



Magnetização e Calor Específico em Manganitas de $\text{LaPr}(\text{CaSr})\text{MnO}$

Gabriel Ricardo Gómez Eslava

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, Instituto de Física, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Luis Ghivelder

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2010

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

*À autora intelectual de
todos meus triunfos.*

Agradecimentos

Agradeço muito especialmente ao meu orientador, Luis Ghivelder, não somente por compartilhar comigo seu valioso conhecimento e experiência, mas por ter facilitado minha chegada ao Brasil e por sua constante preocupação com todos os aspectos envolvendo meu bem-estar.

Aos professores Gabriela Leyva e Mariano Quintero, do Centro Nacional de Energia Atômica de Buenos Aires, pela excelente orientação durante a etapa de produção e caracterização estrutural das amostras, e pela constante colaboração durante todo o desenvolvimento desta tese.

Aos professores Angelo Gomes, Raúl Rapp e Sergio García pelas discussões experimentais e acadêmicas. Ao pessoal técnico do Laboratório de Baixas Temperaturas por sua prezada colaboração e suporte durante os dois anos do mestrado.

Ao professor Kleber R. Pirola do Laboratório de Baixas Temperaturas e Materiais da UNICAMP, que gentilmente me concedeu o tempo e treinamento necessários para fazer medidas no SQUID, e por me deixar muito à vontade no laboratório.

Aos amigos e compatriotas David, Julián e Carlos, e a minha amiga Virginia, por terem me dado uma mão na minha chegada ao Brasil e por que foram fundamentais na minha adaptação.

Aos companheiros e amigos do departamento de Materia Condensada do IF: Daniel, Wellington, Germano, Luiz Augusto, Felipe e especialmente a Pablo, por me deixarem muito à vontade no IF. A os demais companheiros do IF que compartilharam e facilitaram a dura tarefa acadêmica.

A minha família, que desde a distância está sempre torcendo por mim e me apoiando para continuar sempre evoluindo. A Freddy, por toda uma vida de amizade.

Aos professores Fábio, Jairo e David, da Universidade Nacional de Colômbia, por mostrar-me o caminho da física experimental. Se não fosse vocês eu não estaria aqui!

Quero agradecer especialmente a Catalina, minha amada esposa, por suas valiosas contribuições na redação da tese, por sua paciência e por seu amor.

Agradeço às agencias de fomento, CAPES e CNPq, pelo suporte financeiro.

Resumo

O trabalho compreendeu a preparação pelo método de mistura líquida de amostras da família $\text{La}_{0.225}\text{Pr}_{0.4}(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})_{0.375}\text{MnO}_3$, com concentrações $0.0 \leq x \leq 1.0$. A caracterização estrutural foi feita através de difração de raios X, e os dados obtidos foram analisados mediante refinamento Rietveld. Para todos os casos encontraram-se fases cristalográficas únicas, sendo que a estrutura do sistema é ortorrômbica, pertencente ao grupo cristalográfico $Pnma$.

Medidas de magnetização DC, susceptibilidade AC e calor específico foram realizadas no sistema experimental chamado de PPMS (Physical Properties Measurement System). Medidas a mais altas temperaturas foram feitas em um magnetômetro de SQUID. Medidas de magnetização em função da temperatura foram feitas na faixa de 2 a 400 K com diferentes campos aplicados, e também de magnetização em função do campo magnético em campos de até 9 T em diferentes temperaturas. Encontrou-se que o comportamento predominante na série é o ferromagnetismo, sendo que as temperaturas de transição estão dentro do intervalo compreendido entre 250 K e 350 K. A análise da magnetização na região paramagnética, feita à luz da teoria de Curie-Weiss, mostrou a evolução gradual de um sistema com predominância antiferromagnética para $x = 0.0$, para um sistema predominantemente ferromagnético quando $x = 1.0$. A mudança mais brusca ocorre entre a amostra com $x = 0.0$ e a de $x = 0.2$, o que motiva um futuro estudo de compostos dentro dessa faixa de concentrações.

Finalmente, foram feitas medidas de calor específico como função da temperatura, na faixa de 2 K até 400 K, tanto na ausência de campo magnético quanto na presença de um campo de 5 T. A partir destes resultados pôde-se estabelecer a natureza termodinâmica das diferentes transições de fase, caracterizadas por anomalias no calor específico. As variações na entropia magnética com e sem campo foram calculadas, permitindo estimar a ordem de grandeza do efeito magnetocalórico.

Abstract

In this work we have synthesized a series of samples of $\text{La}_{0.225}\text{Pr}_{0.4}(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})_{0.375}\text{MnO}_3$, with $0.0 \leq x \leq 1.0$, using the Liquid Mix technique. X-ray diffraction was performed in order to structurally characterize the samples, and the Rietveld refinement analysis of the data shows single structural phases in all cases, with an orthorhombic-like structure, belonging to $Pnma$ space group. DC Magnetization, AC magnetic susceptibility and specific heat measurements were performed using a commercial Physical Properties Measurement System (PPMS). Higher temperature measurements were made in a SQUID magnetometer. Magnetization measurements as function of temperature were performed in the range of 2 to 400 K with different applied fields, reaching a maximum of 9T, and as function of applied field for different temperatures. It was observed that a ferromagnetic order dominates the behavior of all Sr doped sample, with transition temperatures in the 250-350 K range. Curie-Weiss analysis of the magnetic susceptibility in the paramagnetic region shows a gradual evolution from a dominant antiferromagnetic behavior for $x = 0.0$, to a majority ferromagnetic system for $x = 1.0$. The more abrupt change was observed between the $x = 0.0$ and the $x = 0.2$ samples, motivating a future study of samples within that range of concentrations. Finally, measurements of specific heat as function of temperature in the interval between 2 and 400 K, both in the absence of field and with an applied field of 5 T, were made. From these results it was possible to determine the thermodynamic nature of the different phase transitions, represented by specific heat anomalies. The variations in the magnetic entropy, with and without applied field, were calculated, making possible to estimate the order of magnitude for the magnetocaloric effect.

Sumário

1	Introdução	1
2	Manganitas: Revisão Bibliográfica	4
2.1	Primeiros estudos	4
2.2	Magnetorresistência colossal (CMR)	8
2.3	Primeiros estudos teóricos em manganitas	11
2.4	Raio iônico e fator de tolerância	15
2.5	Propriedades Gerais e Diagramas de Fase	17
2.5.1	$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$	17
2.5.2	$\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$	20
2.5.3	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	22
2.5.4	Separação de fases: o sistema $(\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y)_{5/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$	25
3	Técnicas Experimentais	31
3.1	Análises térmicas	31
3.1.1	Termogravimetria diferencial (TGA)	31

3.1.2	Análise térmica diferencial DTA	33
3.2	Medidas de magnetização	34
3.2.1	Método AC	35
3.2.2	Método DC	38
3.3	Medidas de calor específico	40
3.4	Medidas acima da temperatura ambiente	43
4	Síntese e caracterização estrutural.	46
4.1	Considerações gerais	47
4.1.1	Reação de estado sólido	47
4.1.2	Mistura líquida	49
4.2	Preparação das amostras	51
4.3	Difração de Raios X	61
5	Resultados e Discussão	67
5.1	Características estruturais	67
5.2	Medidas de magnetização	70
5.3	Calor específico	81
6	Conclusões	86
A	Reativos utilizados na síntese	89

Lista de Figuras

2.1	Estrutura de tipo Perovskita.	6
2.2	Os sete arranjos magnéticos presentes nas manganitas.	7
2.3	Resistividade elétrica em função da temperatura na manganita $\text{Nd}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$	9
2.4	Representação esquemática do desdobramento dos níveis $3d$ em um metal de transição.	12
2.5	(a) Esquema das interações presentes na ligação Mn–O–Mn. (b) Representação do mecanismo de dupla troca. (c) Estado cantedo de spin.	13
2.6	Ordenamento de carga e de orbitais no estado CE.	14
2.7	Diagrama de fases da temperatura em função do raio iônico médio do sítio A e do fator de tolerância, no sistema $\text{A}_{0.7}\text{A}'_{0.3}\text{MnO}_3$	16
2.8	Magnetização, resistividade DC e magnetorresistência em função da temperatura no composto $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$	18
2.9	Diagrama de fases do sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$	20
2.10	Diagrama de fases da família $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$	21

2.11 Resistividade em função da temperatura para vários campos aplicados, no sistema $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	22
2.12 (a) Resistividade em função da temperatura para varias concentrações de Sr, no sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. (b) Curvas de magnetização e resistividade para concentrações de Sr $x = 0.15, 0.175, 0.20$ e 0.30	23
2.13 Diagrama de fases do sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	24
2.14 Imagens de campo escuro no composto $(\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y)_{5/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ mostrando a separação das fases a escala sub-micrométrica.	26
2.15 Imagens de microscopia de força magnética da separação de fases micrométrica na manganita $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$	27
2.16 Imagens da evolução da separação de fases nanométrica no composto $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$	28
2.17 (a) Curvas de magnetização em função da temperatura do composto $(\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y)\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$. (b) Curvas de magnetização e resistividade elétrica em função da temperatura para a amostra $y = 0.4$	30
3.1 Curva TGA típica.	32
3.2 Diagrama da opção para medidas de magnetização AC e DC no PPMS	37
3.3 Diagrama da opção para medidas de calor específico no PPMS.	41
3.4 Esquema da plataforma do porta-amostras para medidas de calor específico.	42
3.5 Curvas TGA e DTA medidas em uma amostra sem graxa, com composição $\text{La}_{0.225}\text{Pr}_{0.4}(\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.375}\text{MnO}_3$	44

4.1	Reações químicas ocorridas durante o processo de preparação por mistura líquida.	50
4.2	Curvas TGA e DTA dos reativos utilizados na síntese e do pó precursor da amostra $\text{La}_{0.225}\text{Pr}_{0.4}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ antes da calcinação.	57
4.3	Representação gráfica do tratamento térmico de calcinação.	58
4.4	Tratamentos térmicos de sinterização.	59
4.5	Diagrama de blocos resumindo o processo de preparação de amostras por mistura líquida.	60
4.6	Difratograma obtido após o tratamento de calcinação a 600 °C.	62
4.7	Evolução do padrão de difração de $\text{La}_{0.225}\text{Pr}_{0.4}\text{Sr}_{0.375}\text{MnO}_3$, ao ser submetido a diferentes tratamentos térmicos.	63
4.8	Resultado gráfico do refinamento Rietveld para a amostra $\text{La}_{0.225}\text{Pr}_{0.4}\text{Sr}_{0.375}\text{MnO}_3$, após o tratamento de sinterização a 1400 °C por 3 horas.	64
4.9	Evolução do padrão de difração com o incremento da concentração de Sr	65
4.10	Resultado gráfico do refinamento Rietveld para o padrão de difração da amostra $x = 0.4$	65
5.1	Parâmetros de rede e volume da célula unitária em função da concentração de Sr.	68
5.2	Magnetização em função do campo aplicado medidos em uma temperatura de 8 K.	71
5.3	Evolução da magnetização DC em função da temperatura, medidos com um campo de 0.1 kOe.	72

