e grande momento magnético, interage com as sub-redes dos elementos do sítio B, tendo o campo externo menor influência que o campo molecular. Isso ocorre quando os elementos do sítio A são substituídos parcialmente por elementos alcalinos terrosos. Substituições no sítio B também podem causar modificações nas propriedades físicas e químicas desses materiais e apresentar características como transferência de carga induzida por defeitos estequiométricos (vacâncias de cátions ou variação da estequiometria de oxigênio). Se o manganês for substituído por um elemento de valência fixa 2+, a solução sólida é limitada a 50% da substituição, devido ao equilíbrio de cargas. No entanto, a solução sólida pode ser de 100% se o manganês for substituído por um outro elemento que tenha valência flutuante, como por exemplo o Co que tem dois estados de oxidação possíveis Co^{2+} e Co^{3+} .

2.3.1 O Sistema $ErCo_xMn_{1-x}O_3$

Um grande número de informações descrevem as propriedades estruturais, elétricas e magnéticas do composto $RE MnO_3$ (RE = elemento de terra-rara) puro e dopado, mas a maioria delas tratam da substituição no sítio do elemento de terra-rara, cuja fórmula geral é $RE_{1-x}A_xMnO_3$ (RE = elemento de terra-rara; A= cátion divalente, em particular, um elemento alcalino terroso) (PEÑA *et al.*, 2007).

As manganitas com Érbio na estrutura têm sido estudadas com o objetivo de determinar as contribuições das sub-redes a nível cristalográfico e magnético. Esses compostos apresentam uma variedade de respostas magnéticas devido a forte interação entre os momentos localizados (PEÑA *et al.*, 2007).

Essas manganitas, em sua estrutura hexagonal, possuem algumas características, como a ferroeletricidade e transição antiferromagnética (para o

ErMnO_3 $T_N \approx 80$ K e $T_C \approx 833$ K) havendo a coexistência das duas fases a baixas temperaturas (PARK *et al.*, 2002; SEKHAR *et al.*, 2005).

Nos compostos de composição relativa Co/Mn da família $\text{Er}(\text{Co},\text{Mn})\text{O}_3$ a resposta magnética volumétrica é composta da resposta dos diversos momentos magnéticos que compõem o material. Individualmente, os valores dos momentos magnéticos são: Er^{+3} ($\mu = 9,59 \mu_B$), Mn^{+3} ($0\mu_B$), Mn^{+4} ($\mu = 0,77\mu_B$), Co^{+2} ($\mu = 6,64\mu_B$) e Co^{+3} ($\mu = 6,70\mu_B$) (ANTUNES *et al.*, 2008a; MORRISH, 2001).

A substituição no sítio do manganês favorece a interação entre os momentos magnéticos do elemento de terra-rara e da sub-rede do metal de transição, levando a uma comportamento ferrimagnético (ANTUNES *et al.*, 2008a).

Na presença de um campo magnético externo, em baixas temperaturas, a interação entre os íons de manganês é ferromagnética e a interação entre a rede do manganês e do elemento de terra-rara é do tipo antiferromagnética, como representado na Figura 11.

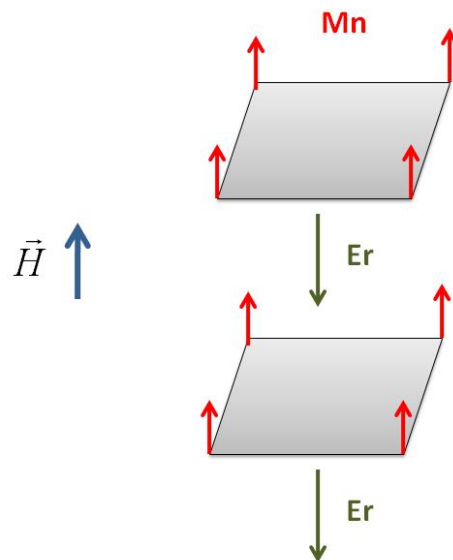


Figura 11 – Representação da interação entre as sub-redes Mn/Er

Também é possível a variação do estado de valência do manganês introduzindo novos complicadores no comportamento magnético do conjunto, como

desordem ou frustração. Nesse caso, a substituição parcial de manganês pode estar sujeita a algumas limitações, por exemplo, pode estar limitada a uma faixa de composição bem definida (limite de solubilidade), se o elemento substituinte tem um estado de oxidação divalente. Da formulação geral associada a esse tipo de substituição, $RE^{3+}Me_x^{2+}Mn_{1-2x}^{3+}Mn_x^{4+}O_3^{2-}$, é (Me = elemento de transição) visto que, para 50% de substituição do manganês por um elemento de transição metálica, os íons de manganês trivalentes são convertidos em Mn^{4+} , e a solução sólida é finalizada. Nesse caso, o níquel ou o cobre que possuem estados de oxidação 2+ bem definidos podem ser citados.

Para um metal de transição como o cobalto, outras situações importantes podem ocorrer, devido a sua natureza intrínseca de valência mista, entre 2+, 3+ e 4+. O estado divalente é o mais estável, sob condições normais de temperatura e oxidação, a solução sólida esperada é a mesma encontrada em Me = Cu ou Ni. No entanto, sob condições especiais de síntese, um estado de oxidação trivalente pode ser favorecido, desde que as condições de oxigenação cheguem até o interior da amostra.

Essas manganitas apresentam uma estrutura cristalográfica do tipo perovskita, mostrada na Figura 12.

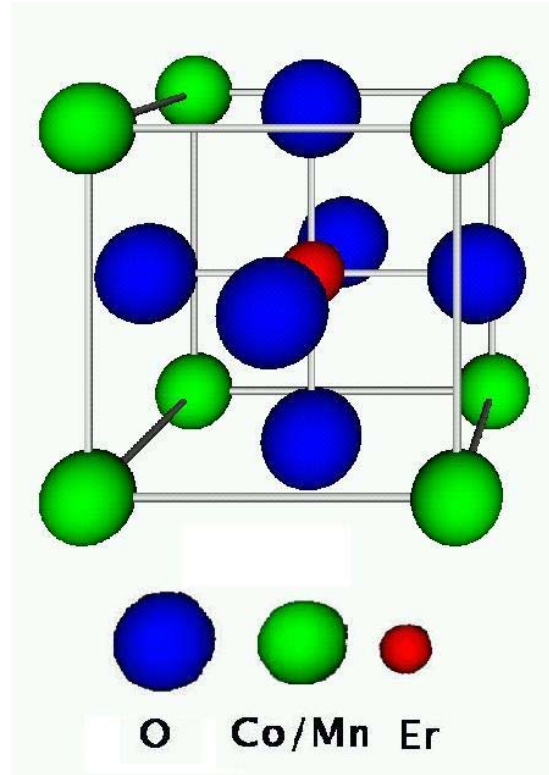


Figura 12 – Modelo de estrutura perovskita

A substituição de Mn pelo metal resulta na presença simultânea de Mn^{3+} e Mn^{4+} . Na razão de substituição $Mn/Co = 50/50$ as interações $Co^{2+}-Mn^{4+}$ são maximizadas. Na Figura 13 está representado o arranjo dos momentos magnéticos com relação aos planos atômicos nessa composição.

Nos compostos da família $Er(Co,Mn)O_3$, o fenômeno de inversão de spin se deve ao antiferromagnetismo entre as sub-redes do Co/Mn e do elemento de terras raras (Er), pois o campo interno criado pela interação ferromagnética da sub-rede Co/Mn faz com que os momentos do Er se alinhem paralelamente a eles. Porém, esse ordenamento é destruído quando a interação entre o campo externo e os momentos do Er se torna mais forte (acima de determinada temperatura) (ANTUNES, *et al.*, 2008a).

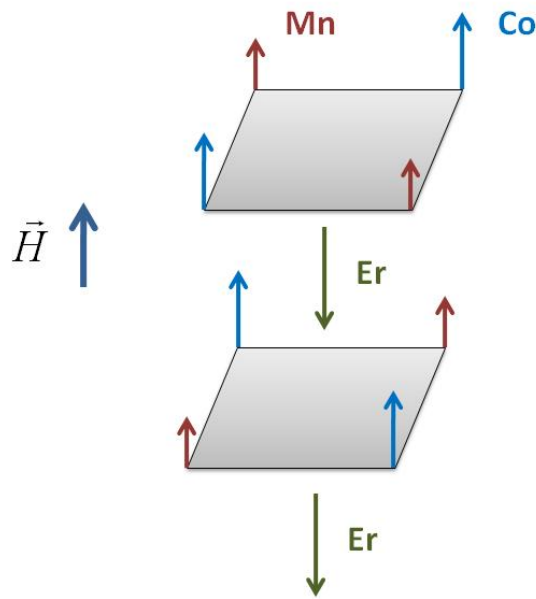


Figura 13 – Competição entre sub-redes magnética do Er e Co/Mn

A rede ferromagnética do metal de transição, que ordena a T_C , cria um forte campo local no sítio do Er, polarizando os momentos de Er em direção oposta ao campo aplicado. Então, a resposta magnética resultante será a superposição da magnetização de cada sub-rede ($M_{\text{tot}} = M_{\text{Er}} + M_{|\text{Mn+Co}|}$) com pesos relativos dependendo do seu comportamento térmico e com a presença do campo. Como o momento efetivo do érbio é maior que o do metal de transição, uma inversão de spin é esperada (ANTUNES *et al.*, 2007).

Um estudo feito por Antunes mostrou que para o composto $\text{YCo}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{O}_3$ o fenômeno de inversão de spin não era observado. No referido trabalho foram estudadas amostras da família $\text{Er}_x\text{Y}_{1-x}\text{Co}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{O}_3$, nas quais eram feitas substituições no sítio do elemento de terra-rara. A Figura 14 mostra curvas da medida de susceptibilidade em função da temperatura para as amostras com diferentes composições (Antunes *et al.*, 2008b)

Na curva *zero field cooling* (ZFC), com baixa concentração de Er, predomina um comportamento antiferromagnético. O aumento de érbio no composto promove uma

competição entre as interações antiferro (interplanares) e ferromagnéticas (intraplanos).

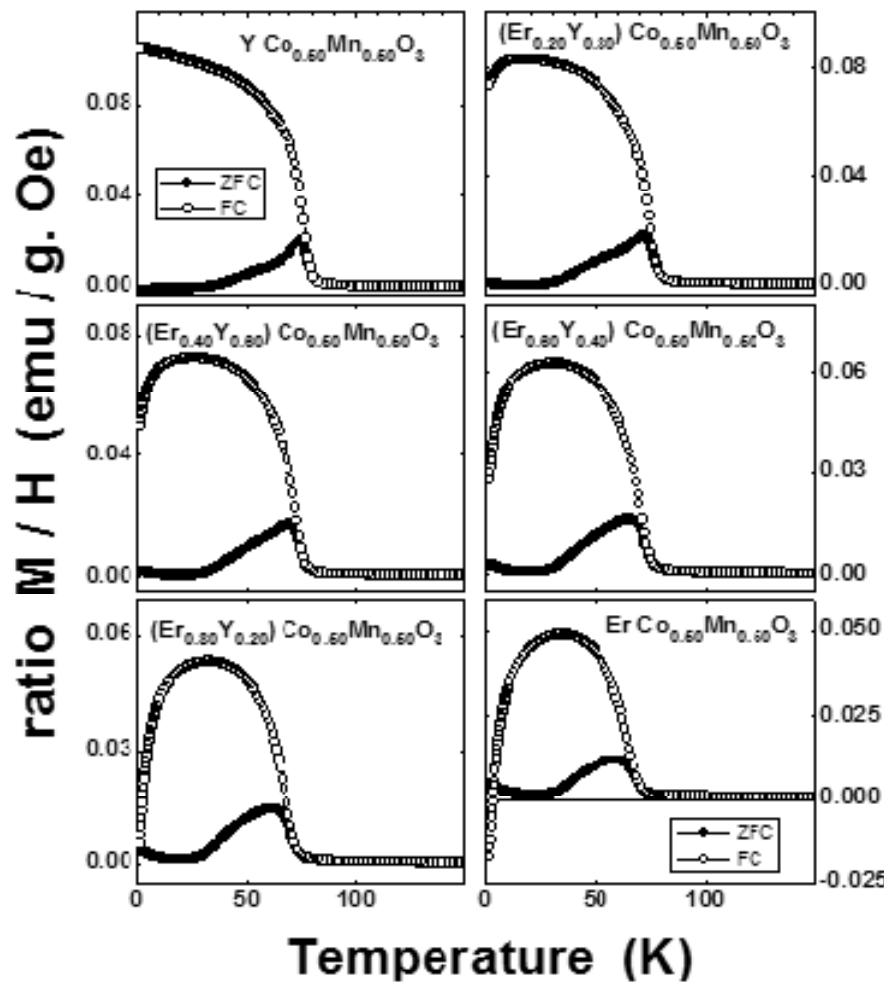


Figura 14 – Cuvas de susceptibilidade em função da temperatura para compostos $\text{Er}_x\text{Y}_{1-x}\text{Co}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{O}_3$ com diferentes composições (ANTUNES *et al.*, 2008b)

Na Figura 15 estão as cuvas *field cooling* (FC) das diferentes composições de $\text{Er}_x\text{Y}_{1-x}\text{Co}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{O}_3$. Na composição $x = 0,0$, a curva FC mostra uma resposta ferromagnética. Com um pequeno aumento na quantidade de érbio ($x = 0,2$) já é possível notar a ocorrência da diminuição da magnetização em baixas temperaturas.

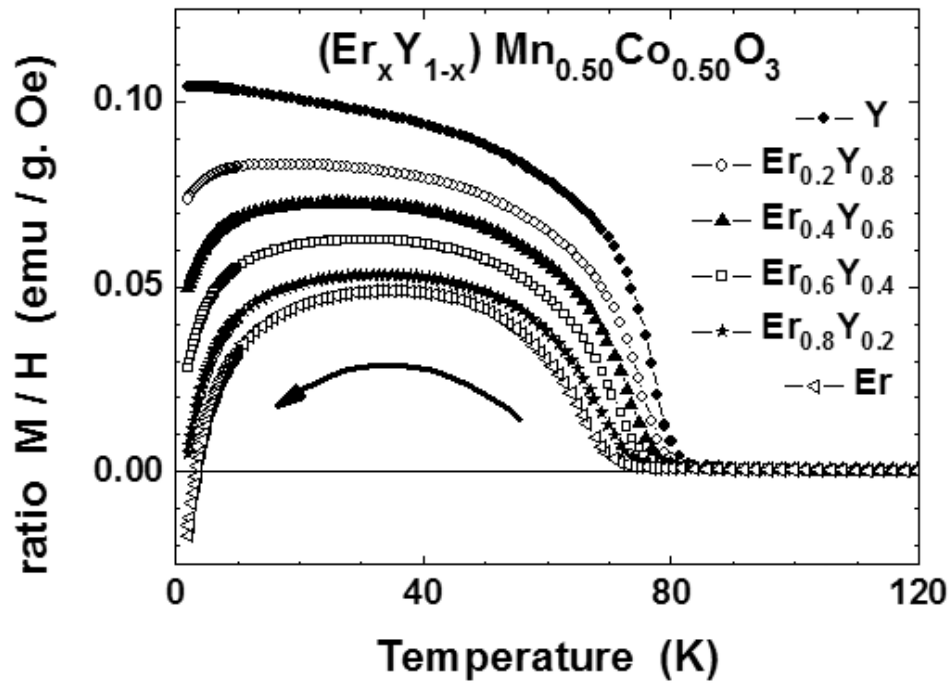


Figura 15 – Curvas FC do composto $Er_x Y_{1-x} Co_{0.50} Mn_{0.50} O_3$ com diferentes concentrações de érbio (ANTUNES *et al.*, 2008b)

Na amostra com concentração $x = 1.0$ a susceptibilidade torna-se negativa abaixo de uma determinada temperatura, chamada de temperatura de compensação, que é na qual a magnetização devida aos momentos do érbio torna-se equivalente a devida aos momentos da sub-rede dos metais de transição.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Método dos Precursores Poliméricos

Os métodos químicos de preparação de amostras de óxidos metálicos têm sido utilizados há vários anos como uma excelente alternativa à tradicional Rota de Reação em Estado Sólido, tida como a rota convencional para a preparação de amostras cerâmicas, que produz, invariavelmente, amostras inhomogêneas, com fases cristalográficas secundárias indesejáveis e grãos grandes e, conseqüentemente, pouco reativos. Nessa rota, óxidos metálicos ou carbonatos são estequiometricamente misturados e posteriormente aquecidos até altas temperaturas para a difusão dos cátions. Como o tamanho médio dos grãos obtidos por essa técnica é grande, entre 50 e 100 μm , a difusão dos átomos dentro dos grãos é difícil o que também dificulta o acerto e a homogeneização da estequiometria de oxigênio no interior do grão.

Por outro lado, os chamados métodos químicos de processamento de cerâmicas permitem produzir amostras de excelente homogeneidade, bastante superiores às amostras convencionais preparadas via Reação em Estado Sólido. Isso se deve principalmente à obtenção de homogeneidade em escala atômica nas chamadas Rotas *Sol-Gel*.

Um *Sol* é o conjunto formado por partículas sólidas dispersas em um líquido, em movimento Browniano. Um *Gel*, por seu turno, pode ser definido como um sólido que tem um líquido como componente em sua estrutura. Uma síntese por meio de um método *Sol-Gel* é o procedimento que leva à conversão do *Sol* em um *Gel*. A condição necessária para que tal transformação seja possível é a de que as interações entre as partículas e o solvente sejam suficientemente fortes.

Embora os *Sois* sejam, em termos de cinética química, instáveis, é possível estabilizá-los criando-se uma barreira energética que impeça a formação de estados

ligados entre as partículas. A maneira mais eficiente de estabilizar um *Sol* é a hidratação, mais genericamente chamada de solvatação. A energia consumida na estabilização do *Sol* durante a hidratação é utilizada para separar as camadas de líquido em volta das partículas e assim permitir que elas entrem em contato. Em uma visão simplificada, uma síntese *Sol-Gel* de óxidos é um processo em várias etapas, que envolve a conversão de uma solução precursora em um *Gel* e subseqüentemente, deste para um composto óxido.

Essa síntese pode, logo de início, seguir duas rotas distintas, variando-se o líquido da suspensão. Aquelas que utilizam água como suspensão no processo devem partir de sais metálicos, enquanto que as que usam um álcool partem de um alcóxido metálico. Na condensação do *Sol*, as partículas são nucleadas lenta e controladamente em temperaturas elevadas até o estágio final do *Sol*, onde o pH da solução deve ser ácido, próximo de três. Posteriormente, com a redução da água e o aumento do pH, começam a ser retiradas as barreiras que impedem a formação de estados ligados entre as partículas, dando início ao processo de obtenção do *Gel*.

A homogeneidade química com respeito à distribuição de cátions no *Gel* frequentemente determina a homogeneidade composicional do pó óxido resultante. Assim sendo, é fundamental preparar o precursor adequado que dará origem ao *Gel* homogêneo, onde não ocorra precipitação ou formação de fases segregadas. Este, por sua vez, resultará no pó óxido desejado.

Em trabalhos recentes, tem-se utilizado uma variação dos métodos *Sol-Gel* como rota de fabricação de policristais. Trata-se de um processo conhecido como Método dos Precursores Poliméricos (LISBOA-FILHO *et al.*, 2003; LISBOA-FILHO *et al.*, 2004). A ideia principal do MPP é a obtenção de um pó cerâmico via precursores poliméricos preparados utilizando ácido cítrico e etilenoglicol. Existem duas reações químicas básicas envolvidas neste método. A primeira é a reação quelatação entre o complexo de cátions e o ácido cítrico e também a reação de poliesterificação do ácido carboxílico com o etilenoglicol que resulta em uma solução ácida. Esse processo, em se tratando de uma rota química, produz, como já mencionado, um pó cerâmico

extremamente homogêneo, bastante fino, livre de aglomerados, reativo em temperaturas até 30% mais baixas que os pós obtidos pelas rotas cerâmicas tradicionais.

Conforme mencionado, a utilização de rotas Sol-Gel permite a preparação de amostras policristalinas de excelente qualidade. Posteriormente ao controle e à estabilização da solução, esta é vagarosamente transformada em um *Gel* e, subsequentemente, decomposta em um sólido. Promove-se então a pirólise deste polímero por aquecimento lento de 100 °C a 400 °C, resultando em um pó cerâmico óxido multicomponente, com estequiometria extremamente homogênea, conhecido vulgarmente como carvão. O pó resultante passa então pelo processo de calcinação, com várias moagens intermediárias, com o objetivo de queimar a matéria orgânica residual e definir a fase cristalográfica do material. Posteriormente à calcinação, o pó é prensado em pastilhas e tratado em temperaturas adequadas.

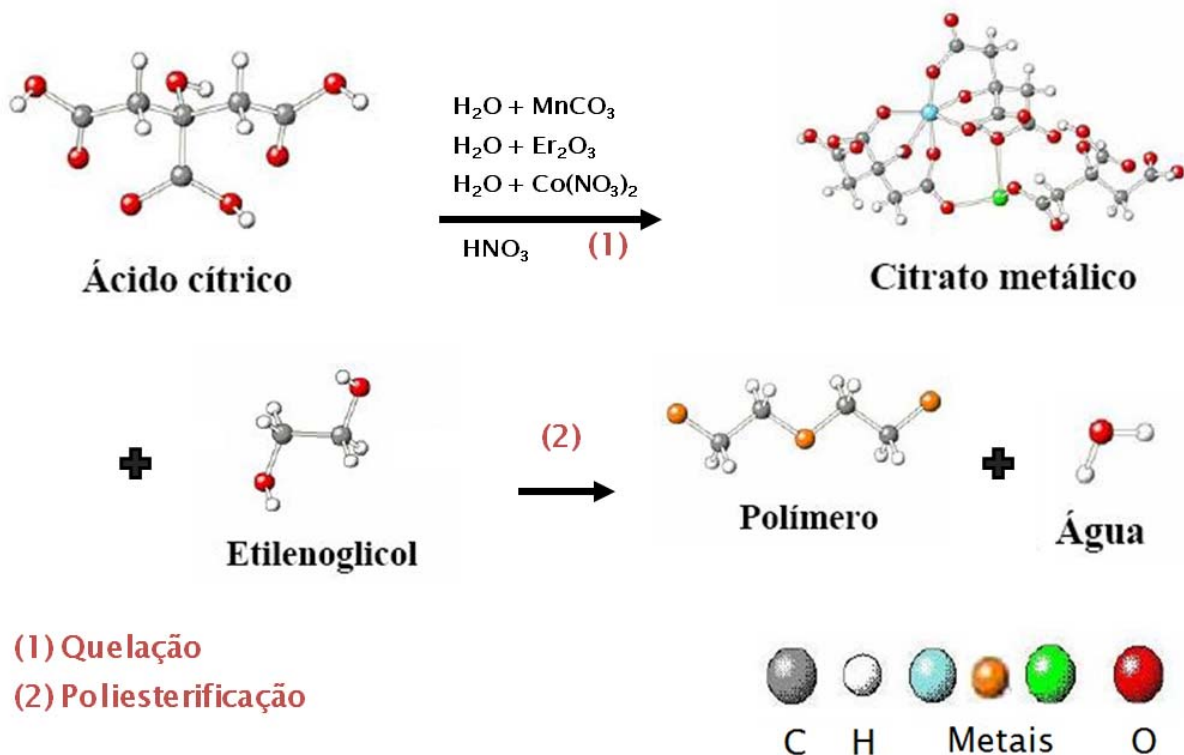


Figura 16 – Diagrama da química envolvida no Método dos Precursores Poliméricos

A quantidade de reagentes deve ser de forma que, quando sintetizados, apresentem uma relação entre três mols de ácido cítrico para um mol de metal, ocorrendo assim a participação do metal na formação do citrato.