5.4	Componente real da susceptibilidade AC em função da temperatura.	74
5.5	Curvas de magnetização DC em função da temperatura para um campo aplicado de 1 kOe.	75
5.6	Evolução da magnetização DC em função da temperatura na presença de um campo de 10 kOe.	76
5.7	Evolução da temperatura de Curie em função da concentração de Sr.	77
5.8	Inverso da susceptibilidade magnética DC em função da temperatura.	78
5.9	Curvas de calor específico em função da temperatura do sistema $\text{La}_{0.225}\text{Pr}_{0.4}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.375}\text{MnO}_3$, medidas sem campo aplicado e a pressão constante.	82
5.10	Curvas de calor específico em função da temperatura do sistema $\text{La}_{0.225}\text{Pr}_{0.4}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.375}\text{MnO}_3$, medidas com um campo aplicado de 50 kOe e a pressão constante.	83
5.11	Curva de calor específico sobre a temperatura em função da temperatura para a amostra com $\text{La}_{0.225}\text{Pr}_{0.4}(\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6})_{0.375}\text{MnO}_3$. . .	84
5.12	Contribuição magnética ao calor específico, com e sem campo aplicado, na amostra $\text{La}_{0.225}\text{Pr}_{0.4}(\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6})_{0.375}\text{MnO}_3$	85
6.1	Curvas de magnetização DC e susceptibilidade AC em função da temperatura, no sistema $\text{La}_{0.225}\text{Pr}_{0.4}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.375}\text{MnO}_3$, para várias concentrações na faixa $0.00 < x < 0.20$	87

Lista de Tabelas

4.1	Massas dos elementos que intervém na síntese das amostras.	53
4.2	Valores calculados e pesados das massas dos reativos.	55
4.3	Parâmetros de rede e volume da célula unitária obtidos após o refinamento Rietveld.	64
5.1	Raios iônicos dos íons envolvidos no sistema.	68
5.2	Raios iônicos médios do sítio A e fator de tolerância para as distintas concentrações de Sr.	69
5.3	Resultados das análises de Curie–Weiss.	79
5.4	Propriedades iônicas dos elementos magnéticos presentes no sistema $\text{La}_{0.225}\text{Pr}_{0.4}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.375}\text{MnO}_3$	79
5.5	Valores obtidos para as variações das entropias, com e sem campo, devidas às transições ferromagnéticas	84

Capítulo 1

Introdução

As manganitas são óxidos de manganês com valência mixta apresentando uma rica e variada gama de propriedades físicas, caracterizadas pela presença de uma forte correlação entre as propriedades magnéticas e de transporte elétrico. De fato, na década dos 90 foram observadas enormes variações na resistividade elétrica provocadas pela aplicação de campo magnético, chamadas de magnetorresistência colossal. Isto despertou o interesse de grande parte da comunidade científica dedicada ao estudo da física da matéria condensada, abrindo a possibilidade de serem aplicadas principalmente na indústria de gravação magnética. Porém, as condições em que se apresenta a magnetorresistência colossal e os altos custos de produção, fizeram com que na prática não fosse possível aplicar esses materiais em dispositivos de leitura e/ou gravação magnética. Com isso o interesse da comunidade científica nas manganitas diminuiu, mas os esforços por explicar o fenômeno levaram à descoberta da separação de fases, um fenômeno de grande importância na física dos sistemas de elétrons fortemente correlacionados.

Assim, em meados da década de 2000 o interesse nas manganitas ressurgiu, mas desta vez com um enfoque mais acadêmico. A separação de fases em manganitas é um fenômeno que pode ocorrer desde escalas nanométricas até escalas micrométricas, e refere-se à coexistência de fases com distintos tipos de ordenamento magnético e distintas propriedades de transporte, em materiais que desde o ponto

de vista químico e estrutural apresentam uma única fase, sendo observada inclusive em monocristais. Desde a perspectiva teórica, modelos propondo a existência de estados com separação de fases permitiram explicar, não só qualitativamente se não quantitativamente, o fenômeno da magnetorresistência colossal.

Do ponto de vista experimental, diferentes técnicas de microscopia (eletrônica, de tunelamento e de força magnética) conseguiram mostrar imagens onde vê-se de forma irrefutável a coexistência de fases. Um sistema protótipo que permitiu esse tipo de observações é o $\text{La}_{0.225}\text{Pr}_{0.4}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$, e representa o ponto de partida para o estudo da família de amostras que é apresentado nesta tese.

Neste trabalho estudamos a série de amostras $\text{La}_{0.225}\text{Pr}_{0.4}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.375}\text{MnO}_3$, para concentrações de Sr $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, \text{ e } 1.0$. Nosso objetivo é estudar a evolução do sistema desde o estado de separação de fases até um estado ferromagnético, que é estabelecido com a adição de Sr no sistema. O conhecimento existente na literatura científica acerca do composto pai, $\text{La}_{0.225}\text{Pr}_{0.4}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$, tanto da preparação das amostras quanto da sua caracterização magnética, foi aproveitado no estudo da série. As amostras foram preparadas pelo método de mistura líquida, pertencente à família de técnicas de sol-gel. A caracterização estrutural foi feita através de medidas de raios X e a implementação do método de refinamento Rietveld.

Após obter e caracterizar estruturalmente as amostras, medidas de magnetização DC como função da temperatura foram feitas pelo método de extração, tanto em função da temperatura quanto em função do campo. A partir dos resultados dessas medições pôde observar-se um comportamento ferromagnético generalizado para concentrações acima de $x = 0.2$. Análises da susceptibilidade DC em mais altas temperaturas (até 400 K) foram feitas através de ajustes de Curie-Weiss. Também foram feitas medidas de susceptibilidade AC em função da temperatura, que permitiram estabelecer a ausência efeitos dinâmicos nos compostos.

Medidas de calor específico permitiram estabelecer o caráter termodinâmico das transições magnéticas observadas. A análise dos dados de calor específico em

função da temperatura permitiram estimar as variações da entropia magnética em cada uma das amostras, com e sem campo, assim como estimar o valor do efeito magnetocalórico (EMC), que em todos os casos resultou negativo.

No primeiro capítulo apresentamos uma revisão bibliográfica contendo os aspectos mais relevantes das manganitas, entre eles a magnetorresistência colossal e a separação de fases. No segundo capítulo são apresentados os detalhes das técnicas experimentais utilizadas para realizar as medidas de magnetização e calor específico. Também são apresentados os detalhes das análises térmicas feitas durante a síntese das amostras, assim como na etapa de medidas de calor específico. Os detalhes da preparação das amostras e a caracterização estrutural são apresentados no capítulo 3. O capítulo 4 é dedicado à apresentação e discussão dos resultados obtidos. Finalmente, no capítulo 5 aparecem as conclusões do trabalho, incluindo uma proposta para o desenvolvimento de trabalhos futuros relacionados com esta tese.

Manganitas: Revisão Bibliográfica

2.1 Primeiros estudos

As manganitas são uma família de materiais compostos por óxidos de manganês, exibindo uma ampla e interessante gama de propriedades físicas, algumas das quais são o objeto deste trabalho. Uma das características que torna o sistema tão interessante vem do fato das manganitas serem óxidos de valência mixta. Se considerarmos por exemplo o sistema LaMnO_3 , vemos que nele a valência do Mn é 3+, que somado à valência do La que também é 3+, acaba compensando a valência conjunta dos oxigênios (que em total é 6-). Se por outro lado olharmos a manganita CaMnO_3 , onde o Ca tem valência 2+, vemos que o Mn entra no sistema com valência 4+ com o qual permite a compensação de carga necessária para o composto ser estável. Pensemos agora no composto mixto $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, onde há uma fração x do íon Ca^{2+} e uma fração $1 - x$ do íon La^{3+} . Para ter o balanço de cargas requerido, é preciso que o manganês apresente uma fração x com valência 4+ e uma fração $1 - x$ no estado 3+. No Mn^{3+} haverá então um elétron a mais do que no Mn^{4+} , o que será determinante nas propriedades de transporte elétrico, ordenamento de cargas e acoplamento por troca indireta, como sera explicado mais adiante.

Estudos em manganitas foram apresentados pela primeira vez no ano de 1950,

quando Jonker e Van Santen [1] estudaram amostras policristalinas de LaMnO_3 – CaMnO_3 , LaMnO_3 – SrMnO_3 atingindo concentrações de até 70 %Sr e LaMnO_3 – BaMnO_3 com concentrações abaixo de 50% de Ba. Nesse primeiro artigo foi dado o nome de manganitas à família inteira de compostos com fórmula geral AMnO_3 , embora os autores deixaram claro que esse termo só é estritamente aplicável aos compostos contendo exclusivamente Mn na sua valência +4. Em todos os casos os autores reportaram comportamento ferromagnético, baseados em medidas de magnetização, a partir das quais foram obtidas as temperaturas de transição T_c . O comportamento ferromagnético foi explicado como sendo o resultado de uma forte interação de troca positiva Mn^{3+} — Mn^{4+} , segundo eles do tipo indireto. No mesmo trabalho mencionaram que as manganitas cristalizam em uma estrutura do tipo *perovskita*, conforme representado na figura 2.1.

Idealmente é uma estrutura cúbica, onde o sítio A é ocupado por uma terra rara trivalente como o La^{3+} , Pr^{3+} , ou então um metal alcalino divalente como Ca^{+3} , Sr^{+3} , Ba^{+3} , sendo em qualquer caso o íon de maior tamanho. Já os íons do sítio B, de menor tamanho, correspondem a elementos de transição, como são o Mn^{+3} , Mn^{+4} , Cr^{+3} , entre outros. Estes localizam-se nos vértices do cubo enquanto na metade das arestas encontram-se os oxigênios, completando uma simetria octaédrica em torno do cátion B, que resulta um dos ingredientes fundamentais da maioria das propriedades fundamentais das manganitas.

No entanto, uma estrutura real pode apresentar distorções com respeito à ideal, dependendo dos componentes envolvidos no material, tal como foi concluído por Jonker [2], através de um estudo da variação dos parâmetros de rede em função da concentração do dopante. Ele encontrou que para altas concentrações de La, perto de 100%, a estrutura distorcia-se, enquanto que para altas concentrações de Ca e Sr isso não acontecia. Poucos meses depois do primeiro trabalho, Jonker e Van Santen [3] registraram anomalias na resistividade elétrica, sendo esse o primeiro aviso das propriedades exóticas que viriam dar nova vida ao estudo das manganitas muitos anos depois. Um estudo mas detalhado, feito quatro anos depois por Volger [4], mostrou que em amostras policristalinas de $\text{La}_{1-\delta}\text{Sr}_\delta\text{MnO}_3$, quando

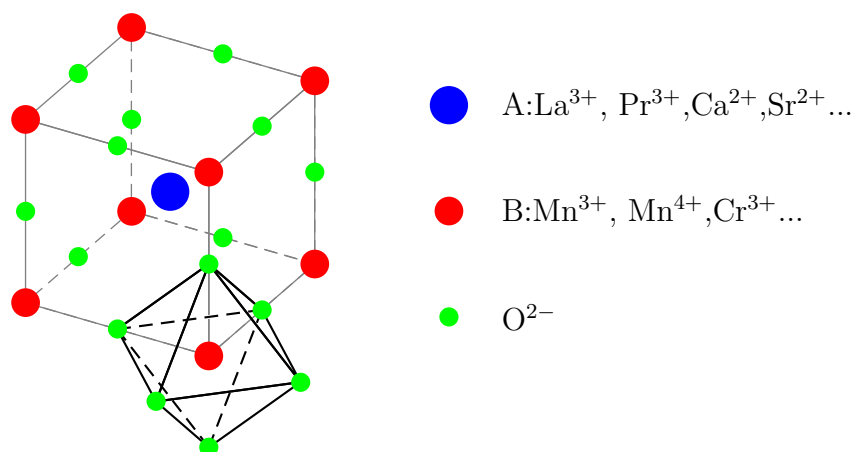


Figura 2.1: Estrutura de tipo Perovskita. Note-se a simetria octaédrica formada por os oxigênios ao redor do cátion B, responsável da maioria das propriedades desse tipo de estrutura.

na fase ferromagnética, a resistividade diminuía com a aplicação de campos magnéticos. Foi assim que apareceu uma evidência da relação entre as propriedades de transporte elétrico e o ordenamento ferromagnético, neste caso induzido pelo campo magnético. As explicações do fenômeno baseadas nos mecanismos de simples troca falharam na descrição dessas propriedades, expondo assim a necessidade de novos modelos.

Além do ordenamento ferromagnético presente nas amostras até agora mencionadas, um estudo por difração de nêutrons feito por Wollan e Koehler [5] na série $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, com $0 < x < 1$, mostrou seis tipos de ordenamentos adicionais, exibindo acoplamento anti-ferromagnético. Eles nomearam os sete arranjos que aparecem na figura 2.2, de forma alfabética de A a G, sendo que o tipo B é o ordenamento ferromagnético. Segundo os autores os modos A, B C e G foram experimentalmente observados, e algumas evidências dos modos D e F foram encontradas. Acharam ainda, na concentração $x = 0.5$, uma mistura das fases C e E (ordenamento CE), sugerindo a coexistência de duas subredes magnéticas diferentes.

Um estudo posterior de difração de nêutrons e raios X [6, 7] na série $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ mostrou a existência de uma fase altamente isolante exibindo uma distribuição

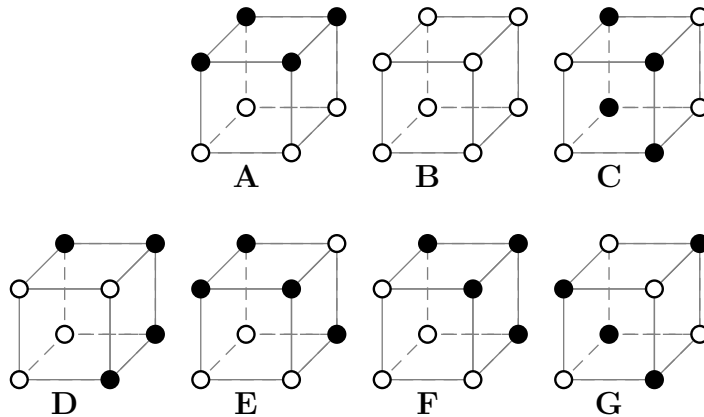


Figura 2.2: Os sete arranjos magnéticos presentes nas manganitas. Os círculos pretos e brancos representam orientações de spin opostas. No ordenamento antiferromagnético de tipo A vemos um acoplamento ferromagnético dentro de cada camada e um acoplamento antiferromagnético entre camadas. O ordenamento do tipo B corresponde ao acoplamento ferromagnético, enquanto as restantes figuras correspondem a outros tipos de ordenamento antiferromagnético.

periódica de íons Mn^{3+} e Mn^{4+} conhecida como ordenamento de carga (CO), muito diferente da fase ferromagnética metálica observada até então em outros materiais. Paralelamente foram observadas distorções da estrutura cúbica: para $x \sim 1$ a estrutura é quase cúbica, para $x \sim 0.5$ a estrutura é tetragonal, e passa a ser ortorrômbica para $x \sim 0$, apresentando ao mesmo tempo um acoplamento antiferromagnético do tipo A (camadas ferromagnéticas com acoplamento antiferromagnético entre elas). Essas distorções foram corretamente atribuídas ao efeito *Jahn Teller* junto com a inclinação dos octaedros de MnO_6 causada pela presença de pequenos cátions no centro da estrutura.

Entre os primeiros resultados sobre manganitas cabe ainda mencionar as pesquisas feitas nos anos 70, em sistemas como $(\text{La,Pb})\text{MnO}_3$, que apresenta uma temperatura de Curie bem acima da temperatura ambiente [8], junto com outros estudos experimentais feitos no sistema LaMnO_3 [9], com um ordenamento antiferromagnético tipo A.

2.2 Magnetorresistência colossal (CMR)

Mudanças na resistividade elétrica causadas pela presença de campo magnético, efeito conhecido como magnetorresistência (MR), foram observadas desde os inícios do estudo das manganitas [4]. No entanto, esse efeito não foi muito valorizado e não foram previstas aplicações tecnológicas. Já nos anos 90 o número de trabalhos experimentais relacionados com as manganitas viu-se dramaticamente incrementado após a descoberta de grandes mudanças na magnetorresistência. A magnetorresistência colossal (CMR por seu nome em inglês) aparece em sistemas da família $Ln_{1-x}A_x^{2+}MnO_3$ com Ln =terra rara como Ln, Pr, Nd, Sm, e A =Ca, Sr, Ba, Pb [10], mostrando claramente a importância da valência mixta do manganês em uma das propriedades mas interessantes das manganitas.

A CMR pode ser classificada em dois tipos. A de tipo I aparece perto da temperatura de Curie, nas transições do estado paramagnético isolante para o ferromagnético metálico. Essa transição acontece por exemplo em compostos de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ com concentrações $x < 0.5$, onde as curvas de resistividade em função da temperatura tipicamente mostram apenas um pico perto da temperatura T_c , onde a transição do estado paramagnético ao ferromagnético acontece. Esse pico implica uma mudança na derivada da resistividade como função da temperatura, em uma transição do estado metálico em baixas temperaturas ($d\rho/dT > 0$) para o isolante ($d\rho/dT, 0$) acima da temperatura de transição. Neste caso a presença do campo magnético favorece o crescimento dos domínios FM metálicos, chegando inclusive a atingir estados percolativos e causando grandes aumentos na condutividade elétrica [11].

Por outro lado está a CMR de tipo II, que aparece em transições do estado ferromagnético (FM) para estados antiferromagnéticos com ordenamento de carga (AFM/CO). Assim, a presença de um campo magnético forte o suficiente destrói a fase AFM/CO com forte localização de carga, favorecendo o crescimento da fase FM que tem comportamento metálico. Este tipo de efeito magnetoresistivo é muito maior do que o tipo I, porém as baixas temperaturas de transição limitam

a possibilidade de ser aproveitado em aplicações tecnológicas, logo a ênfase do estudo está no campo da ciência básica. As curvas de resistividade em função da temperatura para manganitas envolvendo CMR de tipo II tipicamente mostram duas transições, uma das quais relaciona-se com a transição PM-FM à mais alta temperatura (T_C), e a outra que ocorre a uma temperatura menor (T_N), que acompanha a transição FM-AFM/CO.

O trabalho pioneiro no estudo da CMR foi feito por Kusters e colaboradores, no sistema $\text{Nd}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$ no ano de 1989 [12]. O gráfico da figura 2.3 mostra a resistividade em função da temperatura para vários campos magnéticos, onde pode ver-se um efeito magnetoresistivo grande. Outros autores também encontraram grandes variações na magnetorresistência em filmes finos de $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$ [13] e $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ [14]. Nesses trabalhos foram observadas variações ainda maiores do que a magnetorresistência gigante de dispositivos de multicamadas preparados artificialmente [15]. Uma magnetorresistência grande foi observada também em filmes finos de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ perto da temperatura ambiente [16].

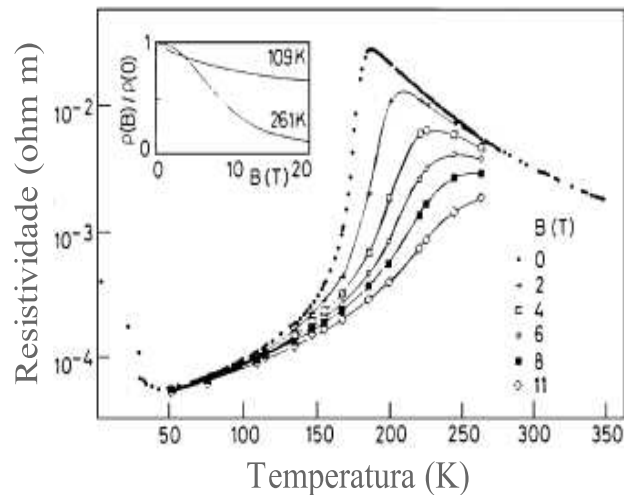


Figura 2.3: Resistividade em função da temperatura do composto $\text{Nd}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$, para vários campos magnéticos. Adaptado de [12].

O momento chave da magnetorresistência veio com o trabalho de Jin e colaboradores em 1994 [17]. Esses autores estudaram filmes de $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ observando

variações na MR realmente colossais. Definindo a magnetorresistência como:

$$\frac{\Delta R}{R(H)} \equiv MR = \frac{R(H) - R(0)}{R(H)} \times 100\% \quad (2.1)$$

onde $R(H)$ e $R(0)$ são as resistências com e sem campo aplicado, respectivamente, e considerando um campo de 6 T, os autores observaram variações na magnetorresistência de até 1500 % a 200 K, enquanto a 77 K encontraram variações superiores a 100 000 % depois de varias otimizações na produção dos filmes. Os valores assim obtidos por todos esses autores superam por muito a magnetorresistência gigante (GMR) dos sistema produzidos até o momento; foi por isso que o termo *colossal* começou a ser empregado. Um resultado mais surpreendente ainda foi obtido por Xiong e colaboradores [18], chegando a valores de 1 000 000 % em filmes finos de $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_\delta$, perto de 60 K e na presença de um campo de 8T.

Deve-se salientar que a definição da MR feita pela equação 2.1 leva à obtenção de valores muito elevados, mas se calcularmos a variação na resistência em relação à resistência a campo zero, i.e. $\Delta R/R(0)$, os valores oscilarão entre 10 e 99 %, onde as máximas variações correspondem à CMR. Para alguns autores [10] a definição 2.1 é a mais apropriada pois da conta da variação em número de ordens de grandeza.