A Figura 17 mostra o diagrama esquemático das etapas seguidas na síntese das amostras e que foram realizadas de maneira que os processos fossem iguais para todas as amostras preparadas objetivando um alto grau de controle da síntese e com uma maior reproduzibilidade do processo e do produto final.

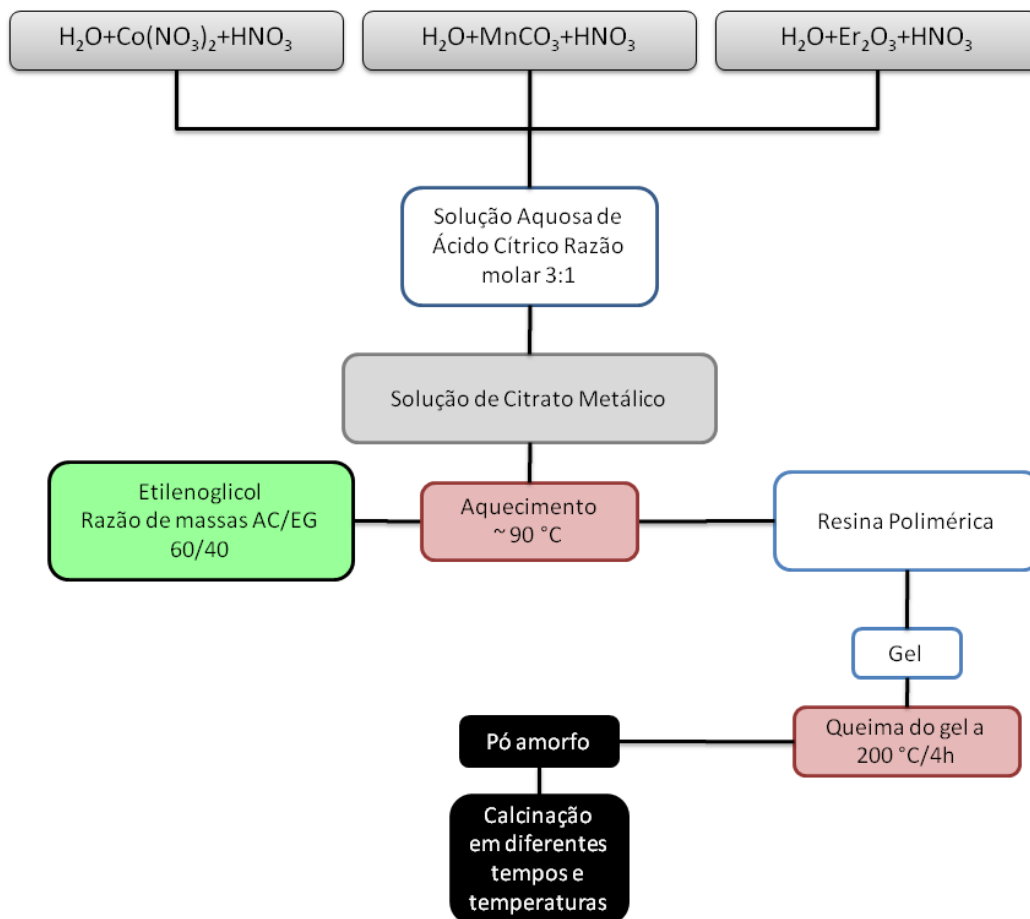


Figura 17 – Diagrama esquemático das etapas de síntese das amostras

Evidências indicam que a morfologia física do pó óxido final, feito pelo MPP, é principalmente influenciada pela morfologia de sua resina intermediária. Infelizmente artigos publicados não dão resposta à questão de como a química do

ácido cítrico (AC) e do etilenoglicol (EG) influencia a morfologia da resina intermediária neste tipo de processo. Porém, estudos foram feitos para determinação da composição otimizada da mistura polimérica AC-EG (TAI *at al.*, 1992).

Originalmente utilizava-se a composição representada por "P" no diagrama ternário da Figura 18. A formação e caracterização de misturas poliméricas contendo somente AC e EG, ao longo do lado direito do diagrama ternário foi investigado por Tai.

Excesso de ácido nítrico em uma mistura de nitratos metálicos e EG torna-se um oxidante e reage com EG mesmo a temperatura ambiente. O ácido glicol resultante (HOCH_2COOH) é então convertido em ácido oxálico ($\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$) internamente.

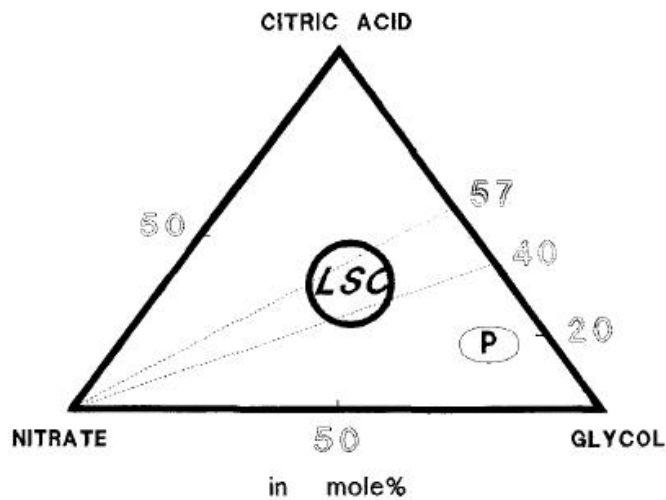


Figura 18 – Diagrama ternário da relação AC/EG (TAI; LESSING, 1992)

O ponto de gel representa uma composição crítica de AC – EG (mistura) na qual começa se formar um gel polimérico insolúvel na solução precursora padrão. No ponto de gel a solução perde significativamente sua solubilidade, o que implica na formação de uma rede tridimensional.

Pontos teóricos de gel numa mistura acidificada de AC e EG foram calculados por Tai. O cálculo indica que para gelatinar um mol de AC deveria ser adicionado 3/4 de mol de EG na mistura. Da mesma forma, 2/3 de mol de AC é necessário para um mol de EG para formar um gel altamente polimerizado.

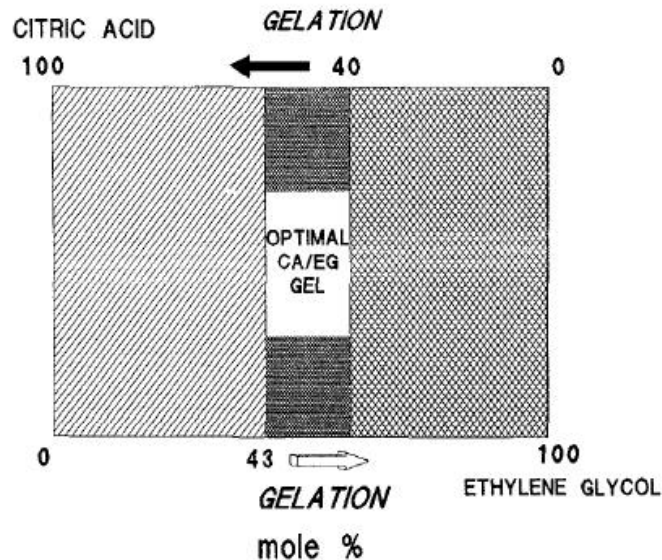


Figura 19 – Diagrama pseudo-binário da composição AC/EG (TAI; LESSING, 1992)

Composições teóricas para gelatinizar o sistema EG/AC ficam entre 40 e 57% mol de AC (43 – 60 % EG) como mostra a Figura 19. É importante saber que o cálculo foi feito para uma poliesterificação simples entre AC e EG, enquanto possíveis reações entre o ácido nítrico e AC ou EG foram ignoradas (TAI; LESSING, 1992).

3.2 Difração de Raios X

Uma das principais ferramentas para a caracterização estrutural dos materiais é a técnica de difração de Raios X. Esse método permite obter informações da rede cristalográfica dos materiais, já que a ordem de grandeza das distâncias interatômicas dos cristais é da mesma ordem do comprimento de onda dos Raios X,

dessa forma o cristal se comporta como uma rede de difração tridimensional espalhando as ondas eletromagnéticas nele incidentes.

Os Raios X possuem fótons com energias de 10 a 50 keV, o que permite sua penetração profunda no interior do cristal interagindo com as camadas eletrônicas dos átomos constituintes (BLAKEMORE, 1985). William Lawrence Bragg apresentou uma explicação simples para os feixes difratados por um cristal.

Supõe-se que um cristal seja formado por planos atômicos paralelos entre si e separados por uma distância constante d . Ao incidir um feixe de Raios X sobre esse cristal, o mesmo é refletido pelos planos de átomos paralelos em seu interior, sendo que cada plano interatômico reflete uma fração da radiação incidente. A difração ocorre quando as reflexões provenientes dos planos paralelos de átomos produzem interferência construtiva.

A diferença de caminho óptico para raios refletidos por planos adjacentes é $2d \sin \theta$, onde θ é o ângulo de incidência medido a partir do plano atômico. A interferência construtiva da radiação proveniente de planos sucessivos ocorre quando a diferença de caminho for um número inteiro n de comprimentos de onda λ de modo que:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad [31]$$

Essa relação é conhecida como Lei de Bragg.

Na reflexão especular, o ângulo de reflexão é igual ao ângulo de incidência. Assim, cada plano interatômico do cristal reflete especularmente os raios incidentes, como mostra a Figura 20.

Somente para certos valores de θ ocorre a interferência construtiva, sendo que cada plano reflete somente cerca de 0,1% da radiação incidente, no entanto cerca de 10^3 a 10^5 planos contribuem para a reflexão de Bragg num cristal perfeito (KITTEL, 1996).

A Lei de Bragg é uma consequência da periodicidade da rede, cuja reflexão só pode ocorrer para comprimentos de onda $\lambda \leq 2d$. Por essa razão, a luz não pode ser usada para produzir tal efeito. Essa lei também mostra que θ e λ não podem ser arbitrários. Os métodos padronizados de difração usados na análise de estruturas cristalinas são projetados para que essa condição seja satisfeita. Existem diferentes tipos de métodos de aplicação de Raios X.

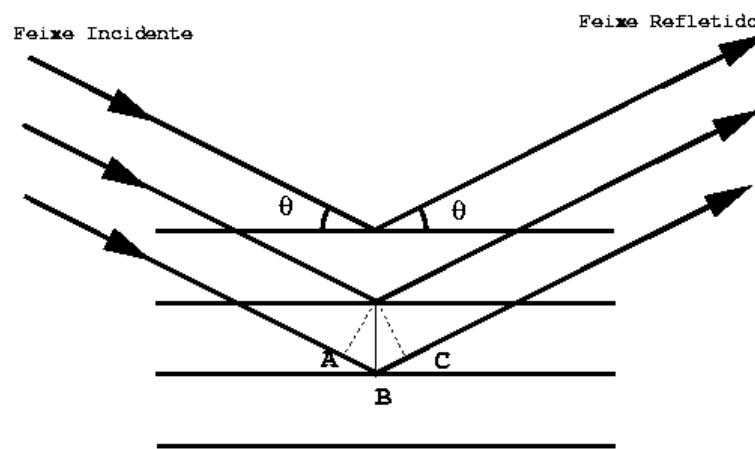


Figura 20 – Reflexão da Lei de Bragg

Método de Laue: neste método o material monocristalino recebe um feixe de Raios X com espectro contínuo de comprimentos de onda. O cristal seleciona e difrata os valores discretos de λ para os quais o ângulo θ e o espaçamento d satisfaçam a Lei de Bragg.

Método do cristal giratório: neste método o cristal gira em torno de um eixo fixo num feixe de Raios X. A variação do ângulo θ permite a formação de diferentes planos atômicos apropriados para a reflexão. O feixe é difratado num dado plano cristalino quando, durante a rotação, o valor de θ satisfaz a equação de Bragg (BLAKEMORE, 1985).

Método do pó: neste método uma radiação monocromática incide sobre o pó de um espécime triturado ou sobre grãos finos policristalinos contidos num tubo capilar com paredes finas. O método do pó é conveniente, justamente porque com ele

não é necessário o uso de um monocristal. Os Raios X serão difratados pelos cristalitos que estejam orientados casualmente formando um ângulo θ com o feixe e que satisfaça a lei de Bragg.

Na análise das amostras através da difração de Raios X, foi utilizado o método do pó.

A Equação [32] é utilizada para calcular os parâmetros de rede das amostras analisadas.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad [32]$$

onde d é a distância entre os planos interatômicos; a , b e c são os parâmetros de rede da estrutura ortorrômbica e h , k e l são os índices de Miller.

Isolando d na equação da Lei de Bragg e elevando ao quadrado (considerando $n = 1$):

$$d^2 = \frac{\lambda^2}{4 \sin^2 \theta} \quad [33]$$

Substituindo a Equação [32] na [33]:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left[\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right] \quad [34]$$

Através dessa equação pode-se calcular os parâmetros de rede da estrutura ortorrômbica (Figura 21), com relação aos ângulos de difração obtidos da difração de Raios X.

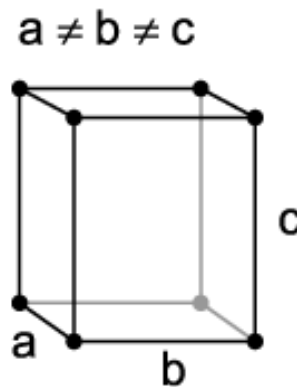


Figura 21 – Estrutura ortorrômbica

A fim de comparar os resultados dos cálculos teóricos, o programa CRYSFIRE de indexação foi utilizado (SHIRLEY, 2000). Como anteriormente mencionado, uma das informações importantes que pode-se obter através da difração de Raios X é a determinação da estrutura e as dimensões de sua cela unitária. Com avanços recentes em métodos para determinação de estrutura, e especialmente em refinamento Rietveld, esse estágio de indexação inicial é cada vez mais a principal dificuldade para a determinação de estrutura.

A indexação envolve um complexo processo de cálculos, sendo uma alternativa à utilização de programas específicos de indexação, como o CRYSFIRE. Este programa tem sido utilizado na literatura com o mesmo objetivo do cálculo dos parâmetros de rede em materiais (PALACIO *et al.*, 2005; PUTVINSKIS *at al.*, 2006; ADAM, 2005).

O CRYSFIRE é formado por um conjunto de programas que utilizam o sistema operacional DOS. Seu papel é fornecer um conjunto de ferramentas para auxiliar a preparação dos dados de difração de Raios X para o cálculo dos parâmetros de rede e volume da cela unitária e a indexação do padrão. Em sua utilização, o programa passa o controle para o roteiro mestre, que por sua vez executa o programa *CFmain*. Quando um comando de indexação é emitido, o controle passa para um roteiro secundário que aciona uma seqüência de programas que processam a indexação e fornecem possíveis soluções para a indexação de nosso composto. Uma análise um

pouco mais apurada dos resultados permite determinar a solução mais coerente ao sistema estudado.

3.3 Método de Rietveld

O refinamento Rietveld é uma metodologia em torno da técnica de difração de Raios X, que faz o uso de conceitos de cristalografia. Sendo assim, é importante conhecer os fundamentos para a interpretação dos dados do refinamento, tendo como requisitos básicos o conhecimento de cristalografia estrutural e difração de pó. Uma vantagem desse método é que não há a necessidade de qualquer tratamento prévio dos dados, uma vez que esses são analisados da forma como foram fornecidos pelo difratômetro (PAIVA-SANTOS, 2004).

O método surgiu como uma alternativa ao refinamento de estruturas cristalinas com dados da difração por policristais. Hugo Rietveld utilizava a difração de Raios X e de nêutrons em monocristais, para o refinamento e determinação de estruturas cristalinas. Posteriormente, juntou-se a um grupo interessado na construção de um difratômetro de nêutrons para dados de policristais (PAIVA-SANTOS, 2004).

Os primeiros materiais estudados apresentavam uma alta simetria e tinham picos de difração bem determinados. Mas, em compostos mais complexos, com baixa simetria e superposição de picos não era possível a realização de refinamentos pelo método da intensidade integrada (como era feito com os dados de monocristais). Utilizaram-se, então, de cálculos de intensidades de picos individuais e de picos superpostos. Rietveld passou a refinar os parâmetros relacionados com a forma do pico, obtendo as intensidades individuais. Até então, a largura do pico a meia altura era mantida fixa, e para os picos bem definidos utilizava-se a intensidade integrada. Posteriormente, a largura do pico a meia altura passou a ser refinada, assim como os picos bem determinados.

Em seus trabalhos, Rietveld utilizava uma função de Gauss (a qual funcionava bem para difração de nêutrons de baixa resolução) para o modelamento dos picos. Rietveld sugeriu que o método poderia ser usado com os dados da difração de Raios X, embora seu perfil não apresentasse a forma de uma função de Gauss, e sim a de uma função de Voigt, que é uma convolução de uma função de Gauss com uma função de Lorentz. Tal função envolve uma quantidade muito grande de cálculos, sendo inviável sua implementação devido aos recursos computacionais da época. Mesmo o método sendo promissor, aliado ao interesse em relacionar uma função que pudesse ser correlacionada com as características da amostra, não foi aceito de imediato. Rietveld apresentou seu primeiro esboço do método no 7^o Congresso da União Internacional de Cristalografia em Moscou, no ano de 1966. Mas foi somente em 1969 que o método de Rietveld passou a ganhar credibilidade. Desde que passou a ser implementado, o método de Rietveld teve muitos avanços significativos. Para a análise quantitativa de fases, por exemplo, esse é o método mais indicado quando a estrutura cristalina das fases presentes no material é conhecida (PAIVA-SANTOS, 2004).

De maneira sucinta, o processo de refinamento consiste no ajuste de parâmetros, de forma que o difratograma calculado se aproxime o melhor possível do difratograma experimental. Sendo que a melhor solução obtida no refinamento, corresponde ao melhor ajuste dos dados refinados. Desse modo, o refinamento só termina quando não for mais possível melhorar o ajuste do difratograma calculado ao experimental e é avaliado por índices como χ^2 e Rwp (parâmetros de convergência do método). Uma vez que o ajuste da curva calculada se aproxime da curva experimental, para um conjunto de parâmetros estruturais e instrumentais refinados, dizemos que os valores obtidos representam o melhor possível a estrutura cristalina real (PAIVA-SANTOS, 2004).

O refinamento dos parâmetros estruturais e instrumentais é realizado, a partir da minimização da soma dos quadrados da diferença entre a intensidade calculada e

a intensidade observada, sendo que a quantidade a ser minimizada é dada pela Equação [35].

$$R_y = \sum W_i (y_i - y_{ci})^2 \quad [35]$$

onde W_i é um fator de peso para cada ponto medido, y_i é a intensidade observada em cada passo, y_{ci} é a intensidade calculada em cada passo.

A intensidade calculada y_{ci} para cada ponto é dada pela Equação [36].

$$y_{ci} = \phi_{rsi} S J_h L p_h |F_h|^2 G_{hi} a_{hi} P_h + y_{bi} \quad [36]$$

onde:

ϕ_{rsi} é a correção de rugosidade superficial

S é o fator de escala

J_h é a multiplicidade de reflexão

$L p_h$ é o fator de Lorentz e de polarização

F_h é o fator de estrutura

G_{hi} e a_{hi} são a função de perfil e função de assimetria, respectivamente

P_h é o fator de correção para a orientação preferencial

y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo

A superposição de picos é muito comum e para considerar os pontos nessas regiões podemos calcular y_{ci} de uma maneira geral pela Equação [37].

$$y_{ci} = \phi_{rsi} S \Sigma_h J_h L p_h |F_h|^2 G_{hi} a_{hi} P_h + y_{bi} \quad [37]$$

A somatória envolve todas as reflexões que contribuem para a intensidade do ponto. Além dessa, outra deve ser incluída para levar em conta a superposição

devida à presença de mais de uma fase cristalina. A Equação [38] é atualmente usada no método de Rietveld.

$$y_{ci} = \phi_{rsi} \Sigma_{\phi} S_{\phi} \Sigma_{h\phi} J_{h\phi} L p_{h\phi} |F_{h\phi}|^2 G_{h\phi i} a_{h\phi i} P_{h\phi} + y_{bi} \quad [38]$$

Analisando o difratograma, vê-se que suas diferentes reflexões apresentam intensidades diferentes. Se forem considerados somente os fatores geométricos como a lei de Bragg para a obtenção de um padrão de difração, todas as reflexões apresentariam a mesma intensidade. Porém, como pode se observar na equação da intensidade utilizada pelo método de Rietveld, vários fatores interferem na intensidade dos picos de difração (BLEICHER *at al.*, 2000). Alguns desses fatores serão descritos a seguir.

Fator de estrutura é a função de onda do Raio X refletido pelo plano (hkl) de uma cela unitária do cristal. Seu módulo corresponde à razão da amplitude da radiação espalhada pelo plano (hkl) de uma cela unitária, pela radiação espalhada por um único elétron nas mesmas condições e é definido pela Equação [39]:

$$F_{(hkl)} = \sum_{j=1}^N n_j f_j \sum_r \exp[2\pi i(hx_{jr} + ky_{jr} + lz_{jr})] \quad [39]$$

onde

$$f_j = f_{j0} \exp[-B_j(\sin \theta / \lambda)^2] \quad [40]$$

O termo f_j é o fator de espalhamento atômico, que indica o quanto um átomo pode espalhar radiação, de um certo comprimento de onda, incidente num dado ângulo, sendo esse termo uma característica de cada átomo. Normalmente seus valores são dados em termos de $\sin \theta / \lambda$, que expressa o quociente entre a amplitude

da onda espalhada por um átomo, e a amplitude da onda espalhada por um elétron. O termo B_j corresponde ao deslocamento atômico, e o termo f_{j0} corresponde ao fator de espalhamento para o átomo em repouso.

Na Figura 22 é possível observar como o fator de espalhamento atômico do elemento Sr varia com $\sin \theta / \lambda$, e com o deslocamento atômico B_j . Note que mesmo para o átomo em repouso ($B_j = 0$), a capacidade de espalhamento do átomo se reduz com o aumento do ângulo 2θ . Note também que quando se considera o deslocamento atômico, a queda da curva fica mais acentuada. Na equação do espalhamento atômico, temos que x_{jr} , y_{jr} , e z_{jr} correspondem às coordenadas fracionárias do átomo j na r^{a} posição equivalente, e que h , k e l correspondem aos índices de Miller da reflexão. Observa-se que o fator de estrutura deve ser calculado para todos os N átomos da cela unitária, sendo que o termo imaginário i na equação, evidencia que o fator de estrutura expressa tanto a amplitude, quanto a fase da onda (PAIVA-SANTOS, 2004).