Depois das conclusões obtidas por Jirak, Tokura e colaboradores [19] propuseram que o estado CO joga um papel fundamental na explicação da CMR de tipo II. Segundo os resultados apresentados por eles, a presença do campo magnético ocasiona um colapso do ordenamento de carga, estabelecendo-se um estado ferromagnético. A competição entre os estados CO e FM aparece então como peça chave nos esforços teóricos tentando explicar a CMR de tipo II. A transição de fase CO/AFM para a FM entrou em cena na teoria das manganitas apenas no final dos anos 1990 e começo da década de 2000, depois que as idéias tradicionais como a dupla troca e modelos de apenas um orbital, presentes nas primeiras teorias dos anos 1950-1960, mostraram-se insuficientes para o entendimento de fenômenos descobertos nos últimos 20 anos, especialmente o mais atrativo de todos: a magnetorresistência colossal. Na seção a seguir serão ampliados os de-

talhes referentes as primeiras explicações teóricas da fenomenologia relacionada com as manganitas, e em seções posteriores serão vistos detalhes das propriedades e diagrams de fases de vários compostos relacionados com o tema principal deste trabalho.

2.3 Primeiros estudos teóricos em manganitas

Os primeiros estudos teóricos em manganitas, contemporâneos aos trabalhos experimentais pioneiros de Jonker e Van Santen, visavam dar principalmente uma explicação do ordenamento ferromagnético (polarização de spin). O primeiro a propor um mecanismo que explicava o fenômeno foi Zener, que publicou dois artigos em 1951 com análises e revisões dos principais resultados experimentais obtidos até então. O primeiro desses artigos [20] não faz menção explícita às manganitas nem aos trabalhos de Jonker e Van Santen, mas refere-se ao comportamento ferromagnético presente em sólidos cujos íons magnéticos apresentam camadas d incompletas, que acoplam-se indiretamente via elétrons de condução.

As manganitas possuem cinco níveis d degenerados que sofrem um desdobramento provocado pelo campo cristalino, passando a ter um nível três vezes degenerado t_{2g} , usualmente de menor energia, e um nível duas vezes degenerado conhecido como e_g , de maior energia. Um segundo desdobramento dos níveis t_{2g} e e_g é causado pela presença de distorção de Jahn-Teller. Na figura 2.4 vemos um diagrama contendo esses conceitos. Os elétrons localizados t_{2g} acoplam-se através dos elétrons e_g (representando o papel de elétrons de condução), fazendo uma troca direta com os elétrons dos orbitais p do oxigênio. É assim que as idéias de Zener entram em contato com as manganitas. Além da interação coulombiana entre elétrons, outras interações presentes na ligação Mn-O-Mn são: o acoplamento de Hund J_H entre os elétrons t_{2g} e os e_g do Mn^{3+} , o acoplamento antiferromagnético J_{AF} entre elétrons t_{2g} de diferentes íons, tanto entre íons Mn^{3+} quanto entre íons Mn^{4+} , ou então entre íons Mn^{3+} e Mn^{4+} , e a amplitude de salto t entre os elétrons e_g dos íons de Mn^{3+} para os correspondentes orbitais e_g dos íons Mn^{4+} ,

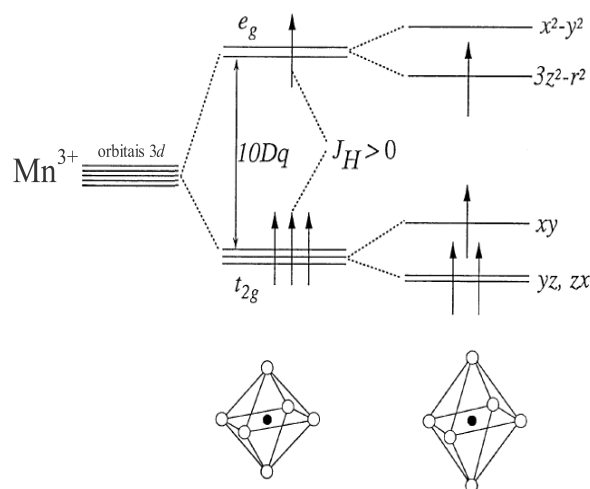


Figura 2.4: Representação esquemática do desdobramento dos níveis $3d$ em um metal de transição, ocasionados pelo campo cristalino (esq.) e a distorção de Jahn-Teller (der), presente só nos íons Mn^{3+}

como mostra-se na figura 2.5a. Note-se que essa ampla gama de interações é possível devido ao fato das manganitas serem óxidos de valência mixta.

Considerando a repulsão coulombiana entre elétrons como a interação com maior energia, a regra de Hund estabelece que os elétrons ocupam orbitais com sua polarização de spin paralela aos elétrons já existentes nele. Dessa forma o princípio de exclusão de Pauli garante a máxima distância possível entre elétrons, minimizando assim a interação eletrostática. Segundo Zener, os elétrons de condução viajam de orbital em orbital sem mudar sua polarização de spin, favorecidos por o alinhamento paralelo dos elétrons t_{2g} . Assim, o acoplamento FM é mediado pelos elétrons de condução tal como foi proposto por ele no seu primeiro trabalho. No segundo trabalho [21] Zener cita pela primeira vez as manganitas, destacando que as idéias do primeiro artigo aplicam-se completamente a esse tipo de sistema. Porém, o autor estava mais interessado em explicar o mecanismo pelo qual os elétrons e_g conseguem se movimentar pelo material. Ele propôs o mecanismo chamado de *dupla troca*, onde o elétron e_g do Mn^{3+} (ver figura 2.5b) salta ao orbital p do oxigênio, e simultaneamente um elétron do oxigênio salta para o Mn^{4+} . O mecanismo de dupla troca não deve ser confundido com o conhecido como *super-troca*, que também utiliza o oxigênio como ponte, o qual leva o sistema para

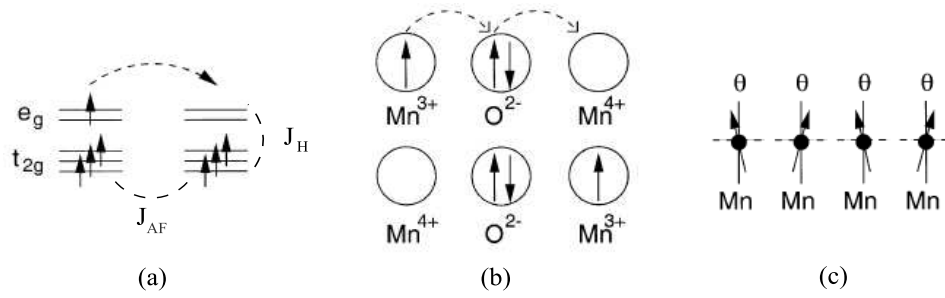


Figura 2.5: (a) Esquema das interações presentes na ligação Mn–O–Mn, onde aparecem os acoplamentos de Hund J_H , antiferromagnético J_{AF} entre os elétrons t_{2g} de diferentes íons de Mn, e a amplitude de salto t dos elétrons e_g do Mn³⁺ (esq.) para os correspondentes níveis e_g do Mn⁴⁺ (der.). (b) Representação do mecanismo de dupla troca: um elétron é transferido do Mn³⁺ para o oxigênio e simultaneamente um elétron do oxigênio passa ao Mn⁴⁺. (c) Estado cantedo de spin. Os spins dos elétrons t_{2g} de um Mn formam um ângulo θ com os do Mn vizinho.

um acoplamento antiferromagnético ao invés do comportamento ferromagnético atingido pelo mecanismo de dupla troca.

Posteriormente, Anderson e Hagesawa [22] aprofundaram nos detalhes do mecanismo de dupla troca, encontrando que a transferência de elétrons ocorre um de cada vez e não simultaneamente como propôs Zener. Porém, o maior reconhecimento do trabalho desses autores é a amplitude efetiva de salto entre íons de manganês vizinhos, t_{eff} . Assumindo spins clássicos localizados, essa amplitude é dada por $t_{eff} = \cos(\frac{\theta}{2})$, sendo θ o ângulo entre os spins localizados t_{2g} dos sítios envolvidos na interação.

Outro trabalho relevante no campo das manganitas foi feito por de Gennes [23], onde foi proposto o spin *cantedo* (ver figura 2.5c) como o possível estado estável para sistemas AF dopados com elétrons ou buracos. Esse estado tem sido amplamente utilizado por experimentais para explicar a coexistência de estados ferromagnético e antiferromagnético, mas trabalhos mais recentes [24] apontam a separação de fases como uma forte alternativa para o spin cantedo.

Outro dos primeiros trabalhos teóricos em manganitas, que tem sido amplamente citado, é a análise feita por Goodenough [25] do ordenamento de spin, carga e orbital, no sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Baseado na hipótese de ligações covalente

e semi-covalente entre o manganês e o oxigênio e o mecanismo de dupla troca, ele fez previsões qualitativas relacionadas às redes magnética e cristalográfica, à resistividade e à temperatura de Curie, em função do conteúdo de íons Mn^{4+} . Goodenough analisou detalhadamente os arranjos descritos por Wollan e Koehler, logrando explicar inclusive a formação do estado CE para $x = 0.5$, onde a quantidade de Mn^{3+} é idêntica à de Mn^{4+} . Embora a disposição dos íons trivalentes do dopante acontece de forma aleatória, a possibilidade que tem os elétrons para viajar dos Mn^{3+} para os Mn^{4+} permite o ordenamento mostrado na figura 2.6, adaptada da referência [25]. A figura mostra como o ordenamento de carga (distribuição periódica dos íons Mn^{3+} e Mn^{4+}), spin (acoplamentos ferro e anti-ferromagnético) e orbital (alinhamento de orbitais) era conhecido já nos primeiros estudos teóricos.

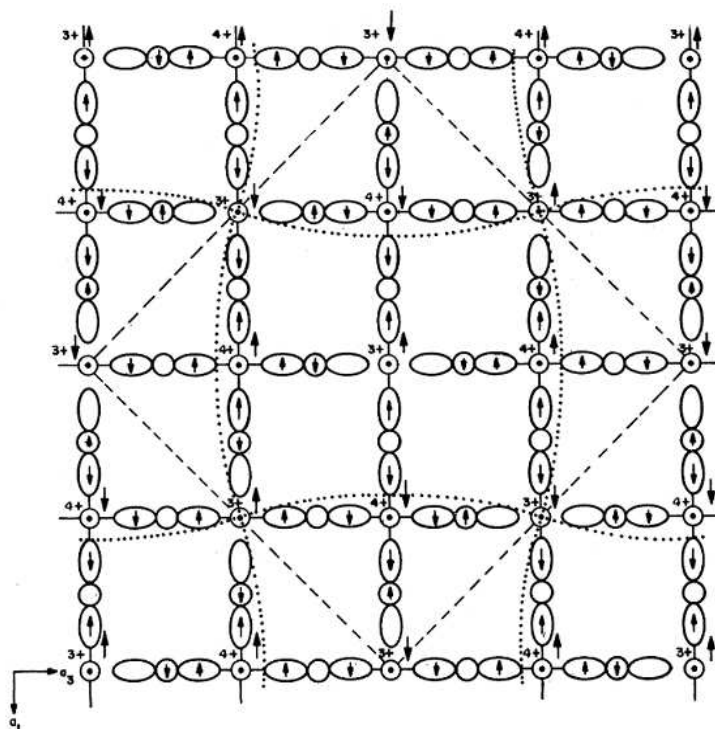


Figura 2.6: Ordenamento de carga e de orbitais no estado CE, presente em sistemas do tipo $\text{La}_{0.5} \text{M}^{2+}_{0.5} \text{MnO}_3$, com M^{2+} um íon divalente como Ca ou Sr, proposto por Goodenough [25].

2.4 Raio iônico e fator de tolerância

Tem se estudado experimentalmente diversos sistemas que apresentam proporções $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ fixas, mas mesmo assim a suas propriedades magnéticas e de transporte elétrica mudam. Essa mudança está relacionada nas propriedades geométricas desse tipo de compostos, como os parâmetros de rede, raios iônicos envolvidos e tipo de simetria espacial. Porém, relacionar cada um desses parâmetros às propriedades físicas de sistema resulta uma tarefa complicada. Para esses efeitos existe uma grandeza, conhecida como *fator de tolerância*, que condensa todos esses atributos em uma só quantidade. Sendo que a estrutura de perovskita ideal é cúbica, o fator de tolerância surge como uma maneira de quantificar a distorção que as estruturas reais apresentam com relação à mencionada. Ele é definido pela equação:

$$\Gamma = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2}d_{B-O}} \quad (2.2)$$

sendo d_{A-O} e d_{B-O} as menores distancias entre o cátion A e B ao oxigênio respectivamente. Considerando a estrutura empacotada compacta, essas distâncias estão relacionadas com os raios iônicos dos diferentes cátions envolvidos na estrutura. Assim, temos que $d_{A-O} = r_A + r_O$ e $d_{B-O} = r_B + r_O$, que de acordo com a relação (2.2) resulta em:

$$\Gamma = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.3)$$

Em uma estrutura cúbica com parâmetro de rede a , onde as ligações Mn-O-Mn são colineares, temos que $d_{A-O} = \sqrt{2}a/2$, $d_{B-O} = a/2$, e conseqüentemente $\Gamma = 1$.

As manganitas podem ter um único íon no sítio A, como no caso de LaMnO_3 , mas também podem aparecer misturas de diferentes íons, distribuídos em forma aleatória no sítio A, dando origem a uma mudança no raio iônico médio. Então pode se fazer uma media ponderada dos raios iônicos do sítio A, levando em conta a concentração de cada um deles dentro do composto, segundo a equação:

$$\langle r_A \rangle = \sum_i x_i r_i \quad (2.4)$$

Sendo x_i e r_i a concentração e o raio iônico do i -ésimo íon no sítio A, respectivamente. Um efeito similar ocorre com o sítio B nas manganitas, pois ao misturar

no sítio A íons com valências 2+ e 3+ o manganês adota as valências 3+ e 4+, tendo cada um deles raio iônico diferente, sendo portanto necessário fazer média ponderada do raio iônico médio do sítio B também. Assim, a fórmula (2.3) deve ser utilizada só depois de obtidas as medias respectivas. Um exemplo da

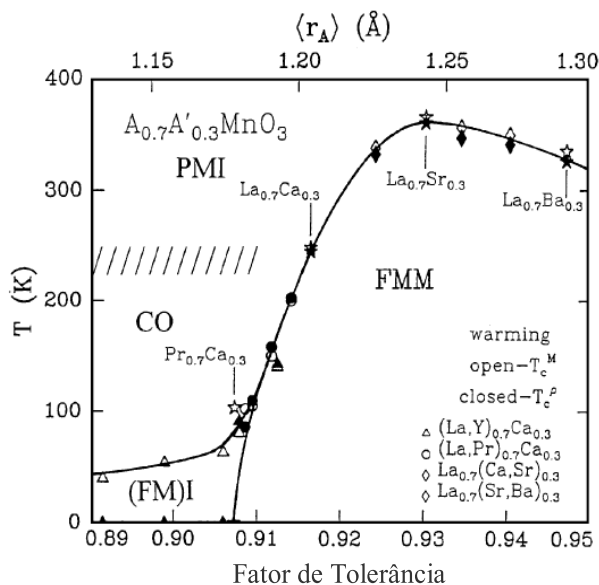


Figura 2.7: Diagrama de fases da temperatura em função do raio iônico médio do sítio A e do fator de tolerância, no sistema $A_{0.7}A'_{0.3}MnO_3$.

influência do fator de tolerância e o raio iônico sobre as propriedades físicas do sistema $A_{0.7}A'_{0.3}MnO_3$, aparece em um estudo publicado por Cheong e Wang [26]. A figura 2.7 mostra um diagrama das fases magnéticas e de ordenamento de carga em função do raio iônico e do fator de tolerância. Vê-se claramente que mesmo mantendo fixa a proporção de Mn^{3+} para Mn^{4+} , as propriedades do sistema mudam drasticamente devido especificamente às variações dos raios iônicos, e conseqüentemente do fator de tolerância. Ao aumentar o raio iônico médio o sistema passa a ser principalmente ferromagnético metálico (FMM), tendo valores do fator de tolerância maiores que 0.905 e cada vez mais próximos de 1. A maior temperatura de transição FM acontece para o sistema com $La_{0.7}Sr_{0.3}$, sendo esse um sinal do efeito causado pela presença do Sr no sítio A. Para valores baixos do fator de Γ e $\langle r_A \rangle$ vemos a existência da fase ferromagnética isolante (FMI) abaixo da temperatura de transição, passando a ter ordenamento de carga (CO) acima de T_c , e paramagnético isolante (PMI) a temperaturas ainda maiores.

O sistema que será estudado neste trabalho apresenta características similares às discutidas nesta seção, sendo indispensável prestar atenção a evolução do raio iônico médio e do fator de tolerância, para assim descobrir quais mudanças provocam nas propriedades magnéticas do sistema.

2.5 Propriedades Gerais e Diagramas de Fase

2.5.1 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

Este sistema é um dos mais estudados até agora, dado que apresenta um efeito magnetoresistivo maior do que em outros compostos similares, como $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, além de permitir o estudo de seu diagrama de fases para a faixa inteira de concentração de Ca ($0 < x < 1$), o que não é possível em outros sistemas como $\text{Pr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$.

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ foi estudado na faixa inteira de concentrações pela primeira vez por Schiffer e colaboradores [27]. Eles fizeram medidas de magnetização e resistividade elétrica, obtendo resultados como os apresentados na figura 2.8. Nela pode-se ver a evolução da magnetização, resistividade DC e magnetorresistência em função da temperatura do composto $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$, para vários campos. No painel superior observa-se a presença de um momento magnético diferente de zero mesmo para campos baixos, inferiores a 1 T, com uma temperatura de transição de aproximadamente 240 K. Ao incrementar o campo, T_c aumenta e, para um campo de 4 T vê-se ainda uma polarização magnética acima de 300 K, bem acima da temperatura de transição ferromagnética.

No painel do meio vê-se o comportamento da resistividade elétrica em função da temperatura. As curvas mostram uma transição de uma fase metálica ($d\rho/dT > 0$) na fase ferromagnética a uma isolante no regime paramagnético, muito perto temperatura de transição magnética. Pode-se dizer então que a temperatura de transição metal-isolante coincide com a temperatura de Curie. A presença de campo diminui drasticamente a resistividade, sendo que a tempera-

tura de transição aumenta, seguindo o efeito ocorrido na magnetização.

O fato mais relevante e um dos que mais interesse despertou no sistema é a grande mudança na resistividade causada pela presença de campo magnético. No painel inferior da figura 2.8 observa-se um pico na magnetorresistência próximo da temperatura de transição. Essa mudança é devida principalmente aos altos valores da resistividade na fase isolante e não aos valores na fase metálica, os quais aliás são superiores aos de um metal comum. Esse último fato aliás é uma prova da presença de um mecanismo de separação de fases, pois é um fenômeno que não é possível entender no simples cenário da dupla troca. Note-se que a variação da resistividade (definida como $\rho(H)/\rho(0)$) em baixas temperaturas causada por um campo de 4 T é superior a 35 %.

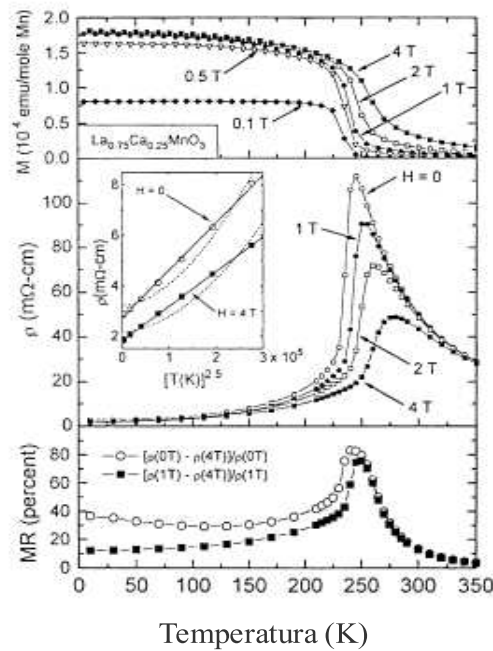


Figura 2.8: Magnetização, resistividade DC e magnetorresistência em função da temperatura para vários campos aplicados, no composto $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$.

Na figura 2.9 aparece o diagrama de fases da temperatura em função da concentração de Ca. O composto é antiferromagnético isolante (AFI) nas concentrações $x = 0.0$ e $x = 1.0$, sendo dos tipos A e G respectivamente [5]. Acima de $x \sim 0.1$ vemos uma fase ferromagnética metálica (FMM) robusta, que pode ser explicada qualitativamente pelo mecanismo de dupla troca, que estende-se até $x = 0.5$,

passando a ser paramagnético isolante (PMI) acima da temperatura de transição ferromagnética. Para concentrações de Ca superiores a 0.5 apresenta-se uma fase igualmente robusta com ordenamento de carga (CO) e também com ordenamento de orbitais (OO), e a uma temperatura inferior estabelece-se o ordenamento antiferromagnético isolante (AFMI). Na pequena faixa entre $x \sim 0.075$ e $x \sim 0.175$ vemos que, ao diminuir a temperatura, primeiro aparece um ordenamento ferromagnético isolante (FI) para depois passar a um sistema com CO. Finalmente observa-se um estado antiferromagnético cantedo (CAF) para concentrações próximas de 0.0 e 1.0.