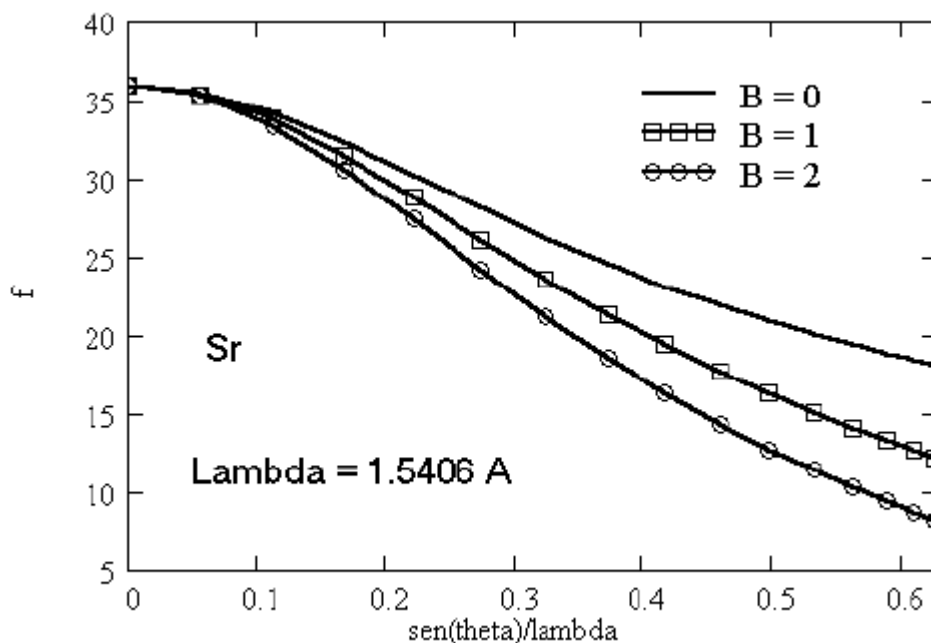


Figura 22 – Fator de espalhamento atômico do elemento Estrôncio

O fator de Lorentz e o fator de polarização são fatores geométricos que afetam a intensidade difratada. Ambos interferem na intensidade de um pico de difração, sendo expressos em conjunto de acordo com a Equação [41].

$$I = |F^2|p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) e^{-2M} \quad [41]$$

onde:

I é a intensidade

$|F^2|$ é o fator de estrutura

p é o fator de multiplicidade

$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$ é o fator de Lorentz e o fator de polarização

e^{-2M} é o fator de temperatura.

Além dos fatores geométricos, sabe-se que, planos que tenham a mesma distância interplanar difratam no mesmo pico de difração. Como por exemplo, os planos (100), (010) e (001) em uma cela cúbica. Considerando os termos que possuam o valor -1 , temos um total de seis planos contribuindo para a mesma reflexão. Isso implica em um fator de multiplicidade igual a seis. Sendo assim, temos mais de um plano contribuindo para a mesma reflexão, o que interfere na intensidade dos picos.

O efeito da vibração atômica sobre o espalhamento atômico, e conseqüentemente sobre as intensidades dos picos de difração, e os efeitos da rugosidade superficial sobre as intensidades relativas dos picos de Bragg variam com $\sin \theta$ de acordo com a expressão:

$$I = C \exp[-Df(\sin \theta)] \quad [42]$$

Para a rugosidade superficial, C e D são variáveis, e $f(\sin \theta)$ corresponde à $1/(\sin \theta)$. Para o fator de espalhamento atômico, C corresponde a f_{jo} , D é o deslocamento atômico isotrópico B_j , e $f(\sin \theta)$ corresponde a $(\sin \theta / \lambda)^2$.

A diferença nos dois casos é que, para a rugosidade superficial o efeito é a diminuição da intensidade a baixos ângulos, enquanto que para o deslocamento atômico isso ocorre a altos ângulos, a medida que essas características se tornam mais acentuadas. De outro modo, quanto maior a rugosidade superficial, menor serão as intensidades a baixo ângulo, e quanto maiores os valores de B_j , mais baixas serão as intensidades a alto ângulo.

Se o efeito da rugosidade superficial for relevante, mas não esteja sendo refinado, então o deslocamento atômico poderá convergir para valores muito pequenos, ou negativos (sem significado físico), de modo a aumentar a intensidade a alto ângulo. Além do mais, a rugosidade superficial não deve ser tratada como uma característica da fase, mas sim como uma característica da amostra, já que as partículas estão distribuídas de forma aleatória (PAIVA-SANTOS, 2004).

O método de Rietveld se baseia em funções que se ajustem à forma dos picos de difração. Essa função deve ser normalizada, ou seja, a integral entre limites infinitos negativos e positivos deve ser igual a um, para que a intensidade integrada dos picos não seja alterada por fatores não intrínsecos às características do material. Sabe-se que o alargamento instrumental e as características físicas da amostra possuem a forma de uma função de Voigt, que serve adequadamente para se ajustar a um pico de Bragg. Entretanto, o perfil de um pico de difração não pode ser modelado por apenas uma função, uma vez que sua forma é definida por vários efeitos, cada um descrito por uma função distinta. Por exemplo, utiliza-se uma função para a forma geral, outra para características físicas, outra para a descrição do alargamento instrumental, assim por diante (PAIVA-SANTOS, 2004).

Na literatura são encontrados diversos trabalhos que utilizam a função chamada de Pseudo-Voigt (PV) de Thompson-Cox-Hasting (TCHZ) modificada por

Young (YOUNG; SAKTHIVEL, 1988), que permite a determinação da microestrutura isotrópica, está representada pela Equação [43].

$$PV - TCHZ = \eta L(X) + (1 - \eta)G(X) \quad [43]$$

Nessa equação, $L(X)$ e $G(X)$ são respectivamente as funções Lorentziana e Gaussiana, e η corresponde ao parâmetro de forma de perfil.

A largura a meia altura dos picos de difração pode ser decomposta nas contribuições de Gauss (H_G) e de Lorentz (H_L), sendo estas descritas como:

$$H_G = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + Z/\cos^2 \theta)^{1/2} \quad [44]$$

e

$$H_L = X \tan \theta + Y/\cos \theta \quad [45]$$

Nas quais os parâmetros V e W estão relacionados ao alargamento instrumental, os parâmetros U e X ao alargamento devido aos efeitos das microdeformações, e os parâmetros Z e Y ao alargamento devido ao tamanho de cristalitos (PAIVA-SANTOS, 2004).

O GSAS (*General Structure Analysis System*) é formado por um conjunto de programas em sistema DOS, que permite o processamento e análise de estruturas cristalinas obtidas através do método do pó (DRX) ou de difração de nêutrons. Para os refinamentos utiliza-se uma interface gráfica windows, o EXPGUI, que facilita o acesso aos programas, e também a manipulação dos dados. Desse modo, para o refinamento de uma estrutura cristalina pelo método de Rietveld são fornecidos para o programa, além do arquivo contendo os dados experimentais, mais dois tipos de

arquivos. O primeiro, também chamado de arquivo CIF (*Crystallographic Information File*) contém os dados da fase como, por exemplo, os parâmetros de cela unitária, o grupo espacial, e as operações de simetria. O segundo arquivo, também chamado de arquivo PRM, contém os parâmetros de alargamento instrumentais do difratômetro utilizado. Uma vez fornecido para o programa o modelo estrutural, o arquivo experimental, e as informações instrumentais, procede-se com o refinamento dos seguintes parâmetros:

- Instrumentais: Background, fator de escala e deslocamento da amostra.
- Estruturais: Parâmetros de rede, assimetria, coordenadas atômicas, deslocamentos atômicos, fator de ocupação, rugosidade superficial e orientação preferencial.
- Mistos: Parâmetros da função de perfil

Uma vez que o refinamento seja considerado satisfatório, os valores dos parâmetros refinados poderão fornecer, por exemplo, os índices de Miller das reflexões, os parâmetros de rede da cela unitária, as posições atômicas, as distâncias e ângulos entre os átomos, os fatores de ocupação, e a largura a meia altura dos picos (FWHM). Os valores de alguns parâmetros relacionados à função de perfil utilizada podem então, serem utilizadas no cálculo do tamanho de cristalitos e microdeformações.

Um refinamento chegou ao seu fim quando os parâmetros não variam mais e a função minimização atingiu o valor mínimo. A convergência do método deve ser acompanhada através de alguns índices calculados ao final de cada ciclo de refinamento. Esses índices são o R ponderado (R_{wp}), “goodness of fit” (S) e R_{BRAGG} . Os cálculos realizados pelos programas do método de Rietveld comparam o desvio padrão de cada parâmetro (σ_{p_j}) com a variação desses parâmetros (Δp_j) após cada ciclo de refinamento. O usuário define um valor ε , e se a razão $\Delta p_j / \sigma_{p_j}$ para todos os

parâmetros for menor que o ε definido então o refinamento é interrompido e uma mensagem com o aviso é enviado ao usuário (PAIVA-SANTOS, 2004).

O Rwp é definido como:

$$Rwp = 100 \left(\frac{\sum_j w_j (y_{oj} - y_j)^2}{\sum_j w_j y_{oj}^2} \right)^{1/2} \quad [46]$$

O denominador dessa equação é exatamente a função minimização. Esse é o índice que deve ser analisado para verificar se o refinamento está convergindo. Se Rwp está diminuído, então o refinamento está sendo bem sucedido e ao final do refinamento ele não deve mais estar variando, indicando que o mínimo já foi atingido.

$$S = \frac{Rwp}{Rexp} \quad [47]$$

onde Rexp é o valor esperado estatisticamente para o Rwp, e S deve estar próximo de 1 ao final do refinamento. Rexp é dado por:

$$Rexp = 100 \left[\frac{(N - P)}{\sum w_j (y_{oj})^2} \right]^{1/2} \quad [48]$$

N é o número de pontos efetivamente sendo utilizados no refinamento e P é o número de parâmetros refinados.

Para avaliar a qualidade do modelo estrutural refinado, deve-se calcular R_{BRAGG} , dado pela Equação [49].

$$R_{BRAGG} = 100 \left[\frac{(\sum |I_0 - I_c|)}{(\sum I_0)} \right] \quad [49]$$

O método de Rietveld foi implementado na análise das amostras.

3.4 Medidas Magnéticas

As medidas de magnetização são geradas a partir de medidas diretas do momento magnético da amostra. Medidas magnéticas DC determinam o valor de equilíbrio da magnetização na amostra. A amostra é magnetizada por um campo constante e a medida do momento magnético é tomada, lembrando que a magnetização é dependente do campo aplicado $M_{DC}(H)$, ou simplesmente $M(H)$.

Os momentos magnéticos podem ser medidos usando as técnicas de força, torque ou indução. As medidas indutivas são feitas pelo momento relativo da amostra a um conjunto de sensores por uma vibração qualquer. Em magnetômetros convencionais mede-se a voltagem induzida pelo movimento do momento magnético da amostra em um conjunto de sensores de cobre. Uma técnica mais sensível usa supercondutores e um sensor SQUID para medir o fluxo magnético nas bobinas de detecção, e os magnetômetros indutivos podem, também, ser usados em medidas magnéticas AC.

Outros tipos de medidas magnéticas DC geralmente são de magnetização em função da temperatura, as quais fornecem temperaturas de transição, como a temperatura de Néel do estado antiferromagnético ou a temperatura de Curie do estado ferromagnético para o paramagnético.

Nas amostras deste trabalho, curvas de magnetização versus temperatura foram tomadas em procedimentos ZFC (*Zero Field Cooling*), ou seja, a amostra é resfriada a campo nulo até a temperatura de medida inicial, então um campo é aplicado e a medida é realizada subindo a temperatura com o campo constante aplicado. Também foram tomadas medidas da curva FC (*Field Cooling*), isto é, aplica-

se campo magnético na amostra e baixa-se sua temperatura, enquanto as medidas são realizadas. A Figura 23 representa uma curva representativa ZFC – FC.

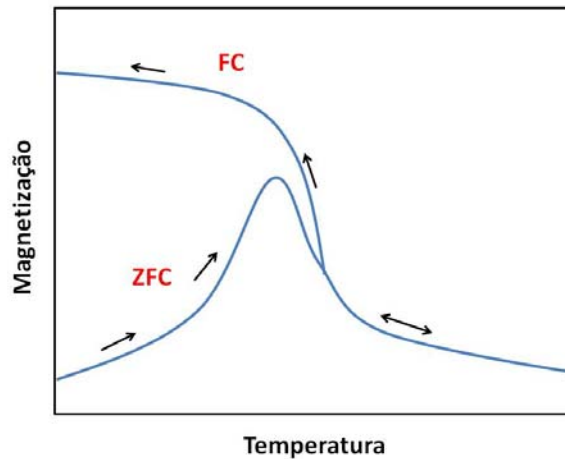


Figura 23 – Curvas representativas ZFC e FC

Além das medidas de magnetização em função da temperatura, foram tomadas as de magnetização em função do campo aplicado. Nessas medidas a temperatura é mantida constante e o campo magnético é variável.

Inicialmente a amostra é resfriada a campo nulo e mantida nessa temperatura, quando o campo é aumentado até atingir a magnetização de saturação. O campo passa a ser diminuído, tornando-se nulo e indo para valores negativos até que se atinja uma nova saturação quando ocorre um novo aumento do campo criando um ciclo de histerese, a partir do qual pode-se obter as informações de coercividade e remanência.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Síntese das Amostras

Nesta seção do capítulo são descritas as condições de preparo das amostras estudadas neste trabalho. Os compostos base foram chamados de EMO (ErMnO_3) e ECO (ErCoO_3), e os de composição relativa Co/Mn foram chamados de Co40 ($\text{ErCo}_{0,40}\text{Mn}_{0,60}\text{O}_{3-\delta}$), Co50 ($\text{ErCo}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{O}_{3-\delta}$) e Co60 ($\text{ErCo}_{0,60}\text{Mn}_{0,40}\text{O}_{3-\delta}$).

Os cálculos estequiométricos para o preparo de 0,4 g da amostra desejada foram efetuados com os valores indicados na Tabela 1.

Especificamente para a amostra ECO, após a mistura dos compostos precursores, mais exatamente no final do processo de retirada do excesso de água, verificou-se a formação de precipitado. Porém, após o aumento da temperatura o precipitado foi dissolvido e o ponto de gel foi atingido.

A pirólise do gel de todas as amostras foi feita a 200 °C, mas quando retirada da mufla, a amostra ECO não havia sido totalmente queimada, restando um sólido bastante rígido no fundo do béquer. Esse material foi então queimado novamente, desta vez a 280 °C, formando o pó cerâmico (chamado comumente de carvão) esperado.

Tabela 1 - Massas dos reagentes de partida para a síntese do citrato metálico

| Composto | Reagentes de partida | Massa /g |
|--|--|---------------------|
| ErMnO ₃ | Óxido de Érbio (Er ₂ O ₃) marca Aldrich Chem. 99,99+% | 0,282 |
| | Carbonato de Manganês (MnCO ₃) marca Aldrich Chem. 99,9+% | 0,169 |
| | Ácido Cítrico (C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O) marca Synth | 1,695 |
| | Etilenoglicol P.A. marca Synth | 1,129 |
| ErCoO ₃ * | Óxido de Érbio (Er ₂ O ₃) marca Aldrich Chem. 99,99+% | 0,418 |
| | Nitrato de Cobalto (Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O) marca Aldrich Chem. 98+% | 0,650 |
| | Ácido Cítrico (C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O) marca Synth | 2,523 |
| | Etilenoglicol P.A. marca Synth | 1,682 |
| ErCo _{0,40} Mn _{0,60} O ₃ | Óxido de Érbio (Er ₂ O ₃) marca Aldrich Chem. 99,99+% | 0,281 |
| | Carbonato de Manganês (MnCO ₃) marca Aldrich Chem. 99,9+% | 0,102 |
| | Nitrato de Cobalto (Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O) marca Aldrich Chem. 98+% | 0,176 |
| | Ácido Cítrico (C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O) marca Synth | 1,704 |
| | Etilenoglicol P.A. marca Synth | 1,136 |
| ErCo _{0,50} Mn _{0,50} O ₃ | Óxido de Érbio (Er ₂ O ₃) marca Aldrich Chem. 99,99+% | 0,281 |
| | Carbonato de Manganês (MnCO ₃) marca Aldrich Chem. 99,9+% | 0,084 |
| | Nitrato de Cobalto (Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O) marca Aldrich Chem. 98+% | 0,216 |
| | Ácido Cítrico (C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O) marca Synth | 1,688 |
| | Etilenoglicol P.A. marca Synth | 1,125 |
| ErCo _{0,60} Mn _{0,50} O ₃ | Óxido de Érbio (Er ₂ O ₃) marca Aldrich Chem. 99,99+% | 0,280 |
| | Carbonato de Manganês (MnCO ₃) marca Aldrich Chem. 99,9+% | 0,262 |
| | Nitrato de Cobalto (Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O) marca Aldrich Chem. 98+% | 0,067 |
| | Ácido Cítrico (C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O) marca Synth | 1,688 |
| | Etilenoglicol P.A. marca Synth | 1,125 |

* Quantidade de reagentes para sintetizar 0,6 g do material.

Depois da etapa da síntese as amostras EMO e ECO receberam tratamentos térmicos apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Primeira série de tratamentos térmicos dos compostos base

| Temperatura (°C) | Tempo (h) |
|------------------|-----------|
| 400 | 4 |
| 800 | 4 |
| 1100 | 4 |

Após os tratamentos térmicos foram realizadas medidas de DRX, mas os compostos base não formaram a fase desejada. Foi feita, então, uma nova síntese para a obtenção das novas amostras de ErMnO_3 e ErCoO_3 .

Os sais e óxidos precursores foram separados em quantidade estequiométrica para a preparação de 0,4g de ErMnO_3 e 0,6g de ErCoO_3 . O $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi deixado na estufa a 40 °C durante 20 minutos para a retirada do excesso de umidade. No processo final da mistura das soluções precursoras, após a adição de etilenoglicol, foi feito o ajuste do pH utilizando etilenodiamina, atingindo 3, 5 e 4 para as amostras de composição relativa, EMO e ECO respectivamente. Quando o ponto de gel foi atingido ambas as amostras dos compostos base foram queimadas a 350 °C durante 4 horas, e aproximadamente metade da amostra ECO foi reservada.

As amostras ECO e EMO receberam apenas tratamento térmico no ar atmosférico e as demais amostras foram tratadas em ar e oxigênio, e a Tabela 3 mostra os tratamentos térmicos realizados e o tempo de duração de cada um.

Os tratamentos térmicos de oxigenação das amostras de composição relativa ocorreram após os tratamentos indicados na Tabela 3 e foram feitas por um período de 12h em temperatura de 600 °C.

Tabela 3 – Tratamentos térmicos das amostras após a queima do gel

| Temperatura (°C) | Tempo (h) |
|------------------|-----------|
| 500 | 4 |
| 700 | 8 |
| 900 | 12 |
| 1000 | 12 |
| 1100 | 12 |

Nos intervalos dos tratamentos as amostras foram moídas em um almofariz de ágata, para atingir uma maior homogeneidade.

Para a amostra EMO foram realizados estudos de difração de Raios X (DRX) depois dos tratamentos térmicos em 900 °C, 1000 °C e 1100 °C, mas a formação da fase desejada só ocorreu após a última queima do pó, na qual também pôde ser observada uma mudança na coloração, tornando-se azul, num tom bastante escuro. Nos demais compostos as medidas de DRX foram feitas apenas depois do último tratamento (os dados de DRX serão apresentados na próxima seção).

Nas amostras de composição relativa foram feitos estudos por complexometria (titetração redox) para a determinação da estequiometria de oxigênio (LISBOA-FILHO *et al.*, 2005). Os valores obtidos para as que foram tratadas em ar indicaram $3 \pm \delta = 2,80 (\pm 0,05)$ e para as tratadas em fluxo de oxigênio, $3 \pm \delta = 2,95 (\pm 0,05)$

4.2 Caracterização Estrutural

As medidas de difração de Raios X foram tomadas em um difratômetro Rigaku modelo AFC-7 da Faculdade de Ciências da UNESP no câmpus de Bauru e em um difratômetro Siemens D5000 da UMR 6226 no *Sciences Chimiques de Rennes da Université Rennes 1* na França

As primeiras amostras analisadas foram as com composições relativas: Co40, Co50 e Co60. Para a determinação de fases estruturais e dos parâmetros de rede, os difratogramas usualmente são comparados com as fichas JCPDF (*THE INTERNATIONAL CENTER OF DIFFRACTION DATA*) através do programa *Search-Match*. Como a ficha cristalográfica do composto $\text{Er}(\text{Co},\text{Mn})\text{O}_3$ não é disponível, a primeira opção seria a do composto base ErMnO_3 (Figura 24), porém esse composto não possui a mesma estrutura cristalográfica que as manganitas com cobalto na composição química – este possui estrutura hexagonal.

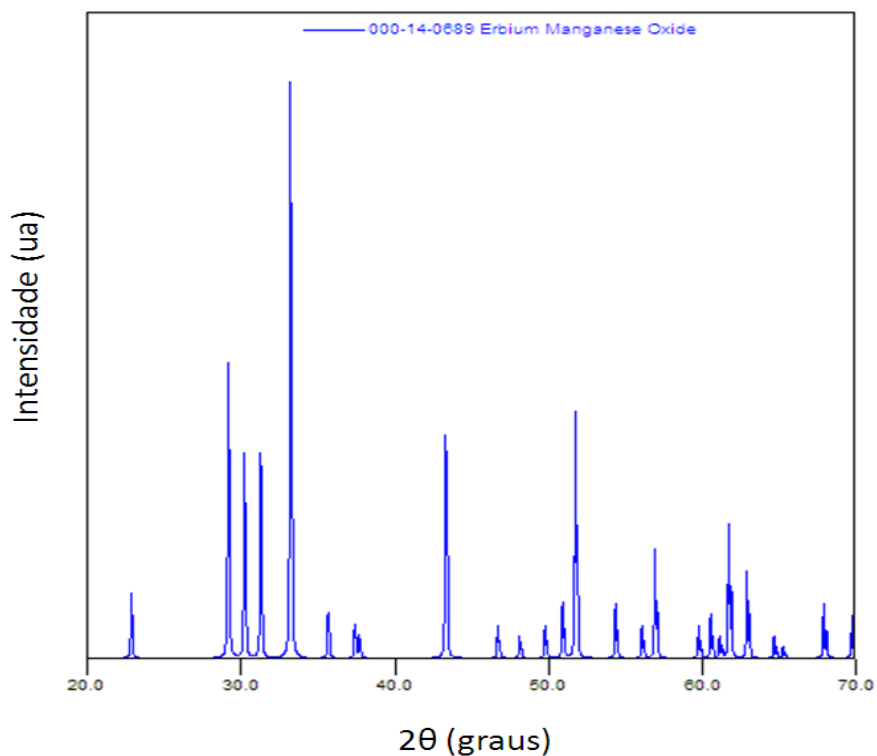


Figura 24 – Difratograma do composto ErMnO_3

Quando comparados os difratogramas indicados pela Figura 24 e pela Figura 25 fica clara a discrepância entre as posições dos picos, sendo necessária a utilização de um outro composto para a classificação dessas amostras de composição variada Co/Mn.