Deve-se salientar ainda que o sistema $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ contém sempre uma mistura de ligações do tipo $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$ com acoplamento FM, assim como ligações $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{3+}$ e $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Mn}^{4+}$ com acoplamento AF. Isso quer dizer que imersos na fase FM, povoada principalmente por ligações do tipo $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$, haverá sempre uma fração antiferromagnética e, similarmente, haverá minúsculas regiões FM imersas na fase predominantemente AF. Esse tipo de característica é conhecido como separação (ou co-existência) de fases.

Um dos fatos mais destacáveis do diagrama de fases é a ausência de simetria com respeito a $x = 0.5$. Se escolhermos por exemplo os valores $x = 0.3$ e $x = 0.7$, teremos essencialmente a mesma fração de ligações $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$, porém, vemos que as propriedades mudam nessas duas regiões, contrário ao que poderia esperar-se se unicamente as idéias do mecanismo de dupla troca fossem adotadas.

O efeito de magnetorresistência colossal (CMR) aparece da competição entre as fases FM e a AFM/CO/OO, e não é uma característica intrínseca das fases separadamente. Note-se finalmente os valores especiais de x que são múltiplos de $1/8$. Em $x = 3/8$ e $5/8$ vemos que as temperaturas críticas atingem seu máximo, enquanto $x = 4/8$ aparece uma abrupta transição da fase FMM para a AFI. Um efeito similar ocorre em $x = 7/8$ e para $x = 1/8$ há um máximo na temperatura de CO. Vamos fixar a atenção na concentração $x = 3/8$ onde o FM vê-se favorecido (máxima temperatura de transição), sendo que ao aumentar a temperatura passamos da fase FMM para a PMI. Mais adiante compararemos essas propriedades

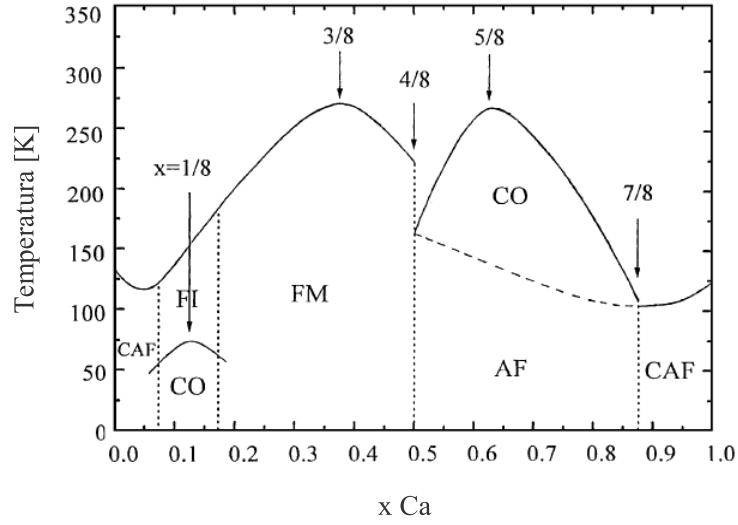


Figura 2.9: Diagrama de fases do sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Na figura aparecem os estados antiferromagnético cantedo (CAF), ferromagnético isolante (FI), ferromagnético metálico (FM), ordenamento de carga (CO) e antiferromagnético (AF).

com as correspondentes aos outros compostos relacionados com o estudado nesta tese, que é $\text{La}_{0.225}\text{Pr}_{0.4}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.375}\text{MnO}_3$.

2.5.2 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

Outro sistema representativo das manganitas e amplamente estudado é $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Contrário ao que acontece com a manganita $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, este sistema não apresenta a fase ferromagnética metálica em nenhuma das concentrações disponíveis na ausência de campo magnético. Dado que esse composto apresenta baixos valores do fator de tolerância, os elétrons e_g são transferidos de um Mn ao seu vizinho mais próximo atravessando uma pequena amplitude de salto t . Com isso a energia cinética dos elétrons necessária para fazer o sistema FM é diminuída, incrementando a tendência à localização de carga em estados do tipo CO. O diagrama de fases, tomado do trabalho de Tomioka e colaboradores [28], é apresentado na figura 2.10. Para pequenas concentrações de Ca, inferiores a 0.15 vemos um estado cantedo isolante (CI). Vemos que para concentrações entre $\sim 0.15 < x < 0.3$ o sistema é ferromagnético isolante (FI), sendo que esse tipo de comportamento não tem sido muito estudado, e apresenta um dos de-

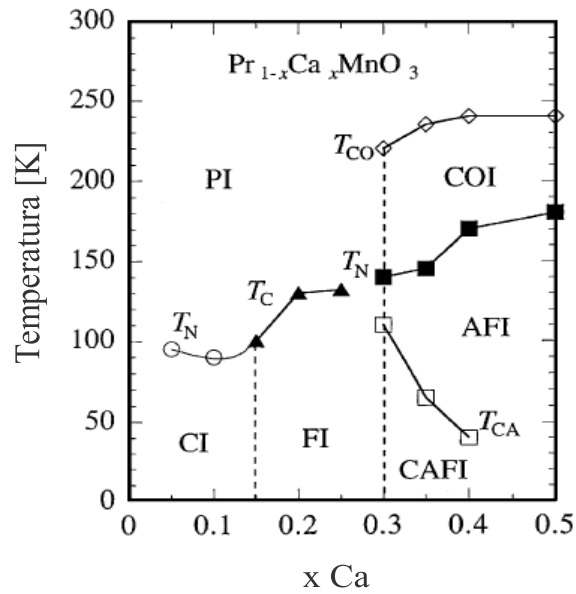


Figura 2.10: Diagrama de fases da família $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. As fases presentes são: canteado isolante (CI), ferromagnético isolante (FI), ordenamento de carga isolante (COI), antiferromagnético isolante (AFI), Antiferromagnético canteado isolante (CAFI) e paramagnético isolante (PI).

safios em aberto na física das manganitas. Acima da temperatura de transição o material é paramagnético isolante (PI). A maior complexidade encontra-se na faixa de concentrações $0.3 < x < 0.5$. Em particular, para concentrações entre 0.3 e 0.4 vemos que ao diminuir a temperatura o sistema primeiro passa a ser isolante com ordenamento de carga (COI), depois apresenta um estado antiferromagnético isolante (AFI) e para temperaturas inferiores a 100 K estabelece-se um estado antiferromagnético canteado isolante (CAFI), que de acordo com as teorias mais recentes deve ser entendido como a coexistência das regiões FM e AF. A presença de campos magnéticos altera notavelmente as propriedades de transporte elétrico, gerando a fase FM metálica ausente a campo zero. Na figura 2.11 [29] apresenta-se a resistividade em função da temperatura para vários campos para uma concentração $x = 0.3$. O primeiro a ser notado é a ausência de transição metal/isolante a campo zero. Já para um campo relativamente baixo, de 1 T, aparece um pico na resistividade perto de 50 K, onde a transição metal isolante ocorre de forma abrupta.

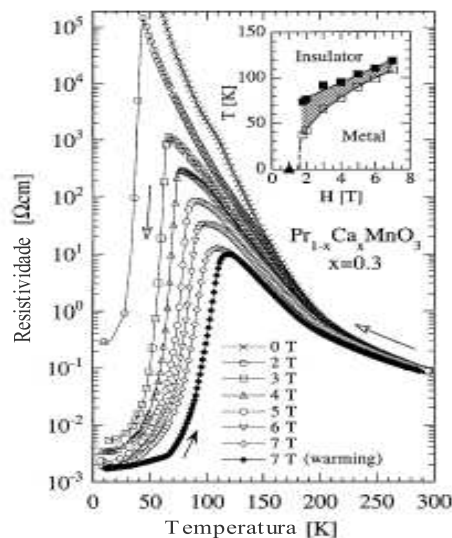


Figura 2.11: Resistividade em função da temperatura para vários campos aplicados, no sistema $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$.

2.5.3 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

A manganita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ é uma das mais estudadas, apresentando uma alta temperatura de transição FM, de aproximadamente 370 K para concentrações intermédias. Um estudo do sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ para $0.0 < x < 0.6$, baseado em medidas de resistividade elétrica e magnetização foi apresentado por Urushibara e colaboradores [30] no ano de 1995, sendo que as propriedades físicas para concentrações intermediárias entre 0.4 e 0.6 não foram estudadas. Na figura 2.12a é apresentado um gráfico com a variação da resistividade elétrica em função da temperatura para distintas concentrações de Sr na faixa $0.0 < x < 0.4$, onde setas indicam a temperatura de transição magnética T_c , enquanto os triângulos invertidos mostram anomalias na resistividade atribuídas a transições estruturais.

Vemos que para $x = 0.3$ e 0.4 a derivada da resistividade com a temperatura é sempre positiva, indicando um comportamento do tipo metálico mesmo na fase paramagnética, e apresentando uma anomalia perto da temperatura de transição magnética. Para as concentrações $x = 0.175$ e 0.2 a derivada passa de ser positiva em temperaturas abaixo de T_c , a ser negativa acima da temperatura de transição magnética, mostrando assim uma transição metal–isolante acompanhada de uma

transição FM-PM ao incrementarmos a temperatura.

Finalmente, para as concentrações $0.0 < x < 0.15$ o sistema é essencialmente isolante, sendo que para $x = 0.1$ e 0.15 aparece uma anomalia perto da temperatura de transição, onde o sistema passa a ser metálico e volta rapidamente ao comportamento isolante devido a efeitos de localização. Na figura 2.12b vê-se a correlação entre o comportamento magnético e as propriedades de transporte ao variar a temperatura. Observa-se uma proximidade entre as temperaturas de transição magnética e a correspondente a anomalias na resistividade. É importante notar como a medida que a concentração de Sr muda, as propriedades magnéticas seguem sempre a mesma tendência ferromagnética, enquanto as mudanças na resistividade são grandes, passando de ser essencialmente isolante para $x=0.1$, a ter transições metal isolante ao aumentar a temperatura nas concentrações $x= 0.175$ e 0.2 , para finalmente chegar a ser metálico em toda faixa de temperaturas para $x=0.3$. Trabalhos posteriores publicados por Fujishiro [31] e