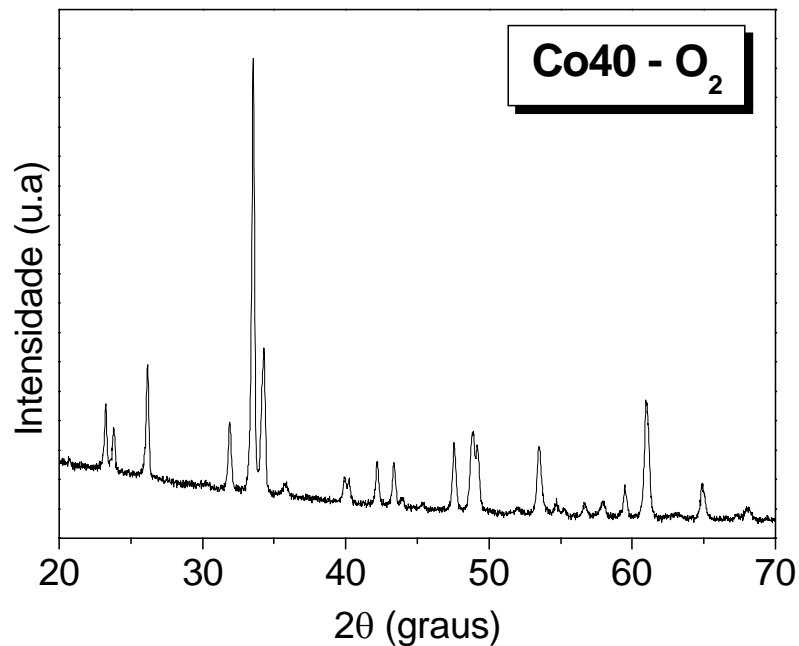


Figura 25 – Difratoograma experimental da amostra Co40

Assim, buscou-se um outro composto de estrutura perovskita que continha átomos semelhantes na busca da identificação do composto sintetizado. Depois da análise de diversas das fichas JCPDF chegou-se a conclusão que o composto $\text{Ho}_2\text{CoMnO}_6$, (Figura 26) apresenta picos em posições próximas aos obtidos experimentalmente, além de possuir a mesma estrutura perovskita ortorrômbica do composto estudado. Assim, foi possível iniciar o cálculo teórico, mesmo que de maneira limitada, dos parâmetros de rede e do volume da cela unitária dos compostos sintetizados, utilizando a sistemática a seguir.

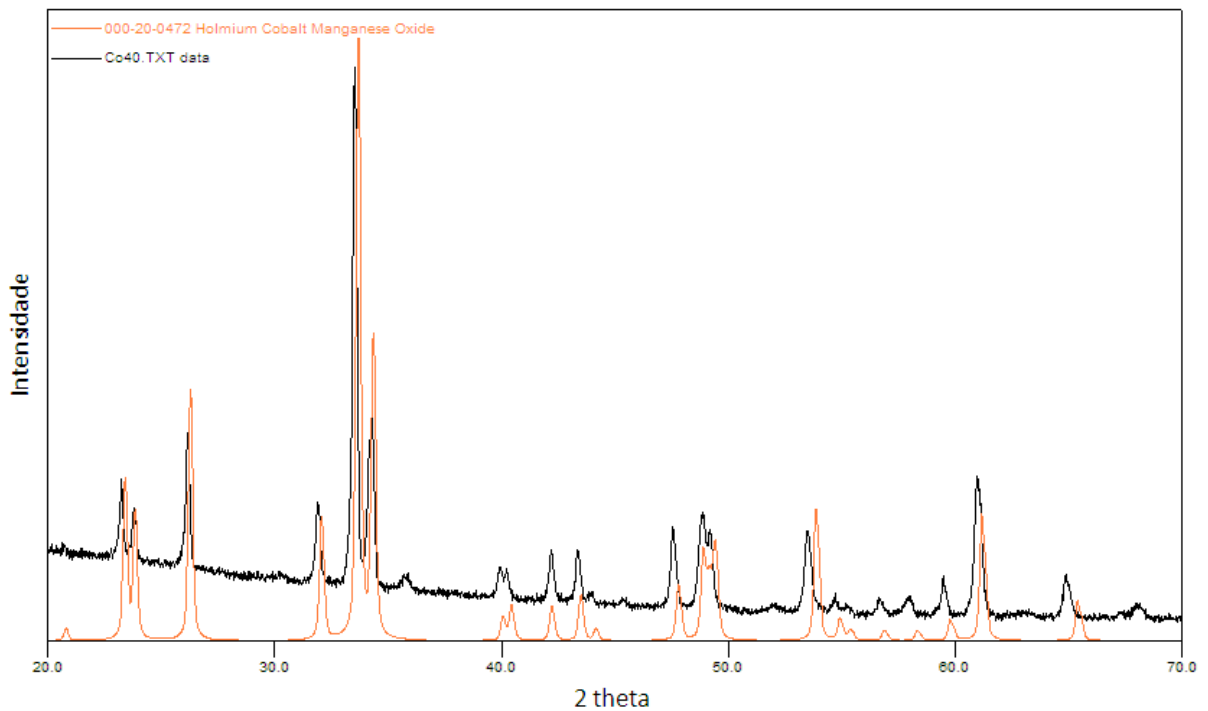


Figura 26 – Difratoograma do composto $\text{Ho}_2\text{CoMnO}_6$

Com o objetivo de calcular os parâmetros de rede, foi utilizada a Equação [34] que relaciona tais parâmetros com os índices de Miller, com o comprimento de onda e com o ângulo de incidência do feixe de Raios X. Neste primeiro passo, os parâmetros de rede foram calculados de maneira teórica.

Para calcular o primeiro parâmetro de rede, procurou-se nas fichas cristalográficas os picos que tivessem os índices de Miller na forma $(00l)$, já que a equação para determinação dos parâmetros de rede possui três incógnitas e, assim, duas delas poderiam ser eliminadas. Havendo mais de um pico com esses índices de Miller, encontrou-se o valor médio de:

$$\frac{\text{sen}^2\theta}{l^2} \quad [50]$$

Dessa forma o valor obtido foi utilizado na Equação [34], permitindo a determinação do parâmetro de rede c .

Procurou-se pelo pico mais intenso cujos índices de Miller tivessem a forma $(0kl)$, para a determinação do parâmetro de rede b . Por fim, foi usado o pico mais intenso com os índices de Miller do tipo (hkl) , para a determinação do parâmetro de rede a . A partir dos parâmetros de rede calculados, foram determinados os ângulos (2θ) para os picos dos difratogramas experimentais, com a finalidade de verificar algum erro nos valores 2θ .

Na Figura 27, Figura 28 e Figura 29 estão presentes os difratogramas com os picos identificados e outros pequenos que não puderam ser pelo método acima e que, inicialmente pareciam pertencer a fases secundárias (assinalados por símbolos).

Para os cálculos teóricos dos parâmetros de rede c foram utilizados os picos assinalados em vermelho, para os parâmetros de rede b , os picos em azul e para os parâmetros de rede a , o mais intenso (assinalado em verde).

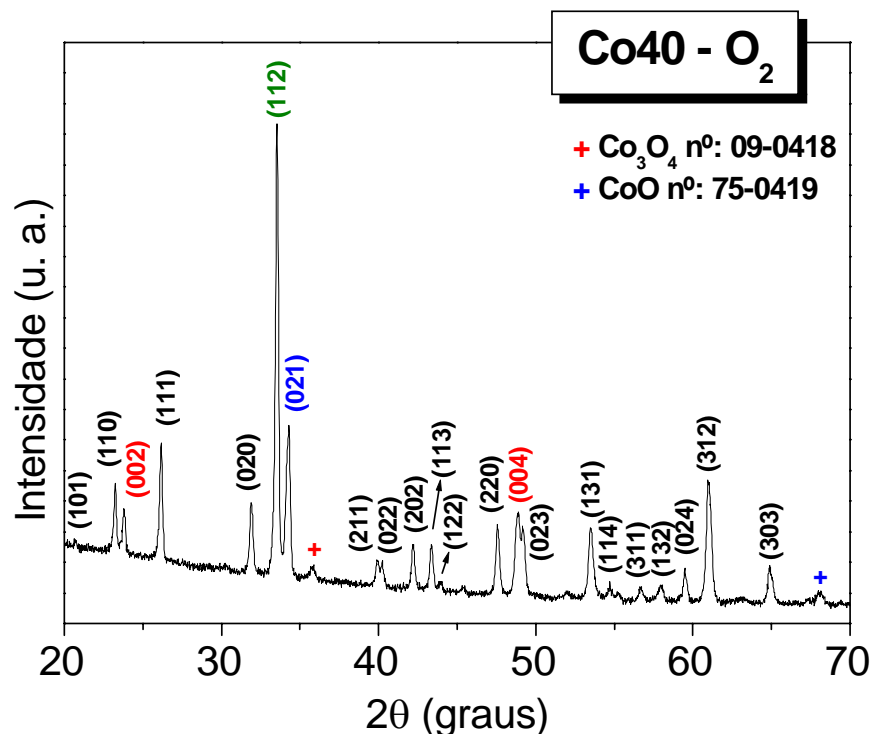


Figura 27 – Gráfico de difração de Raios X da amostra Co40

Na Figura 27 pode ser observada a possível existência de uma pequena fração de fases secundárias correspondentes a Co_3O_4 e CoO .

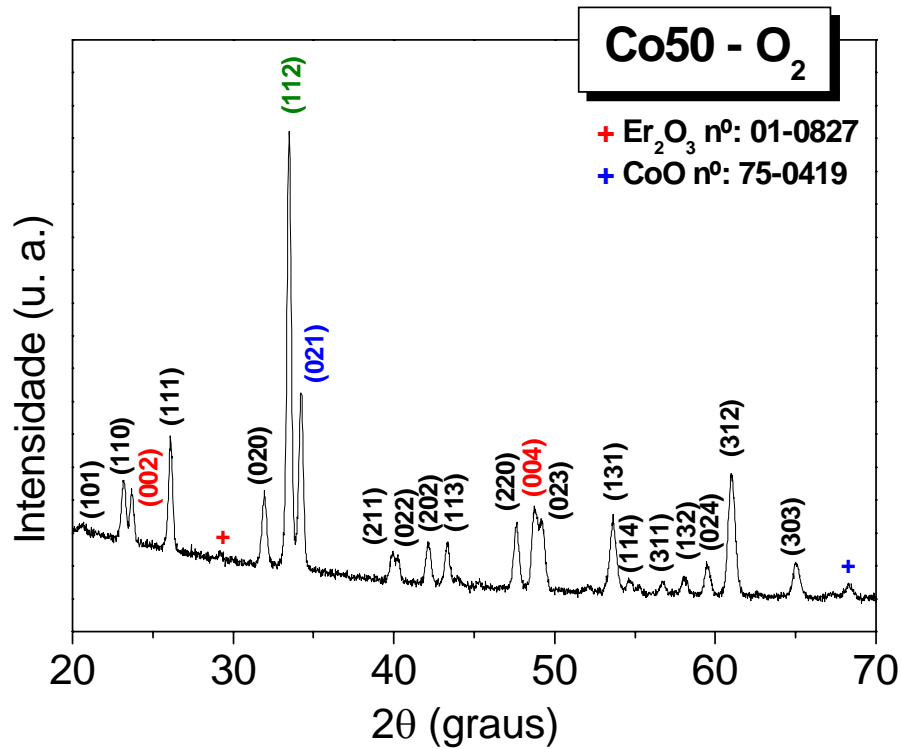


Figura 28 – Gráfico de difração de Raios X da amostra Co50

Na Figura 28 estão presentes dois picos de fases secundárias correspondentes a Er_2O_3 e CoO .

As mesmas fases secundárias encontradas na amostra Co50 foram encontradas na amostra a qual corresponde a Figura 29.

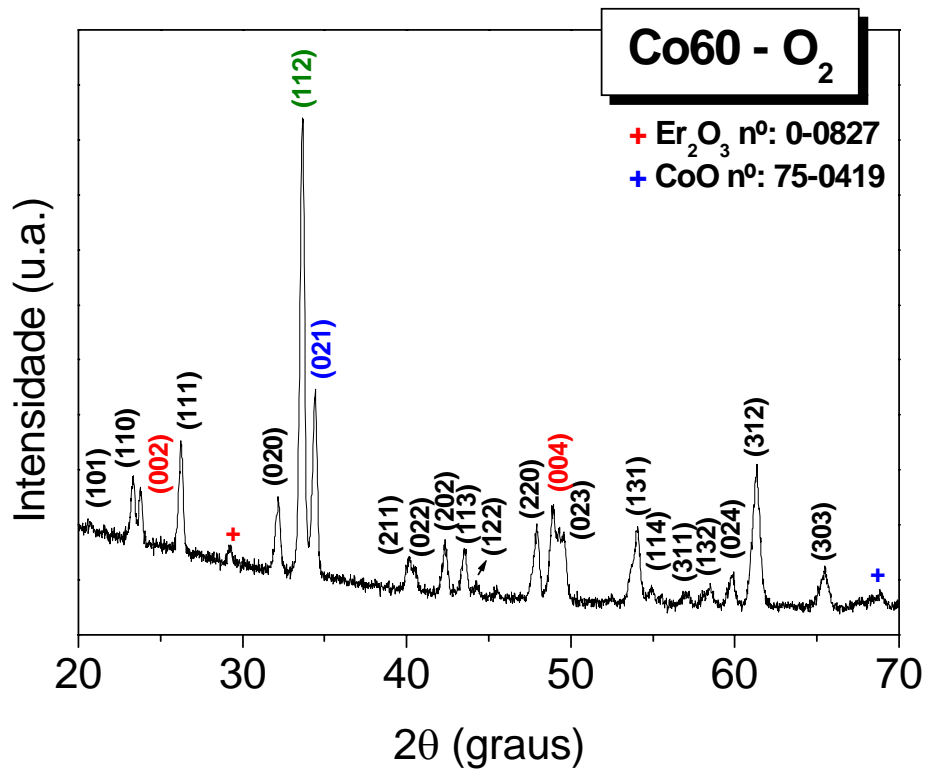


Figura 29 – Gráfico de difração de Raios X da amostra Co60

Uma constatação importante pode ser observada na Figura 30. Nela ocorre um deslocamento dos picos conforme a composição relativa de manganês e cobalto na amostra; quanto maior a quantidade de cobalto, mais o pico se desloca para a direita.

Esse deslocamento observado nos picos mais intensos tem uma possível relação com as variações não monotônicas dos parâmetros de rede.

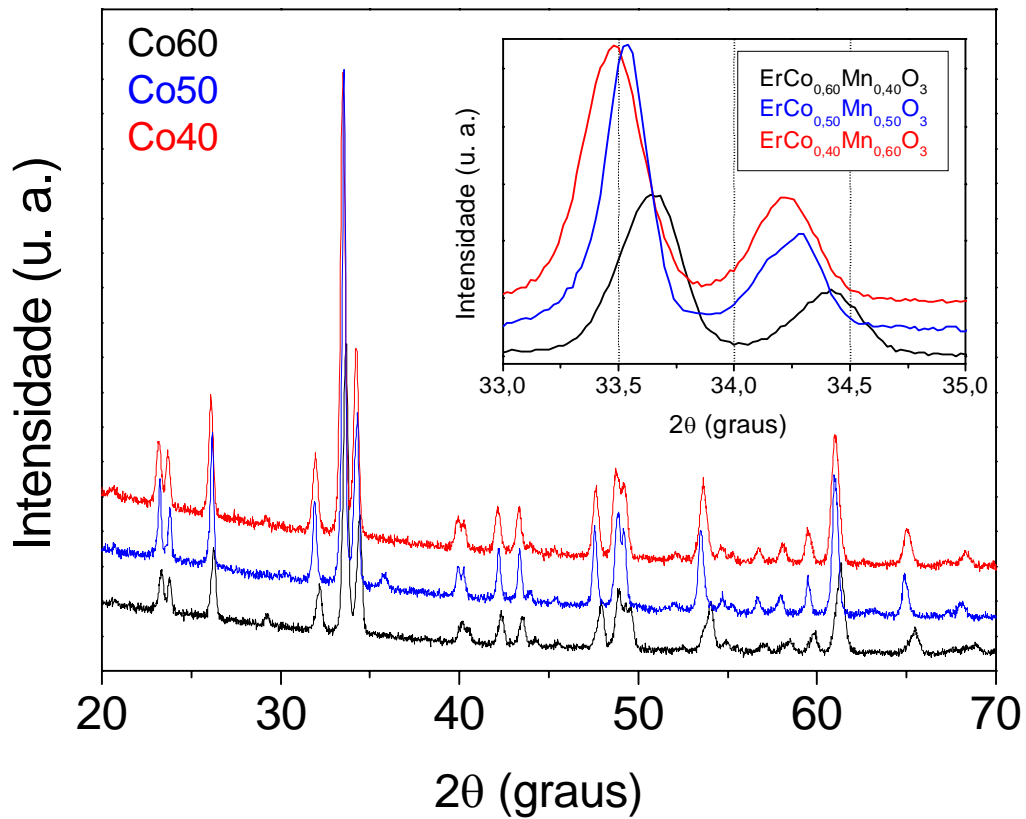


Figura 30 – Gráfico de difração de Raios X de todas as amostras de composição relativa, tratadas em O_2

A Tabela 4 mostra os valores dos parâmetros de rede e do volume da cela unitária obtidos através dos cálculos teóricos.

Tabela 4 – Resultados obtidos pelo cálculo teóricos das amostras $ErCo_xMn_{1-x}O_3$ tratadas em O_2

| | Co40 | Co50 | Co60 |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Parâmetro de rede a | 5,2465 Å | 5,2285 Å | 5,1799 Å |
| Parâmetro de rede b | 5,5782 Å | 5,5891 Å | 5,5555 Å |
| Parâmetro de rede c | 7,4640 Å | 7,4876 Å | 7,4652 Å |
| Volume da cela | 218,44 Å ³ | 218,81 Å ³ | 214,83 Å ³ |

A Figura 31 mostra a variação dos parâmetros de rede com a concentração de cobalto. O parâmetro de rede a está representado pela cor preta, o parâmetro de rede b esta representado pela cor vermelha e o parâmetro de rede c pela cor azul.

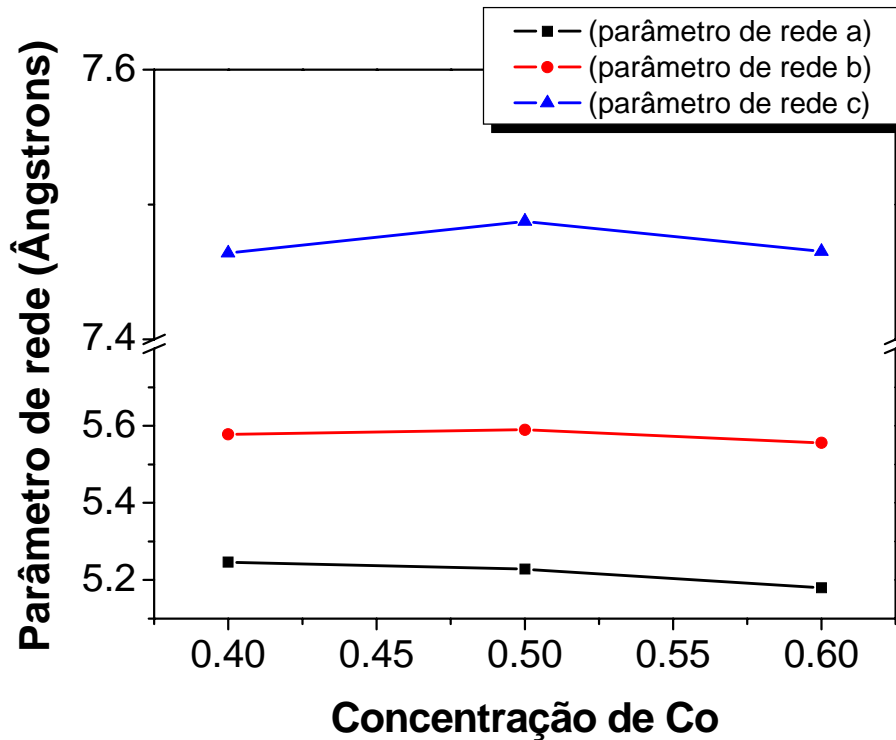


Figura 31 – Gráfico da variação do parâmetro de rede com a concentração de Co

Da análise dos resultados obtidos é possível observar que o parâmetro de rede c varia não monotonicamente com uma máximo para a amostra Co50. Esse comportamento está de acordo com outros observados para o mesmo sistema em amostras cerâmicas preparadas por rotas físicas de reação no estado sólido (PEÑA, 2007).

A variação no parâmetro de rede c pode estar associada em termos dos estados de valência do Mn e Co. Para $x(\text{Co}) < 0,50$ a presença de Mn^{3+} (de menor raio iônico) e Co^{2+} (de maior raio iônico) é favorecida, enquanto que $x(\text{Co}) > 0,50$ o Mn^{3+} é

convertido em Mn^{4+} e a presença de Co^{3+} também é favorecida e, por possuir um menor raio iônico, acaba sendo incorporado na estrutura, o que altera o tamanho dos parâmetros de rede (ANTUNES *et al.*, 2007; PEÑA *et al.*, 2006). Os resultados obtidos até aqui foram também bastante satisfatórios quando comparados com os valores obtidos por Antunes e colaboradores (ANTUNES *et al.*, 2008c) em monocristais de composição $ErCo_{0,50}Mn_{0,50}O_3$. Esses valores estão indicados na Tabela 5.

Tabela 5 – Valores dos parâmetros de rede retirados de ANTUNES *et al.*, 2008c e de PEÑA, *et al.*, 2006

| | monocristais | policristais | | |
|----------------------------------|--------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | | $Co_{0,40}Mn_{0,60}$ | $Co_{0,50}Mn_{0,50}$ | $Co_{0,60}Mn_{0,40}$ |
| Parâmetro de rede a (Å) | 5,2199 | 5,222 | 5,214 | 5,196 |
| Parâmetro de rede b (Å) | 5,6090 | 5,625 | 5,588 | 5,545 |
| Parâmetro de rede c (Å) | 7,4514 | 7,456 | 7,461 | 7,441 |
| Volume da cela (Å ³) | 218,17 | 219,00 | 217,40 | 214,40 |

Dando sequência a análise dos resultados de caracterização estrutural dos compostos Co_{40} , Co_{50} e Co_{60} , o software CRYSFIRE e também métodos de refinamento Rietveld com o programa GSAS foram utilizados.

Para a execução do programa CRYSFIRE, todos os picos no difratograma foram selecionados retirando-se apenas os pertencentes às fases secundárias e os que eventualmente não puderam ser identificados. Assim, para as amostras Co_{40} e Co_{50} foram utilizados os dados de 23 picos, e para a amostra Co_{60} , 24 picos.

A Tabela 6 mostra os resultados obtidos utilizando o programa CRYSFIRE. Como pode ser percebido, os resultados obtidos pelo programa foram bem discrepantes dos resultados conseguidos pelos cálculos teóricos e dos dados retirados de Antunes e colaboradores (ANTUNES, *et al.*, 2008c).

Tabela 6 – Resultados obtidos através do programa CRYSFIRE para as amostras $\text{ErCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ tratadas em O_2

| | Co40 | Co50 | Co60 |
|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Parâmetro de rede <i>a</i> | 5,2165 Å | 6,9728 Å | 4,1648 Å |
| Parâmetro de rede <i>b</i> | 5,5936 Å | 9,3628 Å | 11,7356 Å |
| Parâmetro de rede <i>c</i> | 7,4545 Å | 13,3536 Å | 12,7609 Å |
| Volume da cela | 217,51 Å ³ | 871,79 Å ³ | 623,70 Å ³ |

A não convergência dos resultados utilizando esse programa pode ser explicada devido ao fato dele trabalhar com um tratamento estatístico (quanto maior o número de dados fornecidos a ele, maior a precisão dos dados retornados), fornecendo diversos resultados que são escolhidos conforme valores próximos do esperado, e pela rotina utilizada na tomada dos pontos do difratograma, já que a contagem de pontos pode ter sido insuficiente para que esse método houvesse convergido. De qualquer maneira, esse programa não poderia ser usado isoladamente, pois sua saída fornece possíveis valores, sendo necessário um outro resultado para fins de comparação.

Na busca da obtenção de melhores resultados nos valores dos parâmetros de rede e do volume da cela unitária, além de um método computacional para o cálculo de tais valores, e objetivando também montar uma ficha de indexação a ser enviada ao ICDD, iniciou-se o estudo dos dados através do método de refinamento Rietveld.

A difração de Raios X aliada ao refinamento Rietveld pode ser utilizada na indexação de padrões de difração, no refinamento de cela unitária, na determinação da estrutura cristalina e na análise quantitativa de fases com bastante precisão. Portanto, tal método foi escolhido para a obtenção desses resultados.

A Figura 32 apresenta o refinamento Rietveld feito para a amostra Co40. A curva experimental está representada pela cor preta; a curva calculada utilizando o refinamento está em vermelho, a curva em azul representa a diferença entre a curva experimental e teórica e a curva verde é o *background*.

Na legenda da figura são dados os valores dos parâmetros de rede a , b e c calculados pelo método, o volume da cela unitária e os erros χ^2 e wRP .

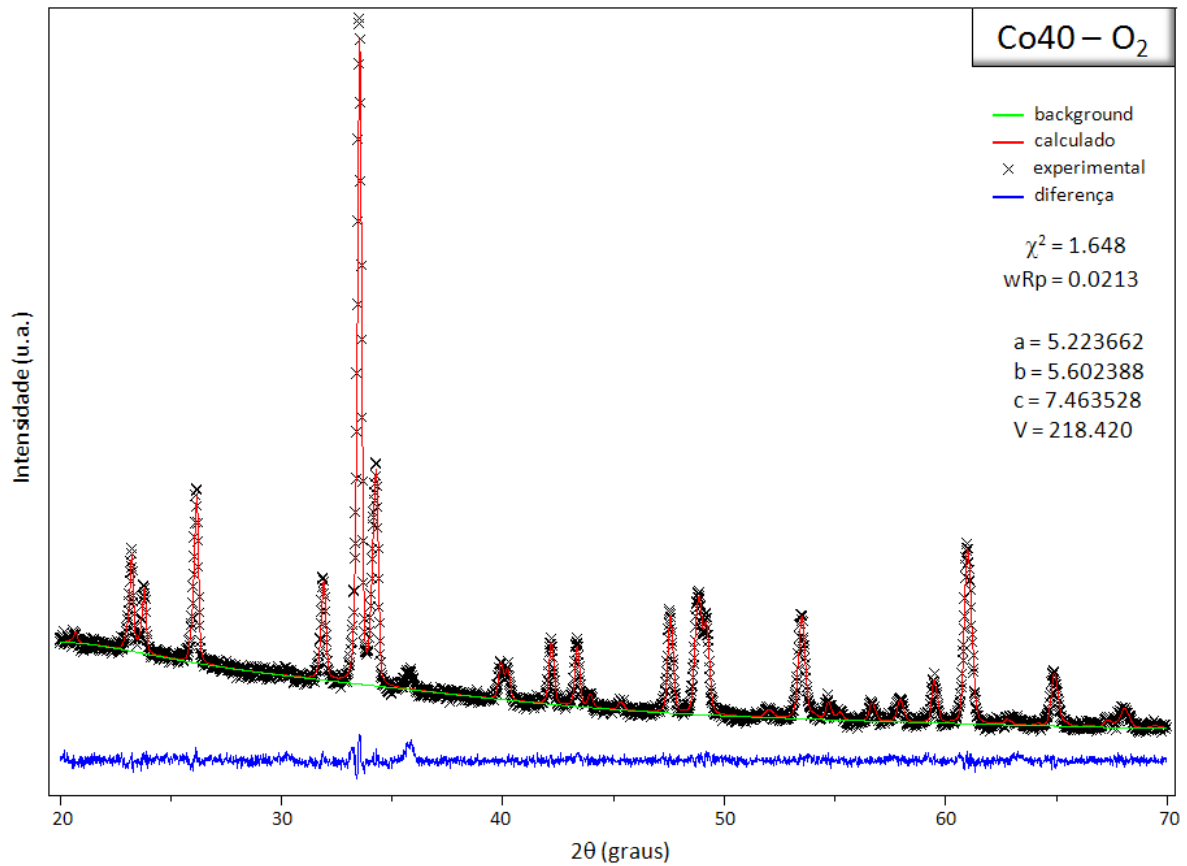


Figura 32 – Refinamento Rietveld para a amostra Co40

Para a amostra Co40 existe apenas um pico referente à fase secundária revelado pelo refinamento Rietveld, porém tal fase não corresponde a (Co₃O₄), levando a crer que possa ser de algum contaminante. Todos os outros picos inicialmente indicados como fase secundária pertencem de fato ao material.

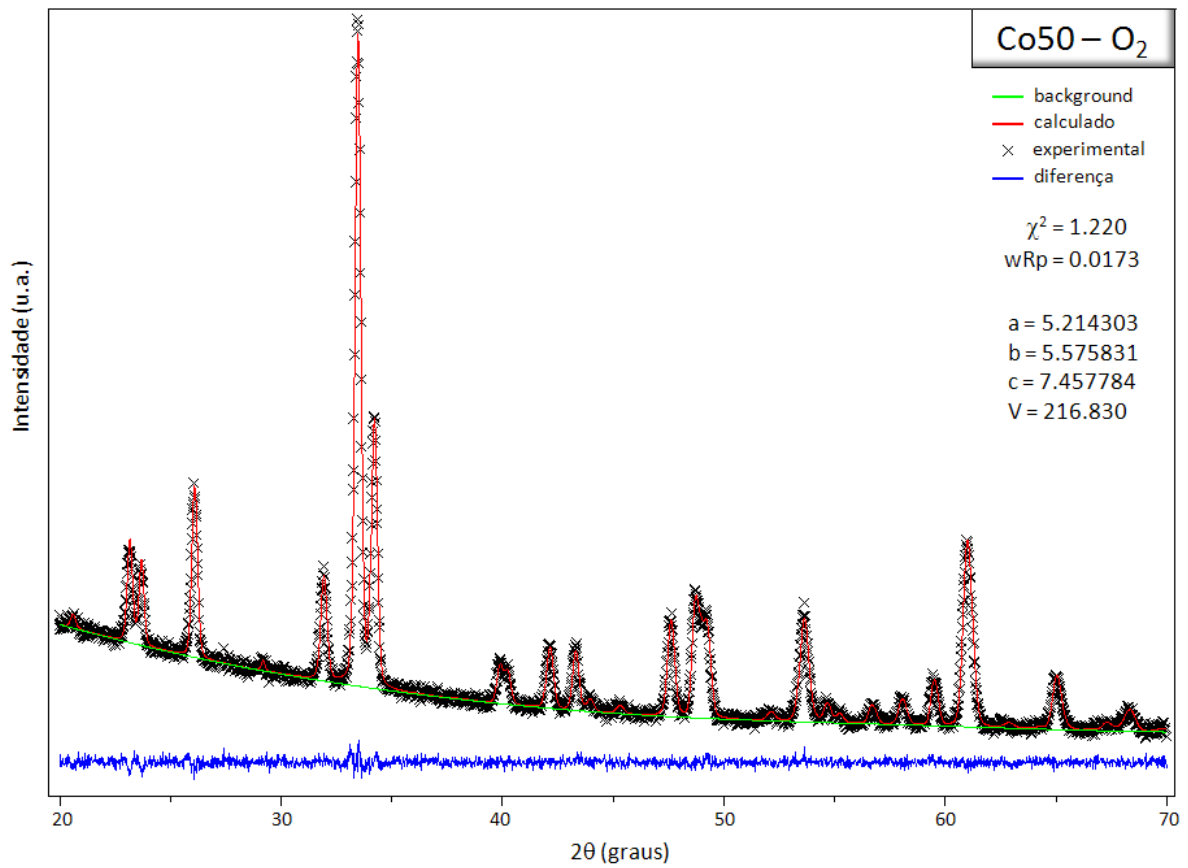


Figura 33 – Refinamento Rietveld para a amostra Co50

Para as amostras Co50 e Co60 também pode ser observada a existência de fase secundária (Er₂O₃), mas em pequenas quantidades. A análise do método de Rietveld mostrou que 99,32% do material corresponde à fase de ErCo_{0,50}Mn_{0,50}O₃. Já para a amostra Co60 a fase referente ao óxido de érbio é de 3,17%.

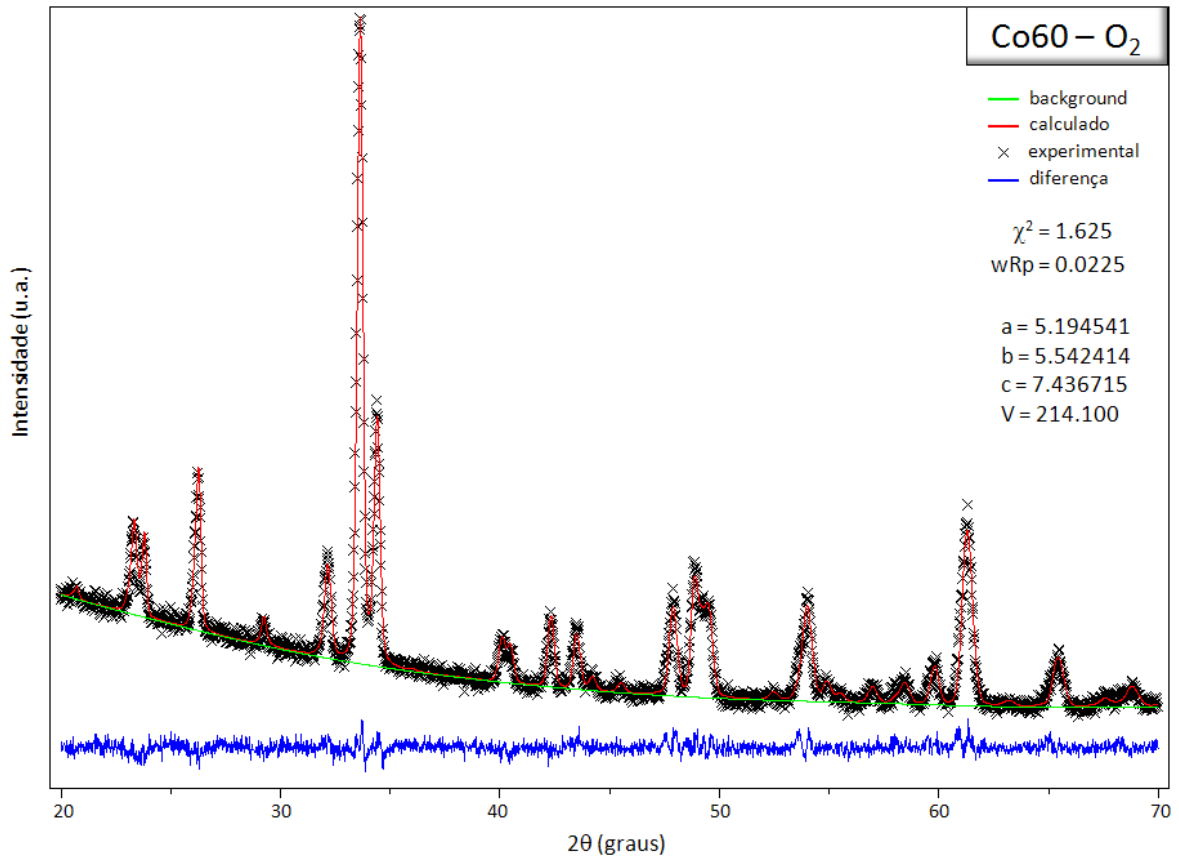


Figura 34 – Refinamento Rietveld para a amostra Co60

A Tabela 7 mostra os resultados obtidos pelo refinamento Rietveld.

Tabela 7 – Resultados obtidos neste trabalho utilizando o método de Rietveld para as amostras $\text{ErCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ tratadas em O_2

| | Co40 | Co50 | Co60 |
|----------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Parâmetro de rede <i>a</i> | 5,2237 Å | 5,2143 Å | 5,1945 Å |
| Parâmetro de rede <i>b</i> | 5,6024 Å | 5,5758 Å | 5,5424 Å |
| Parâmetro de rede <i>c</i> | 7,4635 Å | 7,4578 Å | 7,4367 Å |
| Volume da cela | 218,42 Å ³ | 216,83 Å ³ | 214,10 Å ³ |

Comparando os resultados da Tabela 4 e da Tabela 7, percebe-se são coerentes e estão muito próximos do esperado.

A Figura 35 mostra os valores dos parâmetros de rede obtidos pelos diferentes métodos de cálculo. É possível observar que os dados obtidos através do refinamento Rietveld são muito próximos e corroboram os valores calculados de maneira teórica, enquanto os resultados obtidos utilizando o programa CRYSFIRE divergiram significativamente.

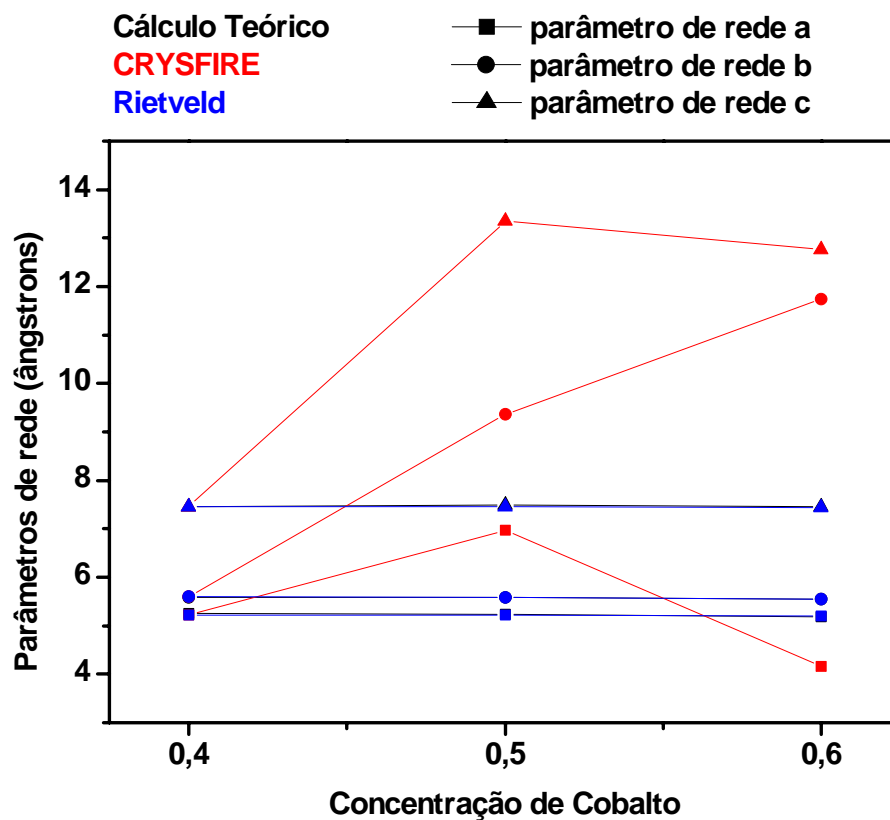


Figura 35 – Comparação entre os parâmetros de rede obtidos por diferentes métodos

Seguindo o estudo das amostras com composição parcial de manganês e cobalto, foram também analisadas as características estruturais dos compostos padrão (amostras ErMnO_3 e ErCoO_3).

Os dados de DRX obtidos do composto base ErMnO_3 são mostrados na Figura 36, que é referente ao difratograma após o último tratamento térmico.

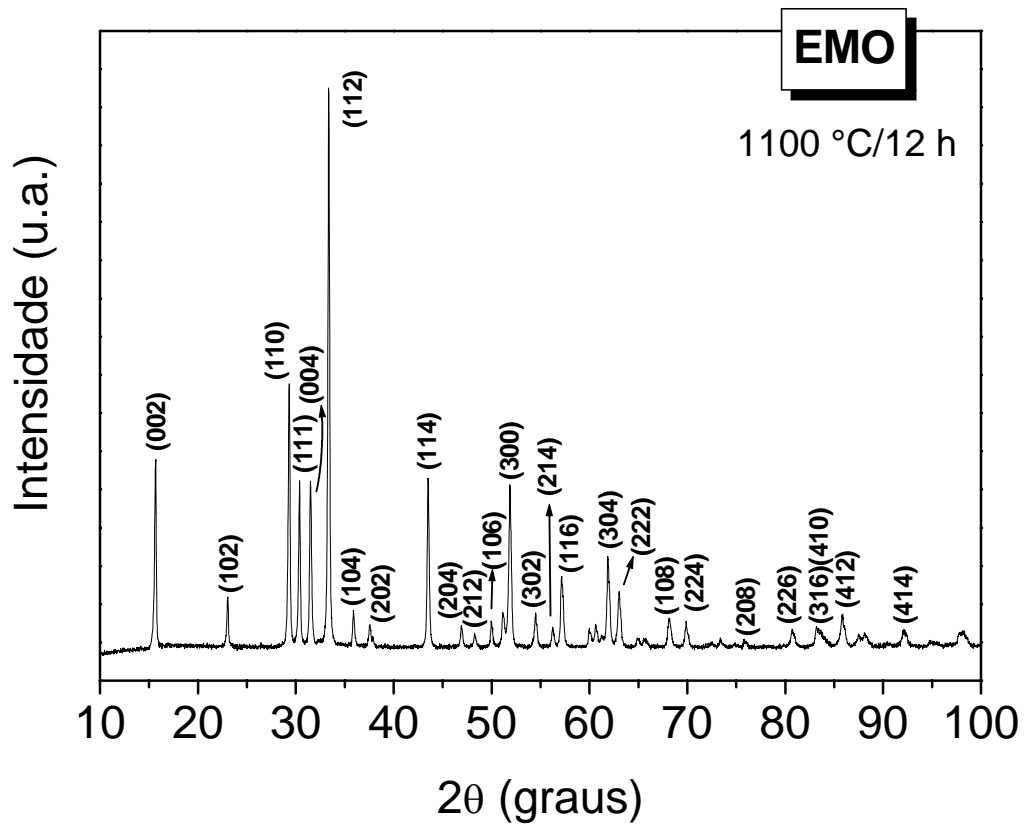


Figura 36 – Difratoograma da amostra ErMnO₃ (1100 °C/12 h) com picos identificados

Nesse difratograma os picos foram identificados comparando-se com a ficha cristalográfica do banco de dados JCPDF (nº 14-0689). Com a identificação dos picos é perceptível a qualidade da amostra preparada, na qual praticamente inexistente formação de fase secundária, o que pode ser comprovado através da análise feita pelo método de Rietveld.

A Figura 37 apresenta uma análise comparativa direta dos picos de difração obtidos experimentalmente (curva superior) com o padrão da ficha catalográfica (curva inferior).

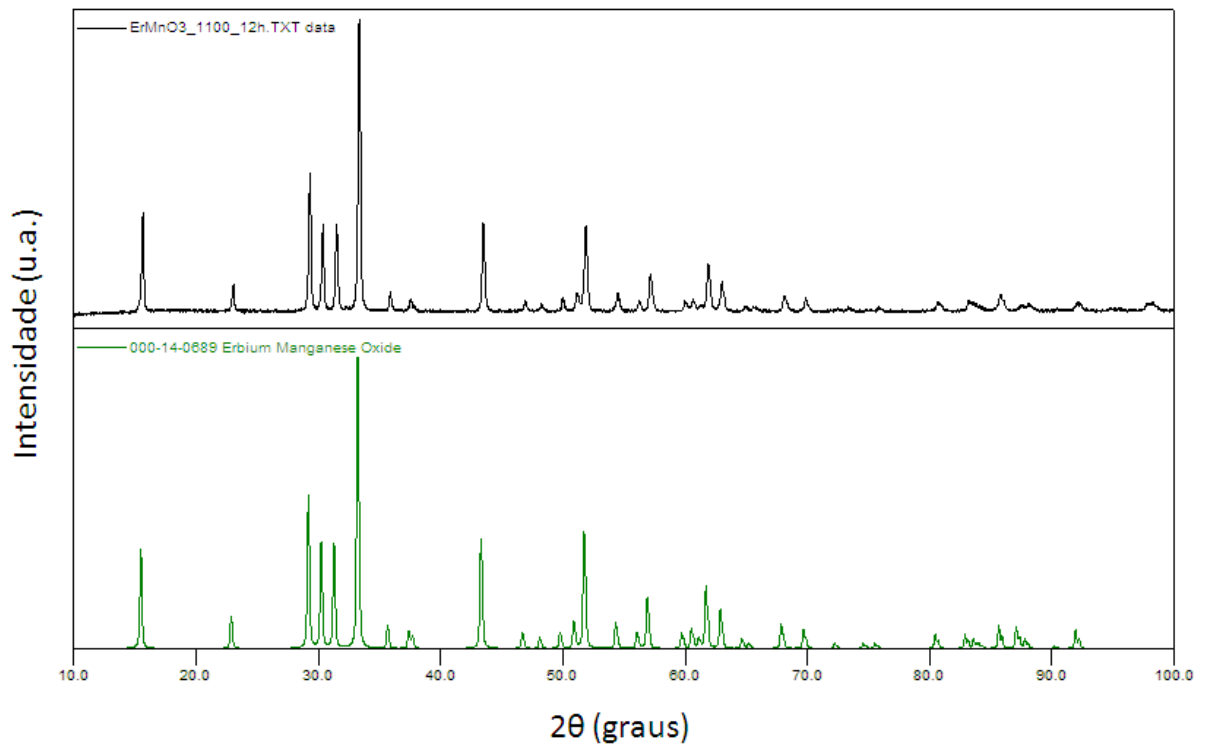


Figura 37 – Comparação entre o difratograma experimental e o do banco de dados

A análise feita utilizando o método de Rietveld para a amostra EMO mostrou que a estrutura da fase formada é hexagonal. Pelo método também foram obtidos os valores dos parâmetros de rede e do volume da cela unitária (parâmetro $a = 6,1169 \text{ \AA}$, parâmetro $c = 11,3987 \text{ \AA}$ e volume da cela $V = 369,361 \text{ \AA}^3$). Num trabalho feito por Sekhar (SEKHAR *et al.*, 2005) foram encontrados, para o parâmetro de rede a , um valor próximo de $6,115 \text{ \AA}$; para o parâmetro c , $11,42 \text{ \AA}$ e, para o volume da cela unitária, $369,5 \text{ \AA}^3$.

Além desses valores, o método de Rietveld mostrou que não haviam picos correspondentes a possíveis fases secundárias na amostra EMO.