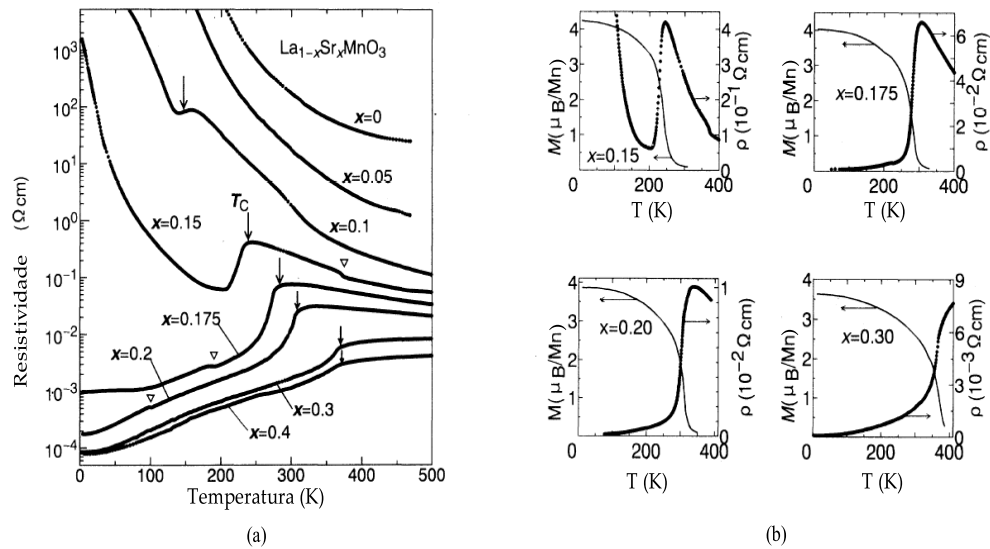


Figura 2.12: (a) Resistividade em função da temperatura para varias concentrações de Sr, no sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. As setas indicam a temperatura de transição ferromagnética T_C e os triângulos representam transições de fase. (b) Curvas de magnetização e resistividade para concentrações de Sr $x = 0.15, 0.175, 0.20$ e 0.30 . Note-se que para todas as concentrações o sistema apresenta comportamento ferromagnético, enquanto a resistividade mostra grandes mudanças de uma concentração para a outra.

colaboradores na faixa de concentrações $0.4 < x < 0.55$, e Moritomo e colaborado-

res para $0.5 < x < 0.6$, mostraram, além do ordenamento FM que acontece acima da temperatura ambiente, um comportamento antiferromagnético (AF) do tipo A para concentrações acima de $x = 0.5$, com temperaturas de transição T_N inferiores às de transição ferromagnética T_C . Os autores observaram que com o aumento da concentração a temperatura de transição AF, T_N , aumenta, ao mesmo tempo que a T_C diminui. Eles concluíram que o estado fundamental para concentrações acima de 0.5 é antiferromagnético metálico (AFM), porém ainda com fortes interações ferromagnéticas.

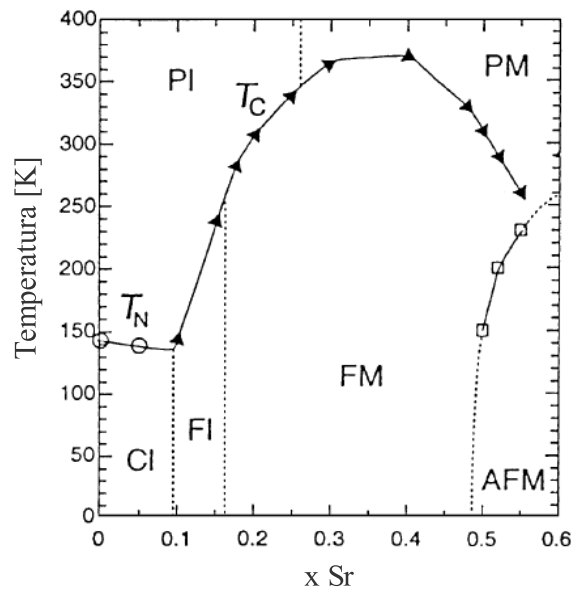


Figura 2.13: Diagrama de fases do sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. As fases presentes são paramagnético isolante (PI), paramagnético metálico (PM), estado de spin canteado isolante (CI), ferromagnético isolante (FI), ferromagnético metálico (FM) e antiferromagnético metálico (AFM).

Para resumir as propriedades conhecidas do sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ é apresentado o diagrama de fases da figura 2.13. Acredita-se que o estado fundamental para baixas concentrações de Sr corresponde a um estado de spin canteado isolante (CI), mas esse ainda é um tema em discussão, pois ainda não é bem conhecido o estado microscópico nessas concentrações. Como foi dito em seções anteriores, é importante lembrar que o estado canteado pode ser alternativamente interpretado como sendo uma mistura das fases FM e AF, relacionando mais uma vez as manganitas com o fenômeno de separação de fases.

Para $0.1 < x < 0.5$ o estado fundamental é ferromagnético, e acima de T_C passa a ser paramagnético, o qual vemos que é isolante (PI) abaixo de $x \sim 0.26$ e metálico (PM) para concentrações maiores. A transição do estado PI para FM representa um dos desafios na física das manganitas, pois se considerarmos o simples mecanismo de dupla troca, é esperado que o ordenamento FM seja ativado por um estado do tipo metálico, pois é a mobilidade dos elétrons e_g que permite a interação entre íons de manganês conectados por um oxigênio. Também não é bem entendido o estado ferromagnético isolante (FI), presente para concentrações entre ~ 0.1 e ~ 0.16 e abaixo da temperatura de Curie.

Perto de $x = 0.17$ o estado base estabelecido é ferromagnético metálico (FM), que prevalece até $x = 0.5$. Acima de essa concentração aparece como estado fundamental o antiferromagnético metálico (AFM), que na temperatura de Neel passa a ser FM e acima de T_c passa à fase PI. A máxima temperatura de ordenamento magnético acontece em $x \sim 0.4$ e é da ordem de 370 K.

2.5.4 Separação de fases: o sistema $(\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y)_{5/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$

Uma vez estudado os diagramas de fase de manganitas relativamente simples em composição, mas ricos em propriedades, vamos fazer uma revisão das propriedades do composto $(\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y)_{5/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$, um sistema protótipo para o estudo da separação de fases, resultante da mistura de dois compostos mais simples como $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ e $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$.

Tomemos como ponto de partida o composto $\text{La}_{0.225}\text{Pr}_{0.4}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$, que faz parte da família genérica $(\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y)_{5/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$. Revendo o diagrama de fase do composto $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (fig. 2.9) observamos que o ferromagnetismo é favorecido para o valor $x = 3/8$, pois a temperatura de transição T_c é máxima nesse ponto. No caso do sistema $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ vemos no diagrama de fases (fig. 2.10) para essa mesma concentração um estado fundamental AFM/CO. A mais alta temperatura o sistema torna-se PI acima da temperatura de ordenamento de carga T_{CO} . É importante salientar que a diferença fundamental entre os dois siste-

mas é a relação entre os raios iônicos dos cátions envolvidos no sítio A, causando grandes mudanças nas propriedades físicas, enquanto a proporção $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ permanece fixa. No caso do $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ temos que o La é maior do que o Ca, por tanto ao dopar com Ca o raio iônico médio do sítio A, $\langle r_A \rangle$ diminui. No sistema $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ocorre exatamente o contrário: o íon Pr é menor do que o Ca, logo ao fazer a dopagem o $\langle r_A \rangle$ aumenta.

O sistema $(\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y)_{5/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ apresenta uma competição dos estados AFM/CO, que por apresentar uma forte localização de cargas tem um comportamento altamente isolante, e o ferromagnético metálico. Um dos trabalhos mais relevantes abrangendo esses temas foi feito por Uehara e col. [32] que através de imagens de campo escuro confirmaram a separação de fases em escalas submicro-métricas no material. Na figura 2.14a observa-se uma imagem para o composto com $y = 0.375$. As porções brancas correspondem a regiões com CO, enquanto as mais escuras (em destaque) são as regiões com desordem de carga, correspondendo à fase ferromagnética metálica. Nas figuras 2.14b e c observa-se a evolução do estado com separação de fases para o composto com $y = 0.4$, a temperaturas

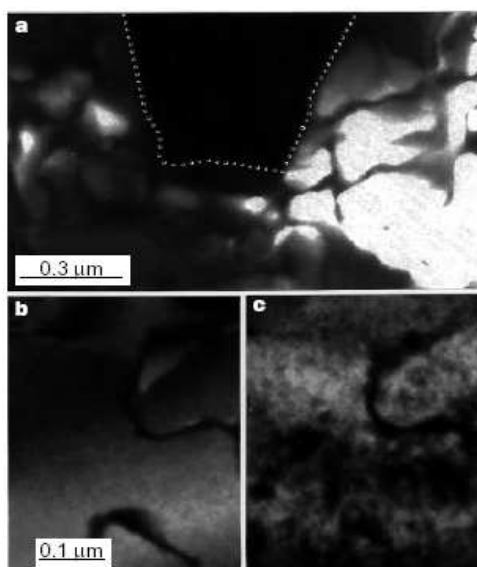


Figura 2.14: Imagens de campo escuro no composto $(\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y)_{5/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ mostrando a separação das fases a escala sub-micrométrica. (a) Imagem do composto com $y = 0.375$: as regiões mais claras correspondem à fase CO e as mais escuras à FM. (b) e (c) Imagens para $y = 0.4$ a temperaturas de 17 e 120 K, respectivamente.

de 17 K e 120 K, abaixo e acima da temperatura de Curie respectivamente. Um

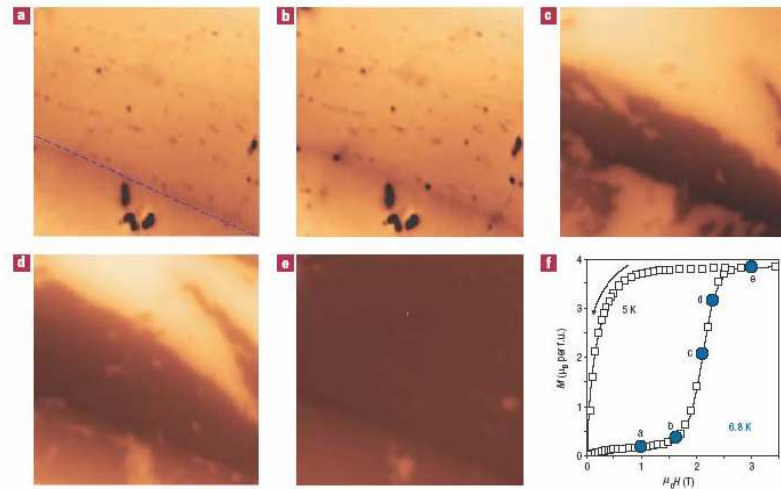


Figura 2.15: Imagens de microscopia de força magnética para uma amostra de $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ ($y = 0.4$) a uma temperatura de 6.8 K. As imagens, abrangendo um área de $7 \times 7 \mu\text{m}^2$ cada uma, mostram o crescimento da fase FM (regiões escuras) dentro de uma matriz com ordenamento de carga (regiões claras), ao ser incrementado o campo magnético na forma mostrada no gráfico do painel f.

estudo similar foi feito por Wu e col. [33] no sistema com $y = 0.4$, usando microscopia de força magnética para estudar o momento magnético local, permitindo observar o incremento da fase ferromagnética ao aplicar um campo magnético externo. As imagens são apresentadas na fig 2.15. No painel f mostra-se a curva de magnetização como função do campo aplicado, onde os círculos cheios correspondem aos pontos onde as imagens **a-e** foram obtidas. As regiões mais escuras correspondem à fase ferromagnética e as claras são as regiões com ordenamento de carga. Observe-se que para campos baixos (painel **a**) a fase predominante é a CO, com apenas uma listra FM, destacada pela linha pontilhada. A medida que o campo é incrementado a fase FM cresce, mostrando uma transição metamagnética perto de 2 T, para chegar a ser FM quase por completo acima de 3 T. Note que as imagens neste caso mostraram uma separação de fases em escala micrométrica.