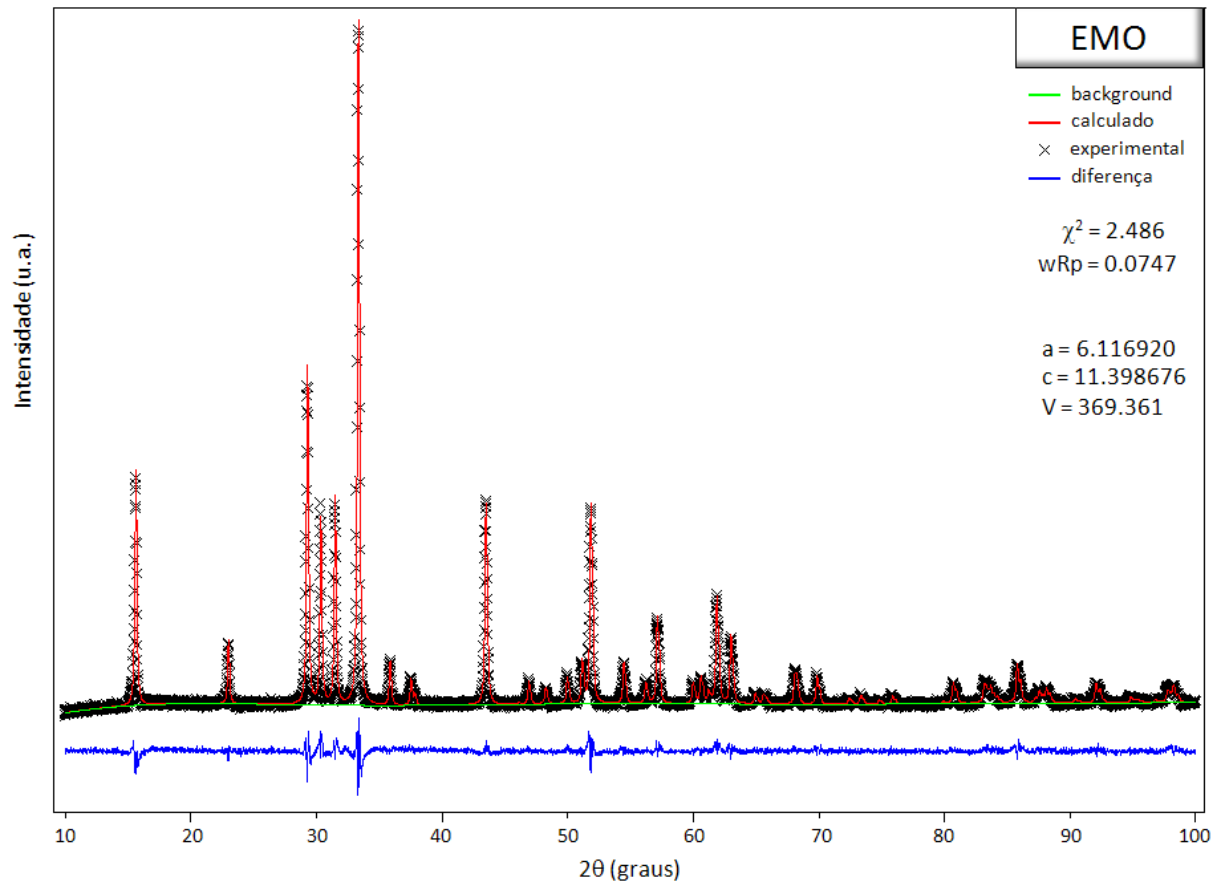


Figura 38 – Refinamento Rietveld feito para a amostra EMO

Para verificar se haveria alguma mudança na fase da amostra ECO obtida, iniciou-se com uma outra porção desse composto um novo roteiro de tratamentos térmicos para tal verificação. Os novos tratamentos foram realizados em atmosfera de oxigênio e seguiram os mesmos tempos e temperaturas indicados na Tabela 3.

Na Figura 39 estão os difratogramas obtidos para as duas porções da amostra ECO indicando não haver mudança significativa nas duas formas de tratamento.

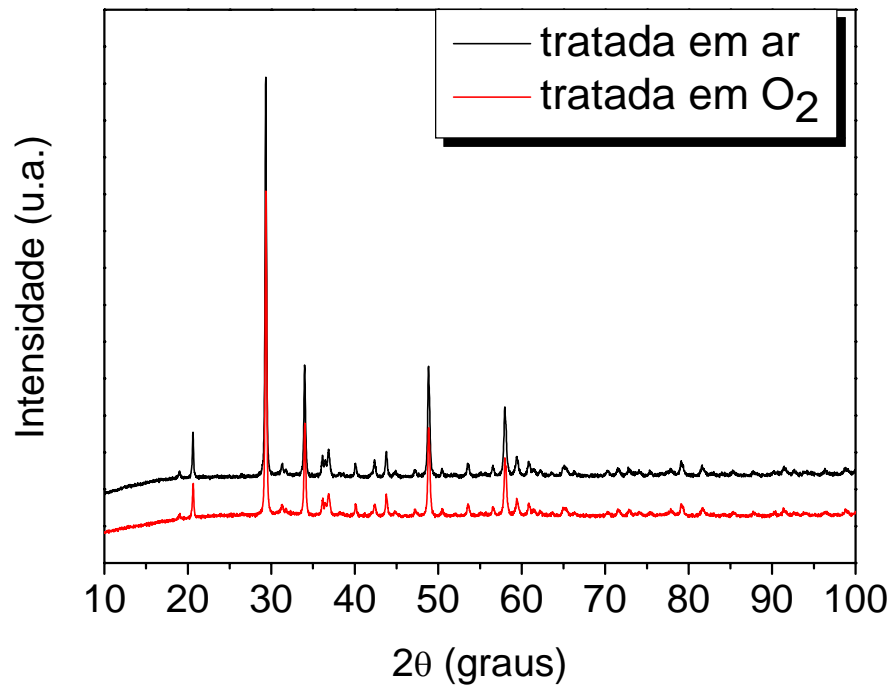


Figura 39 – Difratoograma da amostra ECO tratada em ar e oxigênio

Uma vez que o composto ErCoO_3 não possui ficha catalográfica e também não estão disponíveis dados na literatura, uma alternativa para verificar a qualidade estrutural e determinar a porção das possíveis fases secundárias é a utilização do método de Rietveld.

O refinamento da amostra ECO tratada em ar mostrou que 73,752% da fase obtida era correspondente a Er_2O_3 , 6,135% a CoO e 20,114% correspondente a Co_3O_4 .

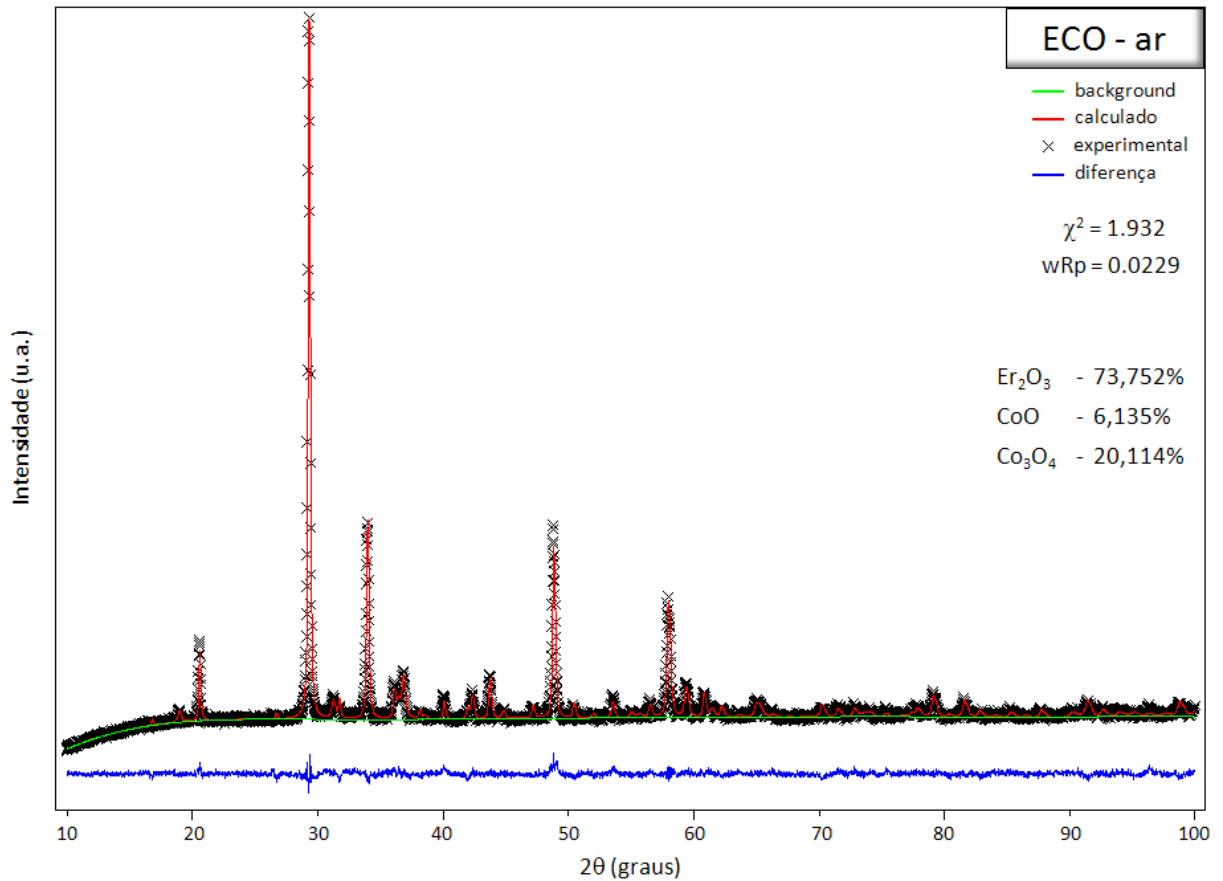


Figura 40 – Análise feita pelo método de Rietveld para a amostra ECO tratada em ar

Também pela análise feita pelo Rietveld, para amostra ECO tratada em oxigênio, revelou um pequeno aumento na fase correspondente ao óxido de érbio (tendo agora 74,782%) e uma pequena diminuição nas fases correspondentes aos óxidos de cobalto.

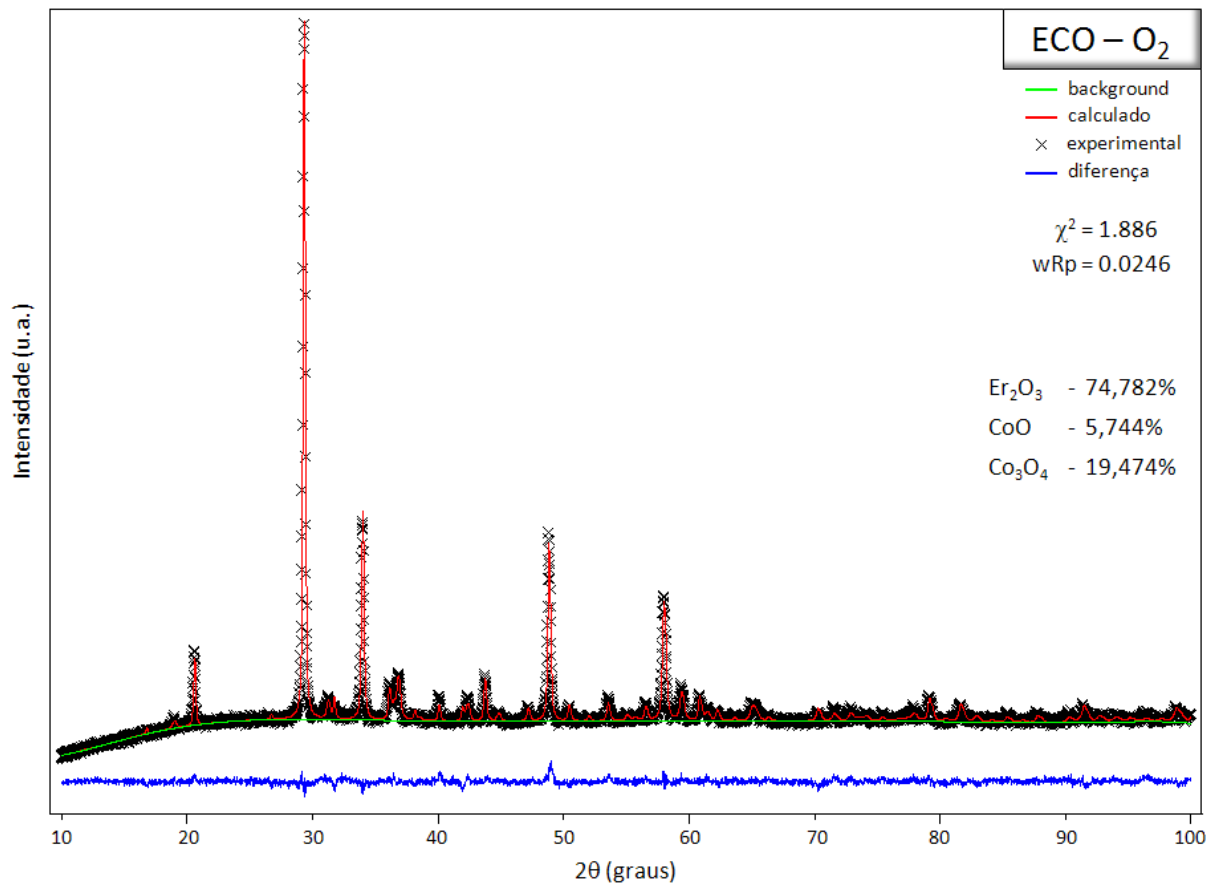


Figura 41 – Análise feita pelo método de Rietveld para a amostra ECO tratada em O₂

No entanto, a maior evidência da não formação da fase dessa amostra é que, através da análise do método de Rietveld, foi determinado que a estrutura cristalográfica formada era cúbica, inconsistente com este sistema que, por se tratar de uma cerâmica, possui estrutura mais complexa.

4.3 Caracterização Magnética

No processo de caracterização magnética das amostras, foi utilizada a estação experimental PPMS 6000 (*Physical Property Measurements System*, PPMS), produzida pela *Quantum Design* do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Nesta estação experimental é possível realizar medidas com

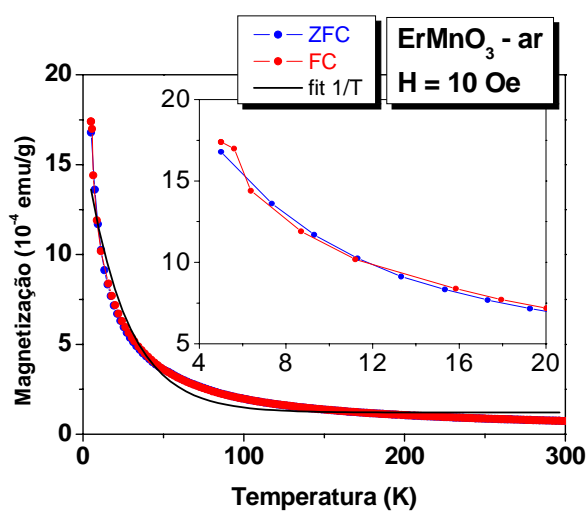
campos magnéticos aplicados de até 9 T em uma faixa de temperatura de operação que varia de 1,8 K a 350 K.

4.3.1 Magnetismo dos Compostos Base

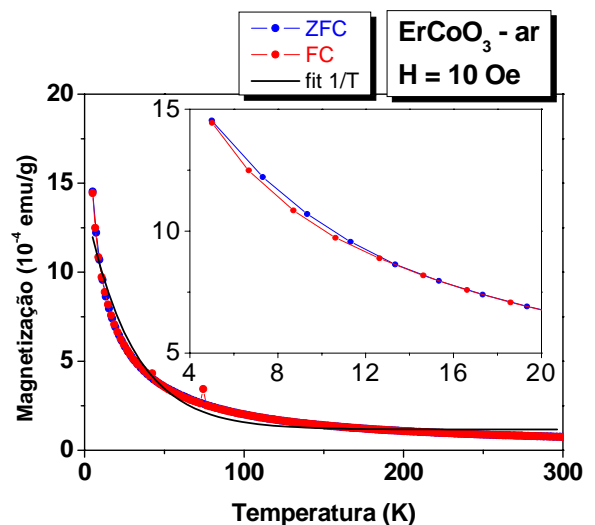
Na caracterização magnética dos compostos base, foram tomadas medidas de magnetização em função da temperatura com diferentes campos magnéticos aplicados. Foram utilizados campos de 10 Oe, 100 Oe e 1 kOe para todas as medidas das amostras EMO e ECO, como pode ser observado na sequência de Figura 42 de (a) a (f).

Para ambas as amostras e para todos os valores de campos magnéticos medidos, um decaimento da magnetização em temperaturas maiores pode ser observado. Contudo, esse fenômeno não pode ser bem analisado por um decaimento do tipo da Lei de Curie, mostrado nas curvas pela linha contínua preta.

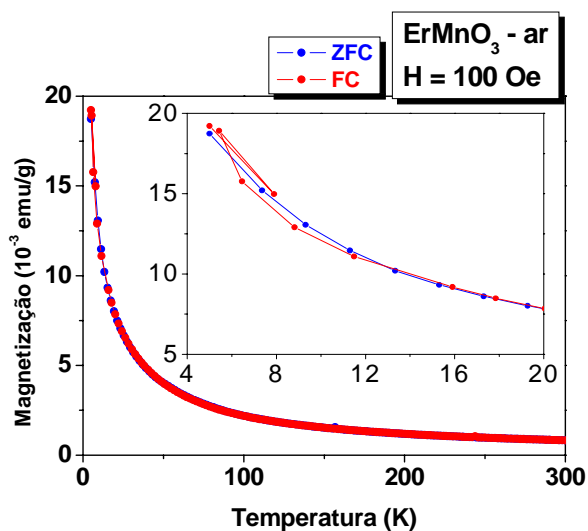
Outra característica também possível de ser observada é a intensidade da magnetização, que é ligeiramente maior para as amostras EMO e que aumenta conforme a intensidade do campo magnético aplicado é maior.



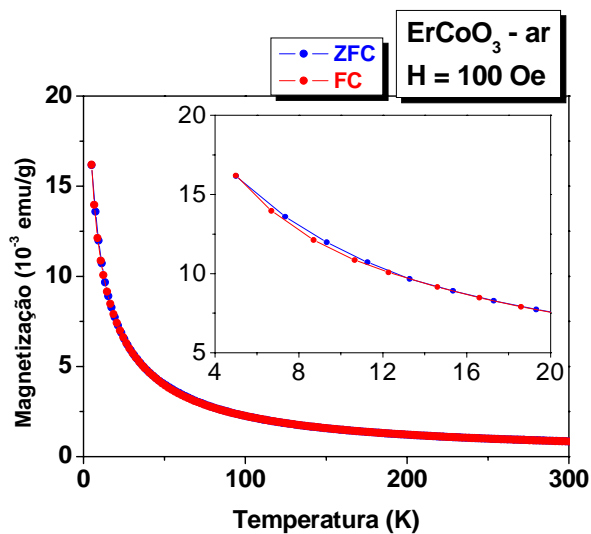
(a)



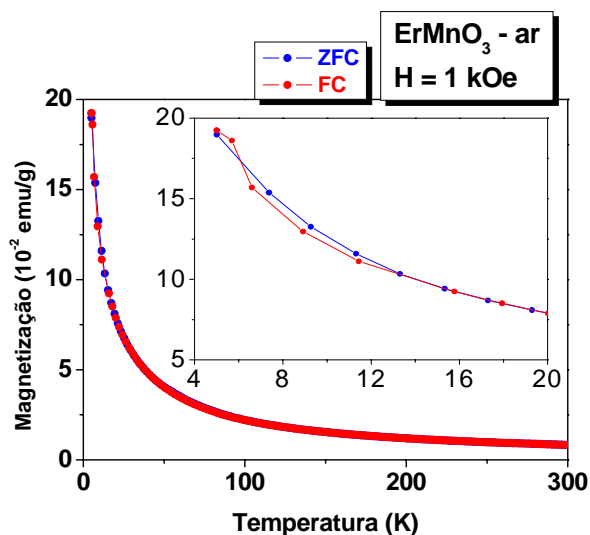
(b)



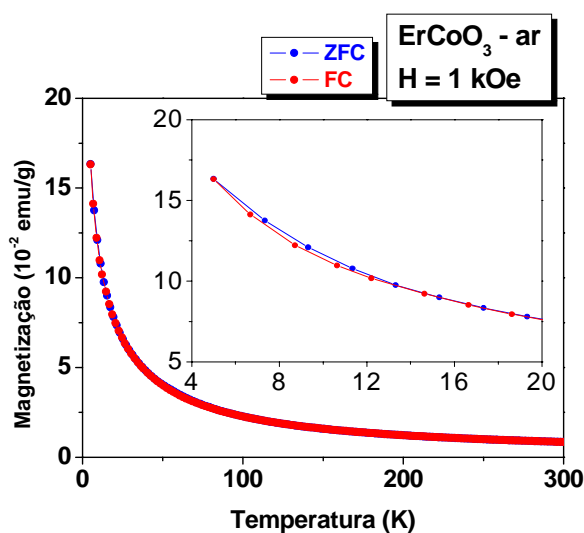
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 42 – Curvas $M \times T$ das amostras EMO e ECO em campos de 10 Oe, 100 Oe e 1 kOe

Analisando a histerese térmica das amostras nos procedimentos ZFC e FC, é possível observar que independentemente do campo externo aplicado, a curva FC é reversível para a amostra ECO, e para a amostra EMO há um desvio em torno dos 6 K na curva FC (ver *inset* das figuras), que pode ser uma indicação de uma transição magnética induzida por campo, ou ainda, como reportado por Yen 2007, devido a

um ordenamento antiferromagnético dos momentos de Er em temperaturas abaixo de 2,5 K.

Numa análise de dM/dT das medidas tomadas num campo de 10 Oe, para a amostra EMO, mostou haver na curva ZFC uma “transição” em torno de 55 K e na curva FC, uma outra próximo de 6,4 K. Para a amostra ECO, a mesma análise mostrou em ZFC mostrou uma transição também em torno de 55 K.

As curvas magnéticas dos compostos base são de grande importância para fundamentar as hipóteses acerca do comportamento magnético das amostras de composições relativas Co/Mn, pois, compreendendo o tipo de resposta individual dos momentos do érbio e do cobalto, pode-se melhor entender como eles interagem entre si e com os momentos do manganês.

A fim de verificar/certificar o tipo de transição que ocorre nesses compostos foram feitas curvas de $1/\chi$ em função da temperatura para a determinação de θ (temperatura de Weiss). Essas curvas foram feitas para o conjunto de dados ZFC tomados com campo de 100 Oe e o *fit* linear foi feito em altas temperaturas, acima de 150 K devida a uma maior linearidade.

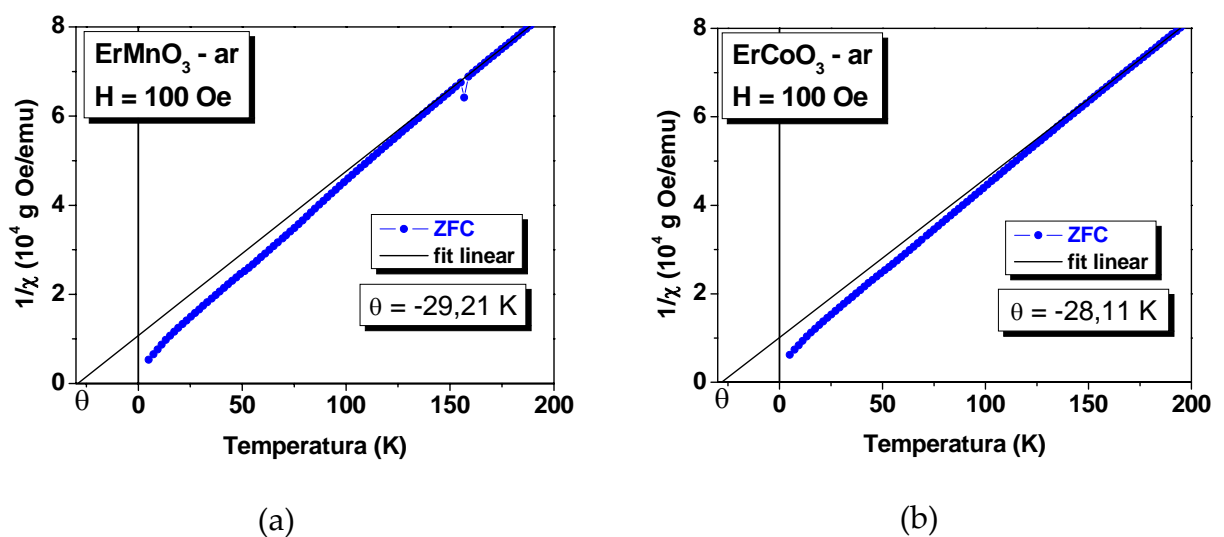


Figura 43 – Gráficos para determinação de θ das amostras EMO (a) e ECO (b)

A curva de susceptibilidade sofre um desvio da reta em temperaturas próximas de 100 K e apresentam valores negativos de θ , -29,21 K e -28,11 K para as amostras EMO e ECO, respectivamente. Sendo estes valores negativos, há indicação da ocorrência de uma fase antiferromagnética, possivelmente com transição em temperaturas inferiores a 5 K, região abaixo da janela experimental disponível no equipamento. Outros relatos mostraram uma outra transição antiferromagnética para a amostra EMO. Segundo Sekhar, a observação dessa transição (que deve ocorrer em torno de 80 K) só é clara em amostras monocristalinas e através de medidas de calor específico.

Nas medidas aqui relatadas, curva de magnetização em função da temperatura, não foi possível observar qualquer tipo de transição, embora as curvas $1/\chi$ apresentem um valor de θ negativo e um desvio da reta em temperaturas próximas aos 100K (o que poderia indicar tal transição). A partir da Lei de Curie – Weiss foi determinado o valor da constante de Curie ($C = 2,714 \cdot 10^{-3}$ emu K/g Oe) e do valor de λ (constante de campo molecular, $\lambda = -1,076 \cdot 10^4$ g Oe/emu) o que está de acordo com os valores θ obtidos.

Já a amostra ECO não possui outros padrões para a confirmação do comportamento magnético aqui apresentado.

4.3.2 Efeito da Variação na Estequiometria de O₂

A resposta magnética de amostras cerâmicas de óxidos magnéticos está diretamente relacionada com a estequiometria de oxigênio (LISBOA-FILHO *et al.*, 2005). Nesta seção são apresentadas curvas de magnetização em função da temperatura de amostras tratadas termicamente em atmosfera de ar e de oxigênio.

O primeiro conjunto de medidas é da amostra Co40 para campo de 10 Oe (Figura 44). Está claro em a ocorrência de diversas transições em diferentes

temperaturas que se devem as várias interações magnéticas dos momentos dos átomos de Er, Mn e Co.

Uma característica notável presente em todas as amostras medidas é o fato de apresentarem na curva FC, abaixo da temperatura de inversão (T_{inv}), uma diminuição da magnetização, o que indica a ocorrência do fenômeno denominado de inversão de spin (PEÑA *et al.*, 2006), associado ao acoplamento magnético dos íons de érbio.

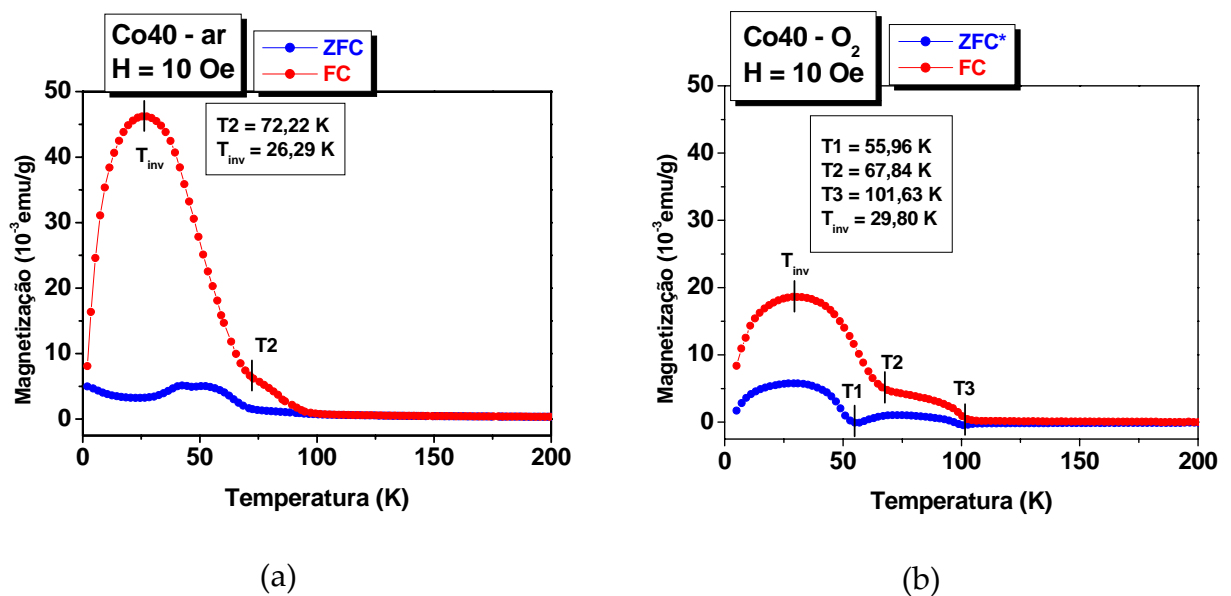


Figura 44 – Curvas da amostra Co40 tratada em ar (a) e oxigênio (b) com campo aplicado de 10 Oe

Na Figura 44 (b) é possível claramente observar que na curva ZFC, T1 e T3 indicam o término de transições magnéticas. Uma outra mudança ocorre na temperatura indicada por T2, na curva FC, nas figuras (a) e (b).

Quando comparadas as amostras Co40 tratadas em ar e O_2 , observa-se que as transições são mais evidentes para a amostra com maior estequiometria de oxigênio, relacionada com a correspondente mudança na valência do Mn. Também, essa mesma situação gera uma intensificação das respostas magnéticas presentes no composto. Desta maneira, a transição de T1 a T3, em (b), possivelmente indica a contribuição da sub-rede dos metais de transição.

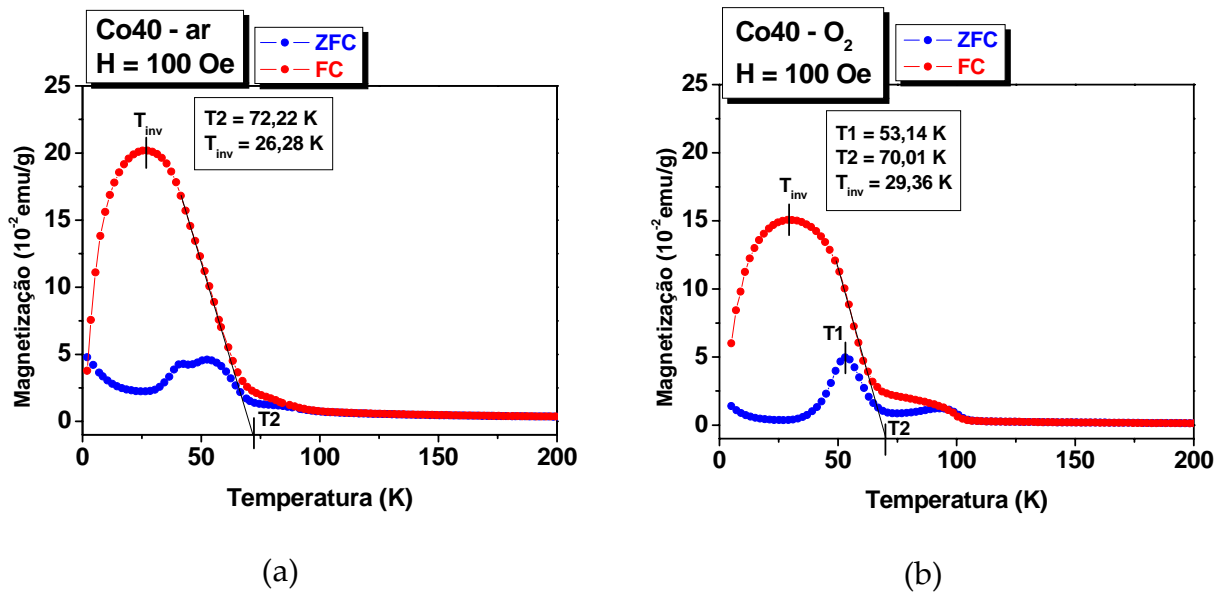


Figura 45 – Curva $M \times T$ da amostra Co40 tratada em ar (a) e oxigênio (b) para campo de 100 Oe

O aumento do campo externo faz com que a magnetização sofra um aumento em sua intensidade, mas ainda assim a resposta da amostra tratada em oxigênio é menos intensa que a da tratada em ar. Na curva ZFC da Figura 45 (b) está bastante evidente uma transição magnética em $T_1 = 53,14$ K que aparenta se tratar de um comportamento antiferro, que se deve possivelmente aos momentos da sub-rede do Mn/Co desacoplados (PEÑA *et al.*, 2006). Na curva FC, em T_2 para (a) e (b), ocorre outra transição magnética devida ao alinhamento induzido pelo campo magnético aplicado e resultante dos acoplamentos dos momentos do cobalto e manganês e da própria sub-rede do érbio.

Tanto em 40.(a) como em 40.(b) ocorre o mesmo fenômeno de inversão de spin do momento do Érbio, abaixo de $T_{inv} = 26,28$ K para a amostra tratada em ar e $T_{inv} = 29,36$ K para a tratada em oxigênio. Tal diferença na temperatura de inversão pode ser explicada pelo fato que variações na estequiometria de oxigênio promovem o aparecimento de Mn com valência +4, que possui um momento magnético maior que o de valência +3, provocando uma interação mais forte com os momentos do érbio.

A Figura 46 mostra a curva de $1/\chi$ para a Co40 tratada em ar e O_2 , quando submetida a um campo de 100 Oe.

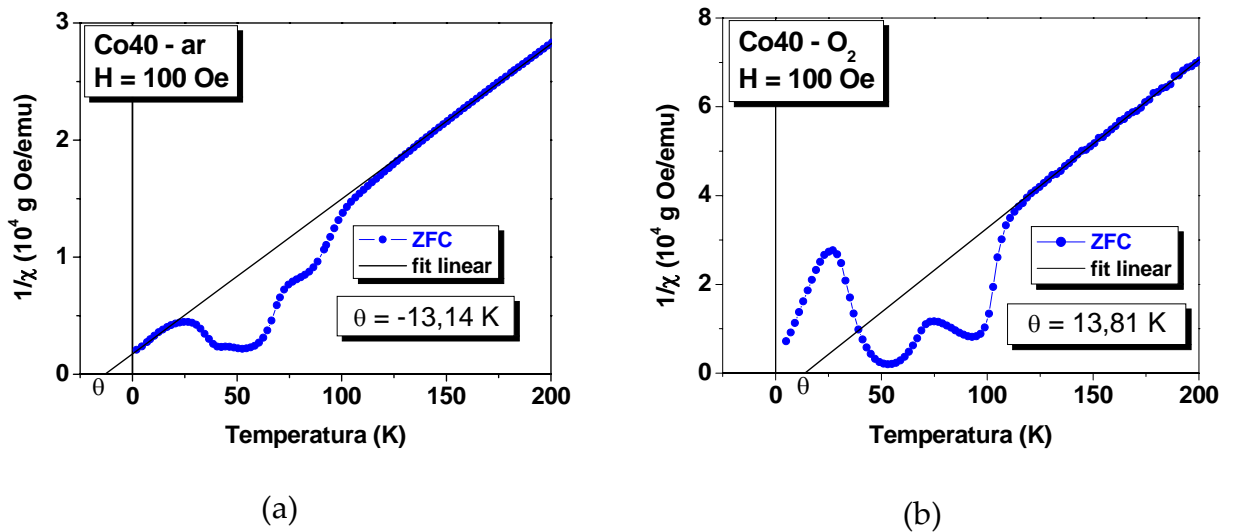


Figura 46 – Gráficos para a determinação dos valores de θ da amostra Co40

A partir dessas curvas pode-se avaliar o tipo de resposta magnética determinando os valores de θ . A amostra tratada em ar apresenta um θ negativo inferindo tratar-se de um comportamento antiferromagnético e, para a amostra tratada em O_2 , o valor de θ indica que o comportamento é ferromagnético, logo um aumento na estequiometria de oxigênio parece promover uma troca na interação entre os momentos.

Da figura 42 tem-se que a anomalia presente nas curvas FC tende a desaparecer com o aumento do campo e é possível observar uma diminuição da irreversibilidade entre as curvas ZFC e FC.

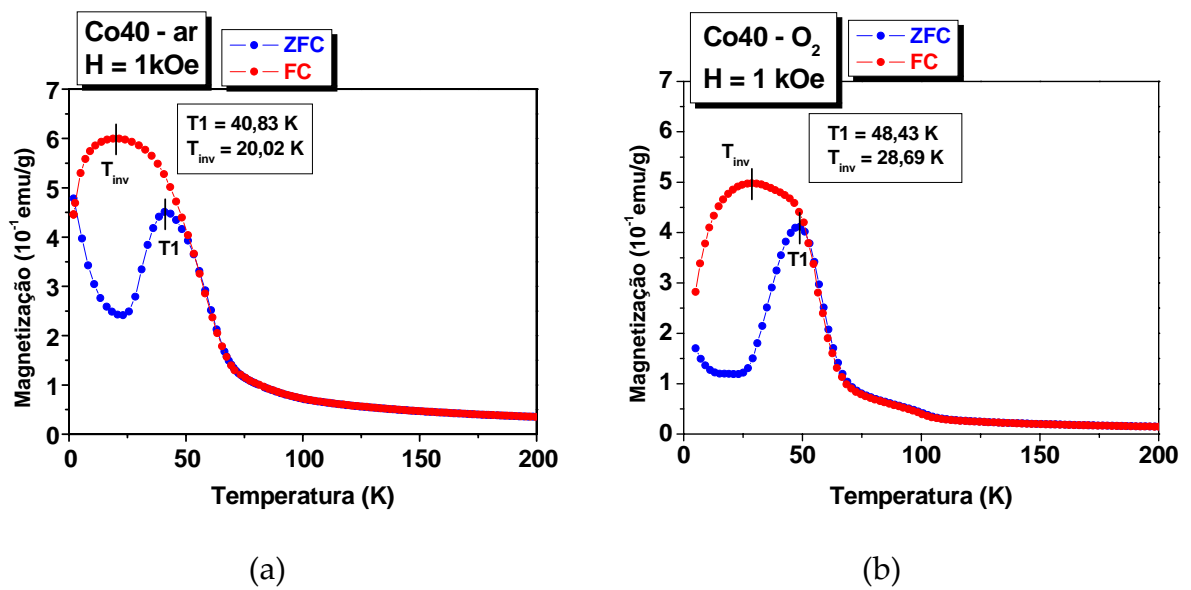


Figura 47 – Curva $M \times T$ da amostra Co40 tratada em ar (a) e oxigênio (b) com campo de 1 kOe

Somente a altos campos, na amostra tratada em ar, a transição indicada por $T_1 = 40,83$ K fica evidente, com relação ao campo de 100 Oe; na amostra tratada em oxigênio a mesma transição ocorre em $T_1 = 48,43$ K.

A Tabela 8 mostra as temperaturas de inversão de spin para a amostra Co40 tratada em ar e O_2 com os diferentes campos aplicados.

Tabela 8 – Valores da temperatura em que ocorre inversão de spin nas amostras Co40 a diferentes campos

| | Co40 – ar | Co40 – O_2 |
|------------|-----------|--------------|
| H = 10 Oe | 26,29 K | 29,80 K |
| H = 100 Oe | 26,28 K | 29,36 K |
| H = 1 kOe | 20,02 K | 28,69 K |

O tratamento em oxigênio eleva a temperatura, na qual ocorre a inversão de spin, que sofre apenas uma variação muito pequena com a aplicação do campo, e na amostra tratada em ar ocorre uma significativa diminuição desta temperatura de transição com relação aos campos de 10 e 100 Oe.

Após a análise dessas curvas e da tabela pode-se perceber que o tratamento em oxigênio favorece a separação das contribuições magnéticas de cada uma das sub-redes presentes nesses materiais.

4.3.3 Efeito das Substituições no Sítio do Manganês

Além da variação na estequiometria de oxigênio, outro fator que tem influência na resposta magnética do material é a substituição do Co no sítio do Mn (PEÑA *et al.*, 2006). Nesta seção são analisadas as curvas de magnetização por temperatura e magnetização em função do campo magnético aplicado para algumas variações na composição das amostras.

Consideramos o modelo (apresentado na Figura 11 e na Figura 13) no qual ocorre a interação entre diferentes sub-redes magnéticas associadas aos momentos do Mn, do Co e do Er (PEÑA *et al.*, 2006).

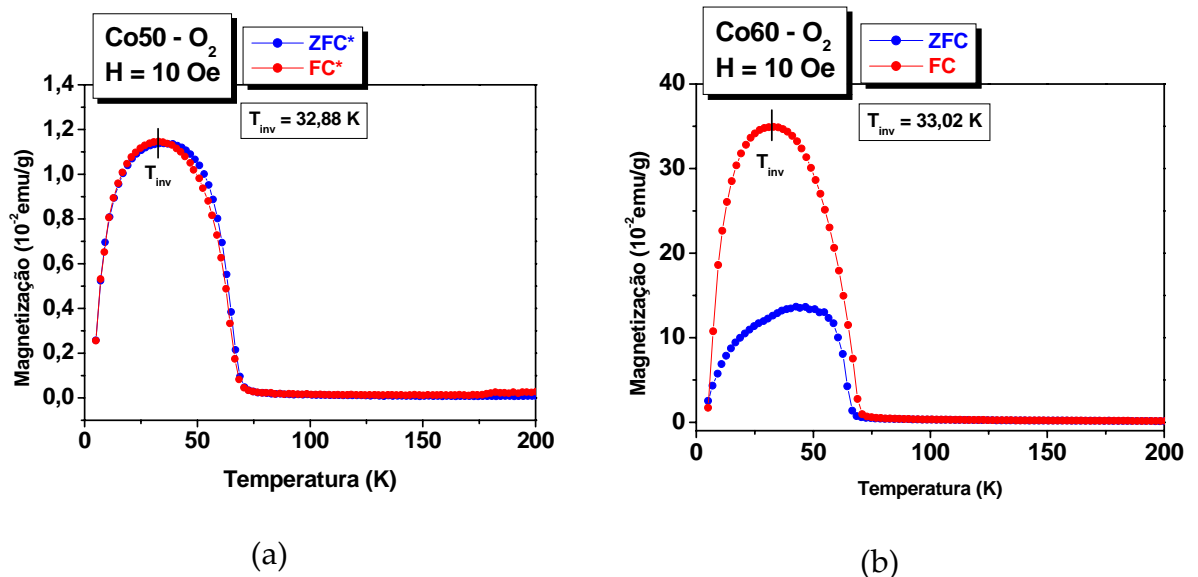


Figura 48 – Curva de comparação das amostras Co50 (a) e Co60 (b) para campo de 10 Oe

Analisando a Figura 48 vê-se que a intensidade da magnetização do composto Co50 é bem menor do que o Co60, sendo que, com o aumento da concentração de

cobalto, a curva ZFC sofre uma diminuição com relação a curva FC e a temperatura na qual ocorre a inversão de spin tem um pequeno acréscimo, variando de $T_{inv} = 32,88$ K (Co50) para $T_{inv} = 33,02$ K (Co60), lembrando que, para a amostra Co40 tratada também em O_2 , a inversão ocorre abaixo de $T_{inv} = 29,80$ K.

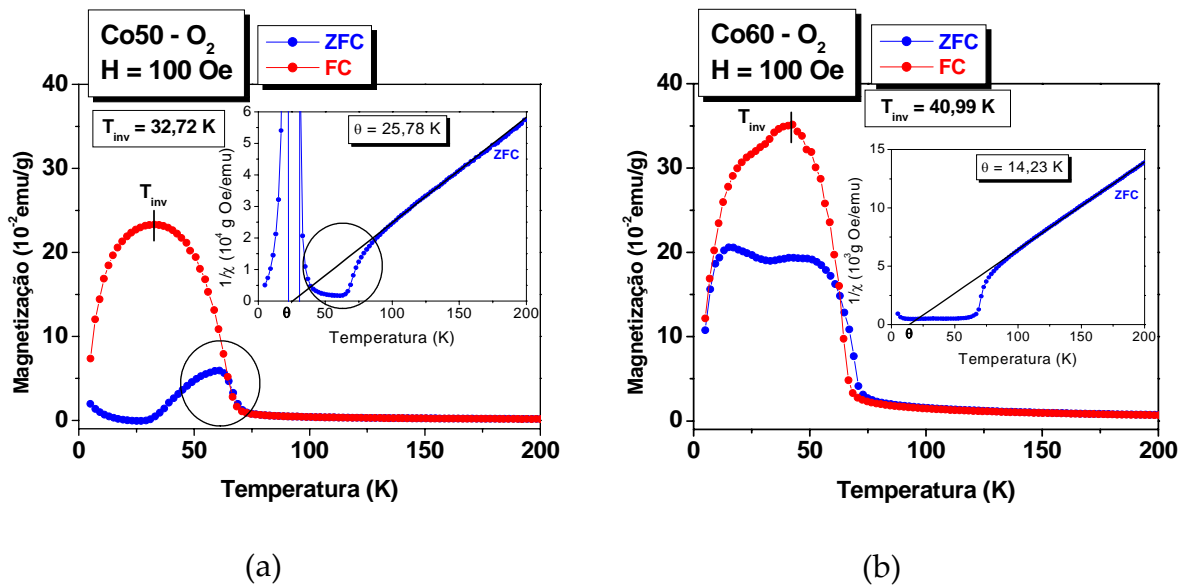


Figura 49 – Curvas $M \times T$ comparando a concentração de Cobalto com campo de 100 Oe

Na amostra Co50 ocorre uma transição em temperatura próxima de 60 K na curva ZFC (pode ser observado no *inset* da Figura 49 (a) que essa transição é correspondente a um possível acoplamento ferromagnético), e abaixo de $T_{inv} = 32,72$ K na curva FC ocorre a inversão de spin. A pequena região onde a magnetização é negativa pode ser devida a momentos incompensados de uma interação antiferromagnética.

Também pela análise da Figura 49 (b) a competição entre uma resposta ferromagnética e outra antiferromagnética (a mais baixas temperaturas) devida ao aumento na quantidade de cobalto, fica evidente na curva ZFC. O mesmo composto ainda apresenta inversão de spin em $T_{inv} = 44,99$ K com uma diminuição mais acentuada da magnetização abaixo de 28 K.

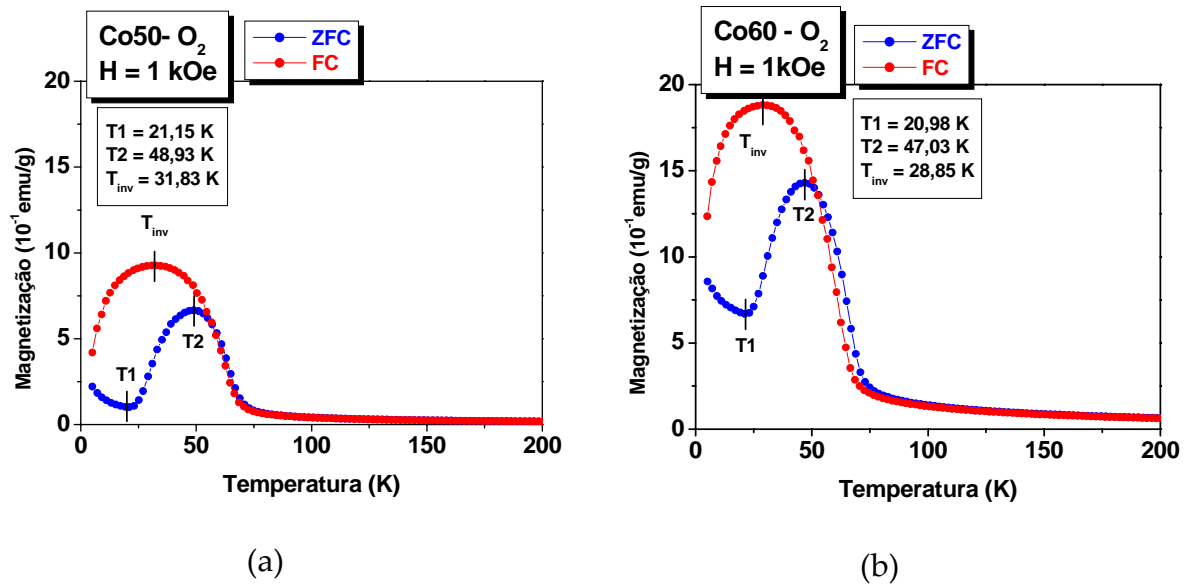


Figura 50 – Curvas $M \times T$ comparando a concentração de Cobalto com campo de 1 kOe

Já na Figura 50, a curva ZFC mostra próximo de $T_1 = 21,15$ K e $T_1 = 20,98$ K das amostras Co50 e Co60, respectivamente, ocorre algum ordenamento dos momentos da sub-rede Co/Mn, que apresenta essa característica antiferromagnética havendo competição com o alinhamento ferromagnético entre os momentos do Co, como já relatado anteriormente na literatura (PEÑA *et al.*, 2006).

A resposta relativa do Co50 é menos intensa que a do Co60, como pode ser observado na Figura 50. Isso pode ser explicado pelo fato dos momentos de cobalto serem maiores que os momentos do manganês, conseqüentemente a resposta magnética da amostra com maior concentração de cobalto é mais intensa. Ambas as amostras apresentam uma inversão de spin de $T_{inv} = 31,83$ K (Co50) e $T_{inv} = 28,85$ K (Co60).

A Tabela 9 resume os valores da temperatura de inversão observados nos gráficos de $M \times T$ das amostras tratadas em oxigênio.

Tabela 9 – Valores da temperatura de inversão (T_{inv}) comparando as quantidades de Cobalto

| | Co40 | Co50 | Co60 |
|------------|---------|---------|---------|
| H = 10 Oe | 29,80 K | 32,88 K | 33,02 K |
| H = 100 Oe | 29,36 K | 32,72 K | 40,99 K |
| H = 1 kOe | 28,69 K | 31,83 K | 28,85 K |

É possível observar que ocorre diminuição da temperatura de inversão com o aumento do campo nas amostras Co40 e Co50, sendo que a amostra com o maior campo que possui a maior temperatura de inversão é a Co50.

Com relação aos valores de θ determinados para as amostras, foi possível observar que o composto Co50 apresenta o maior valor dentre os obtidos para as amostras de composição relativa, e os valores de θ possuem o mesmo comportamento quando comparados com os obtidos por Peña e colaboradores (PEÑA *et al.*, 2006). Os valores de θ são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10 – Valores de θ obtidos da curva do inverso da susceptibilidade para as amostras tratadas em oxigênio

| | Co40 | Co50 | Co60 |
|---------------------|---------|---------|---------|
| Valores de θ | 13,81 K | 25,78 K | 14,23 K |

De uma maneira geral, durante a curva de aquecimento os momentos magnéticos dos diferentes íons estão desacoplados e cada um reage ao campo externo individualmente, havendo a sobreposição de diferentes respostas magnéticas, o que dificulta a separação da contribuição de cada uma delas. Já para a curva FC, os momentos passam a interagir e, de uma maneira geral, tendem a um alinhamento paralelo inter-redes do cobalto e manganês até a T_{inv} , a partir da qual os momentos do érbio invertem o seu sentido levando a uma diminuição da magnetização.

Todas as amostras de composição relativa Co/Mn apresentaram, na curva FC, o fenômeno de inversão de spin, que pode ser explicado considerando que a interação entre os momentos do manganês e do cobalto é positiva (alinhamento ferromagnético) e que essa rede possui interação negativa com relação a dos momentos magnéticos do érbio. Logo, tal interação ferromagnética provoca um campo interno que age sobre os momentos do elemento de terra-rara fazendo com que esse se oponha ao campo externo, promovendo, abaixo de T_{inv} , uma diminuição da magnetização (ANTUNES *et al.*, 2007).

O resultado do campo gerado pelo metal de transição (mais a superposição das sub-redes) e a magnetização total dependem do comportamento térmico dos momentos individuais (PEÑA *et al.*, 2006).

Da literatura tem-se que, a altos campos, a resposta do Er se torna predominante levando a uma dependência de Curie – Weiss, e que os decaimentos da magnetização a baixas temperaturas deve-se, principalmente, aos momentos do érbio (PEÑA *et al.*, 2006).

Na família das manganitas $ErCoMnO_3$ o valor máximo da magnetização é cerca de um terço do valor obtido quando no lugar do érbio está um íon não magnético (como o ítrio por exemplo), isto é, o momento do Er possui uma interação antiferromagnética com o sítio do Co/Mn (PEÑA *et al.*, 2006).

As curvas de magnetização em função do campo magnético foram tomadas, apenas das amostras de composição relativa Co/Mn que foram tratadas em oxigênio, a temperatura de 5 K.

A partir dos ciclos de histerese pode-se determinar a magnetização remanente e o campo coercivo das amostras para uma análise mais apurada dos resultados já apresentados. Nas manganitas aqui estudadas ocorre uma evidente coexistência de diferentes comportamentos magnéticos, sendo que a componente ferromagnética observadas nas curvas $M \times H$ é caracterizada por possuir um campo coercivo e comportamento irreversível da curva, enquanto a componente antiferromagnéticas é caracterizada por uma variação quase linear a baixo campo (PEÑA *et al.*, 2006).

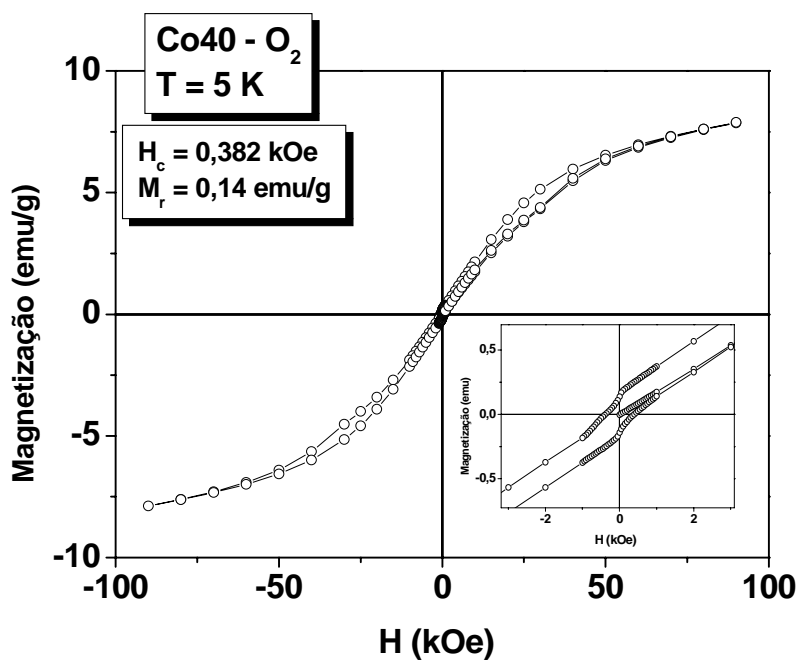


Figura 51 – Curva M x H da amostra Co40 a T = 5 K

O campo coercivo do composto Co40 é de 382 Oe e sua magnetização remanente é de 0,14 emu/g.

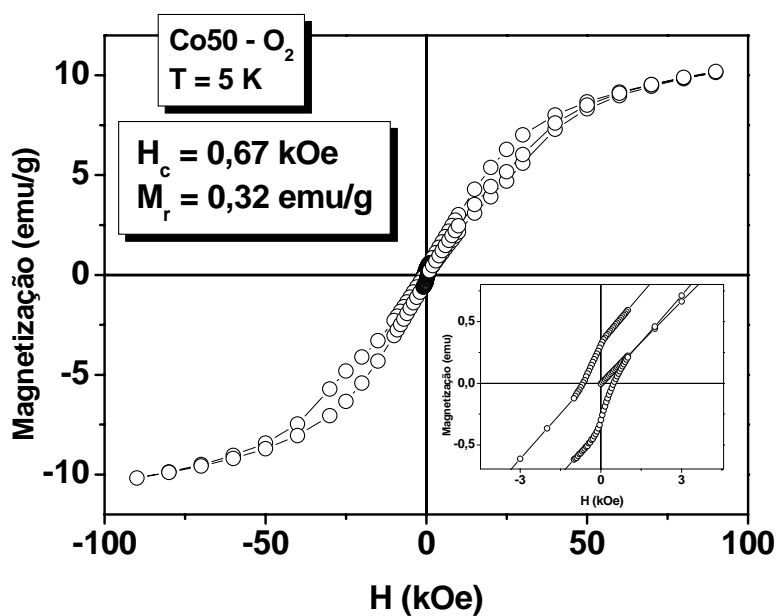


Figura 52 – Curva M x H da amostra Co50 a T = 5 K

A magnetização remanente da amostra Co50 é de 0,32 emu/g e o campo coercivo é de 670 Oe.

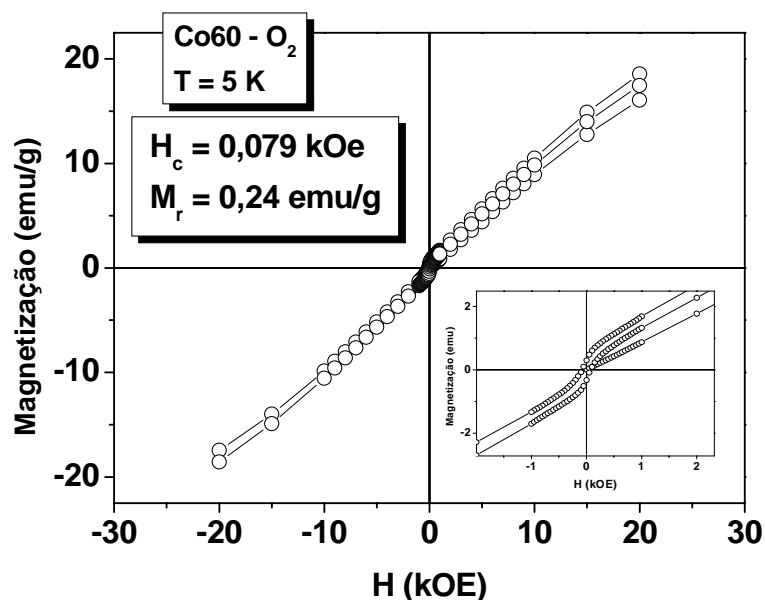


Figura 53 – Curva M x H da amostra Co60 a T = 5 K

A amostra Co60 apresenta uma magnetização remanente de 0,24 emu/g e o campo coercivo de $H_c = 79 \text{ Oe}$.

No *inset* da Figura 53 pode-se observar mais claramente a magnetização remanente e o campo coercivo da amostra.

Todas as amostras apresentaram relativamente um baixo campo coercivo e aumento linear da magnetização a baixos campos, que demonstra haver em todas elas uma componente do estados antiferromagnético.

Dentre as amostras Co40, Co50 e Co60 a que apresenta o maior campo coercivo também apresenta a maior magnetização remanente, esses valores são mostrados na Tabela 11.

Tabela 11 – Valores de H_c e M_r obtidos a partir do ciclo de histerese

| | Co40 | Co50 | Co60 |
|---------------|------|------|------|
| M_r (emu/g) | 0,14 | 0,32 | 0,24 |
| H_c (Oe) | 382 | 670 | 79 |

A substituição parcial do manganês pelo cobalto tem uma incidência sobre a componente ferromagnética, fazendo com que ocorra uma diminuição do campo coercivo em concentrações de cobalto maior ou igual a 0,60 (PEÑA *at al.*, 2006).

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram estudadas as condições de síntese química e a resposta magnética de amostras policristalinas da família $\text{ErCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ preparadas pelo método dos precursores poliméricos modificado.

A síntese do material se mostrou profundamente dependente dos sais de partida utilizados (óxidos, carbonatos ou nitratos) e do pH da solução preparada. De maneira especial, a síntese da amostra ErCoO_3 se mostrou mais difícil pela ocorrência sistemática de precipitado na solução.

A análise estrutural feita através da técnica de difração de Raios X mostrou que as amostras preparadas são de muito boa qualidade, possuindo fração muito pequena de fases secundárias, fato esse comprovado pelo uso do método de Rietveld. Foi possível observar a ocorrência de um deslocamento do pico principal da fase para valores de ângulos maiores, quanto maior a quantidade de cobalto, relacionado aos parâmetros de rede das amostras preparadas. Um grande problema enfrentado na análise estrutural das amostras preparadas foi a escassa literatura e a falta de fichas cristalográficas indexadas para a catalogação das amostras. Espera-se que em um trabalho futuro seja possível através do método de Rietveld fornecer dados para a literatura especializada de maneira a construir fichas catalográficas.

No que diz respeito às propriedades magnéticas, a análise dos resultados obtidos permitiu comprovar a complexidade da resposta magnética desse sistema. Embora existam poucos dados na literatura com relação aos compostos bases (especialmente ErCoO_3), não há uma evidência muito clara de uma transição antiferromagnética na amostra EMO obtida da curva de magnetização em função da temperatura, exceto pelo fato da curva $1/\chi$ apresentar um valor de θ negativo (o que mostra haver tal transição). Segundo Sekhar, a observação dessa transição só é clara em amostras monocristalinas, que deve ocorrer em torno de 80 K, medidas de calor

específico. Essa transição não foi claramente observada nas amostras preparadas neste trabalho. Já para as amostras de composição relativa Co/Mn foi possível observar que existe uma extensa coexistência e competição entre as diferentes sub-redes magnéticas presentes nesse sistema.

É necessário um estudo mais aprofundado sobre os efeitos da estequiometria de oxigênio nestas manganitas produzidas por rotas químicas, mais especificamente pelo método dos precursores poliméricos, além de um estudo mais detalhado das propriedades cristalográficas e magnéticas dos compostos base: ErCoO_3 e ErMnO_3 .

No que diz respeito aos compostos com composição relativa Co/Mn ainda é necessário determinar quais, de maneira mais conclusiva, as posições e valências dos átomos de cobalto que ocupam os sítios do manganês e se essa substituição se dá de forma isovalente.

REFERÊNCIAS

- ADAM, A. Effect of Pb incorporation on the crystalline structure and crystallization kinetics of $\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2\text{Pb}_x$ system. **Physica B**, v. 367, p. 72 – 80, 2005.
- ANDERSON, P. W.; HASEGAWA, H. Considerations on double exchange. **Physical Review**, v. 100, p. 675 – 681, 1955.
- ANTUNES, A. B. *et al.* Ferro-ferrimagnetic transitions in rare–earth perovskites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320, p. e464 – e467, 2008a.
- ANTUNES, A. B. *et al.* Field-induced transitions and magnetization reversal in $\text{Er}_x\text{Y}_{1-x}\text{Co}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$). **Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 47, p. 178 – 182, 2008b.
- ANTUNES, A. B. *et al.* Magnetic domains and anisotropy in single crystals of $\text{Er}(\text{Co},\text{Mn})\text{O}_3$. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320, p. e69 – e72, 2008c.
- ANTUNES, A. B. *et al.* Structural and magnetic properties of $\text{Er}(\text{Co},\text{Mn})\text{O}_3$ perovskite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 316, p. e652 – e655, 2007.
- ANTUNES, A. B. *et al.* Magnetic properties of $\text{Er}(\text{Co},\text{Mn})\text{O}_3$ perovskites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 3927 – 3930, 2007.
- ATKINS, P. W. **Físico-Química**. Rio de Janeiro: LTC, 1999.
- ATSUK, T. *et al.* Preparation of Bi-based ferroelectric thin films by sol-gel method. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 34 (9B), p. 5096, 1995.
- BLAKEMORE, J. S. **Solid State Physics**. Cambridge: Cambridge University Press, 1985.

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **Introdução à difração de Raios X em cristais**. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2000.

BLUNDELL, S. **Magnetism in condensed matter**. Oxford: Oxford Academic Press, 2001.

BUSCHOW, K. H. L.; BOER, F. R. **Physics of magnetism and magnetic materials**. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003.

DELATORRE, P.; FADEL, V.; AZEVEDO-JUNIOR, W. F. **Difração de raios X**. Disponível em:
<<http://www.biocristalografia.df.ibilce.unesp.br/walter/xtal/simul1/simul1.html>>
Acesso: em 7 nov. de 2008.

FARIA, R. N.; LIMA, L. F. C. P. **Introdução ao magnetismo dos materiais**. São Paulo: Livraria da Física, 2005.

FENG, L. M. *et al.* Formability of ABO_3 cubic perovskites. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, p. 967 – 974, 2008.

GOODENOUGH, J. B. Localized versus collective d electrons and Néel temperatures in perovskite and perovskite-related structures. **Physical Review**, v. 164, p. 785 – 789, 1967.

KITTEL, C. **Introduction to solid state Physics**. New York: John Wiley & Sons, 1996.

LISBOA-FILHO, P.N. *et al.* Oxygen stoichiometry effects in spinel-type $NiMn_2O_{4-\delta}$ samples. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 66, p. 1206 – 1212, 2005.

LISBOA-FILHO, P. N. *et al.* Extrinsic properties of colossal magnetoresistive samples. **Solid State Communications**, v.130, p. 31 – 36, 2004.

LISBOA-FILHO, P.N. *et al.* Influence of processing conditions on the crystal structure and magnetic behavior of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ samples. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 64, p. 583 – 591, 2003.

MAHENDIRAN, R. *et al.* Structure, electron-transport properties, and giant magnetoresistance of hole-doped LaMnO_3 systems. **Physical Review B**, v. 53, p. 3348 – 3358, 1996.

MAYER, D. **Estrutura ortorrômbica**. Disponível em:
<<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/15/Orthorhombic.png>>. Acesso em: 7 nov. 2008.

MORRISH, A. H. **The Physical Principles of Magnetism**. New York: IEEE Press, 2001.

OGALE, S. B. **Thin films and heterostructures for oxide electronics**. New York: Springer, 2005.

PAIVA-SANTOS, C. O. **O Método de Rietveld – Módulo 3b**. Disponível em:
<<http://labcacc.iq.unesp.br/publicacoes/aplic>>. Acesso: em 5 jan. de 2009.

PALACIO, L. A. *et al.* Synthesis, characterization and structural data of an ammonium manganomolybdate type Φ_x . **Solid States Sciences**, v. 7, p. 1043 – 1048, 2005.

PARK, J. *et al.* Magnetic structure studies of ErMnO_3 . **Applied Physics A**, v.74, p. 5802 – 5804, 2002.

PEÑA, O. *et al.* Spin reversal and magnetization jumps in $\text{ErMe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ perovskites (Me = Ni, Co). **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.312, p. 78 – 90, 2007.

PEÑA, O. *et al.* Intra- and inter-network interactions in magnetic oxides. **Physica B**, v. 384, p. 57 – 61, 2006.

PORTA, P. *et al.* Perovskite-type oxides: I. structural, magnetic, and morphological properties of $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ and $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ solid solutions with large surface area. **Journal Solid State Chemistry**, v. 146, p.291, 1999.

PUREUR, P. **Estado Sólido**. Porto Alegre: UFRGS, 2001.

PUTVINSKIS, R. *et al.* X ray powder diffraction analysis of a silver(I) – aspartame complex. **Powder Diffraction**, v. 21, p. 314 – 317, 2006.

RAVEAU, B. Transition metal oxides: Promising functional materials. **Journal of the European Ceramic Society**, p. 25, p. 1965 – 1969, 2005.

RIVAS-PADILHA, P. A.; LISBOA-FIHO, P. N.; ORTIZ, W. A. Study of magnetotransport properties in manganites with fixed structural parameters. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, p. 1338 – 1345, 2004.

RODRIGUEZ-MARTINEZ, L. M.; ATTFIELD, J. P. Cation disorder and size effects in magnetoresistive manganese oxide perovskites. **Physical Review B**, v. 54, p. 15622 – 15625, 1996.

SALAMON, M. B.; JAIME, M. The Physics of manganites: Structure and transport. **Reviews of Modern Physics**, v. 73, p. 583 – 628, 2001.

SEKHAR, M. C.; LEE, S.; CHOI, G.; LEE, C.; PARK, J.G. Dopping effects of hexagonal manganites $\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ with triangular spin structure. **Physical Review B**, v. 72, p. 14402-1 – 14402-6, 2005.

SHIRLEY, R. **The CRYSFIRE System for Automatic Powder Indexing: Users Manual**. Inglaterra: The Lattice Press, 2000.

TAI, L. W.; LESSING, P.A. Modified resin – intermediate processing of perovskite powders: Part I. Optimization of polymeric precursors. **Journal of Materials Research**, v. 07, p. 502 – 510, 1992.

THE INTERNATIONAL CENTER OF DIFFRACTION DATA,
<<http://www.icdd.com/>>

YEN, F. *et al.* Magnetic phase diagrams of multiferroic hexagonal RMnO₃ (R = Er, Yb, Tm, and Ho). **Journal of Materials Research**, v. 22, p. 2163 – 2173, 2007.

YOUNG, R.A.; SAKTHIVEL A. Bimodal Distributions of Profile-Broadening Effects in Rietveld Refinement. **Journal of Applied Crystallography** v. 21, p. 416, 1988.

ZAKHVALINSKII, V. S. *et al.* Preparation and magnetic properties of LaMnO_{3+ δ} ($0 \leq \delta \leq 0.154$). **Physics of the Solid State**, v. 48, p. 2300 – 2309, 2006.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)