Imagens mostrando a separação de fases já tinham sido observadas por Fath e col. em sistemas mais simples como o composto $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [11]. Antes dessas imagens, acreditava-se que o estado fundamental do sistema com $x =$

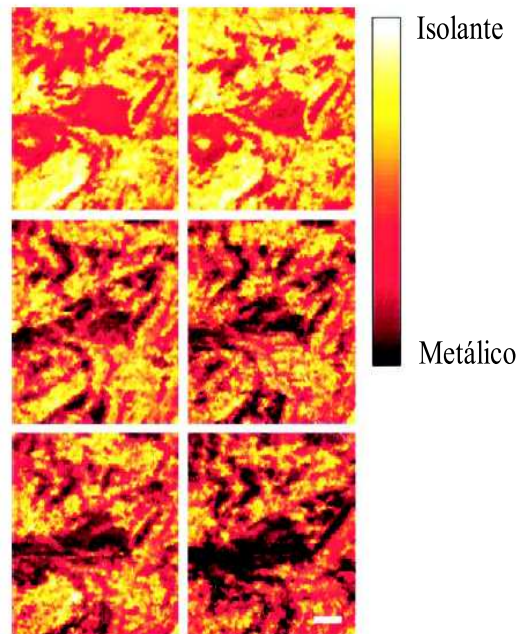


Figura 2.16: Imagens da evolução da separação de fases no composto $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Cada imagem corresponde a uma área de $0.61 \times 0.61 \mu\text{m}^2$. A barra de escala (última imagem) representa um comprimento de 100 nm. As imagens foram tomadas justo abaixo de T_c , para campos de 0, 0.3, 1, 3, 5, e 9 T (de esquerda a direita e de acima para abaixo). As regiões claras representam a fase isolante enquanto as mais escuras representam o comportamento metálico.

0.3 era completamente FM metálico, mas não havia uma explicação satisfatória para os valores elevados na resistividade para baixas temperaturas (ver fig. 2.8). O trabalho de Fath demonstrou a coexistência a escala nanométrica das fases isolante e metálica, sendo que ao aumentar o campo magnético esta última cresce até atingir um estado percolativo, como pode ver-se na figura 2.16.

Um estudo mostrando a evolução das propriedades magnéticas do sistema $(\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y)\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ foi feito por Ghivelder e Parisi[34]. Na figura 2.17a mostra-se um gráfico com o comportamento da magnetização em função da temperatura para distintas concentrações de Pr, as quais foram medidas na etapa de aquecimento após ter esfriado as amostras a campo zero (curvas ZFC). Ao aumentar a concentração de Pr observa-se uma evolução do regime majoritariamente FM, caracterizado por altas temperaturas de Curie, para estados mais complexos em altas concentrações, onde a coexistência das fases FM e AFM/CO causa uma

drástica diminuição do momento magnético total. Na curva $y = 0.4$ registram-se varias anomalias, representando as transições de paramagnetismo para ordenamento de carga, T_{CO} perto de 230 K, estabelecimento da fase antiferromagnética em $T_N \sim 190$ K, abaixo de 50 K aparece o ordenamento ferromagnético em $T = T_C$ y finalmente aparece uma temperatura de bloqueio T_B perto de 30 K, causado pelo congelamento de estados desordenados presentes em altas temperaturas.

No painel superior da figura 2.17b mostram-se curvas de magnetização em função da temperatura para $y = 0.4$, que permitem ilustrar melhor algumas das transições enunciadas anteriormente. No gráfico observa-se que ao esfriar sem campo magnético externo e medir esquentando (curva Zero Field Cooled) diferenças aparecem tanto no caminho seguido pela magnetização, com a subsequente mudança na temperatura de Curie, quanto no estado base em baixa temperatura. Assim, observa-se um estado bloqueado abaixo da temperatura T_B , e ao esquentar o material o sistema desbloqueia-se permitindo o alinhamento ferromagnético dos momentos e concomitantemente o incremento da magnetização.

Ao esfriar o material em presença do campo (curva Field Cooled) a magnetização atinge valores maiores do que no caso ZFC, devido ao alinhamento dos momentos causado pela presença do campo no processo de esfriamento. Vê-se ainda que ao esquentar novamente o material em presença do campo (curva Filed Cooled Warming) a magnetização segue um caminho distinto do que na etapa de esfriamento, o que é explicado devido à natureza dinâmica das transições de fase.

No caso das curvas de resistividade elétrica do composto $y = 0.4$, que aparecem no painel inferior da figura 2.17b, os autores observaram também uma forte influência das condições de medida sobre a evolução com a temperatura, sendo que para o modo ZFC o material é isolante em baixa temperatura, enquanto a curva FCC mostra um comportamento metálico. Todos esses fenômenos foram explicados, e as curvas de magnetização da figura 2.17b foram simuladas com êxito, tomando como base a evolução de um sistema com coexistência de fases que evolui ao variar a temperatura, mostrando mais uma vez que o cenário da separação de fases é

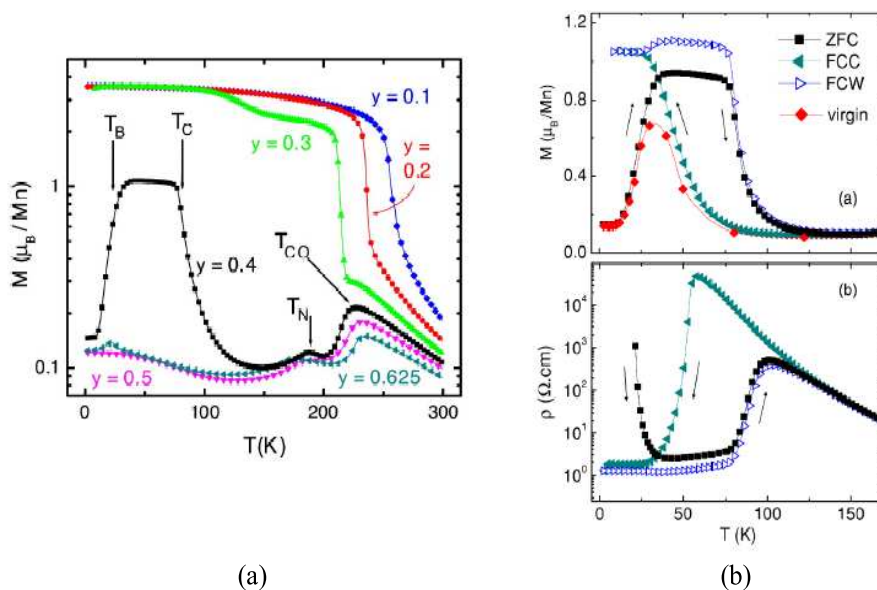


Figura 2.17: (a) Curvas de magnetização em função da temperatura para varias concentrações do composto $(\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y)\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ obtidas no modo ZFC. (b) Curvas de magnetização e resistividade elétrica em função da temperatura para a amostra $y = 0.4$. Pode Observar-se a forte dependência das propriedades físicas com as condições de medição.

uma alternativa plausível no estudo das manganitas.

Tomando como ponto de partida o conhecimento prévio do sistema $(\text{La}_{0.225}\text{Pr}_{0.4})\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$, neste trabalho será estudado o sistema $\text{La}_{0.225}\text{Pr}_{0.4}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.375}\text{MnO}_3$. A idéia fundamental é partir do composto básico antes mencionado, que apresenta separação de fases, para dopar com Sr no sítio do Ca, esperando um incremento gradual da fase ferromagnética ao mesmo tempo que a proporção da fase AFM/CO vai diminuindo. A substituição do Ca por Sr fará com que o raio iônico médio do sítio A aumente enquanto a valência do Mn mantém-se fixa, ao mesmo tempo que a desordem química é incrementada.

Técnicas Experimentais

Detalhes das técnicas experimentais empregadas na fase de produção de amostras, assim como na de caracterização magnética e medidas de calor específico, são apresentadas neste capítulo. Na primeira seção são descritas duas técnicas de análises térmicas que foram empregadas tanto na etapa de produção de amostras quanto nas medidas de magnetização em alta temperatura e calor específico. A seguinte seção é dedicada a descrição das medidas de magnetização para campos magnéticos variáveis no tempo (magnetização AC) e para campos estáticos (magnetização DC). Na terceira seção apresentam-se os detalhes experimentais das medidas de calor específico a pressão constante. Na quarta e última seção são discutidos alguns aspectos envolvendo as medidas em altas temperaturas, mostrando como as análises térmicas complementam as medidas de magnetização e de calor específico.

3.1 Análises térmicas

3.1.1 Termogravimetria diferencial (TGA)

A termogravimetria diferencial (TGA do inglês *Thermal Gravimetric Analysis*) é uma técnica que permite detectar variações na massa de uma substância em relação a variações em sua temperatura, ou em relação ao tempo para uma tem-

peratura fixa. Esta técnica é baseada no fato da maioria das substâncias reagirem ao aquecimento de diferentes formas. Entre essas reações podemos enumerar a corrosão, adsorção/dessorção, perda de solventes, oxidação/redução, hidratação/desidratação, decomposição, entre outras, todas elas detectáveis pela mudança que provocam na massa total da amostra. Assim, essas reações podem ser utilizadas para caracterizar e classificar as substâncias, assim como detectar comportamentos que podem resultar indesejáveis (ou desejáveis).

Uma curva típica de decomposição em um passo é apresentada na figura 3.1, adaptada de [36]. O gráfico costuma ser apresentado com a variação do peso percentual no eixo vertical e temperatura ou tempo no eixo horizontal. Vemos

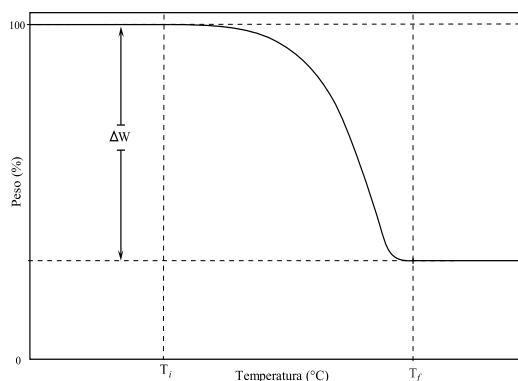


Figura 3.1: Curva TGA típica.

que o peso inicial W_i começa a decrescer a partir de uma certa temperatura T_i onde o processo de decomposição começa. Este processo termina na temperatura T_f onde a curva atinge um patamar correspondendo ao peso do resíduo W_f . Dada a complexidade das substâncias que podem ser estudadas no laboratório, curvas mostrando vários patamares, decrescimento e até incremento no peso (em casos como a oxidação), podem ser observadas. Em ocasiões a resolução da curva não permite determinar com precisão as temperaturas onde há reações, sendo então necessário fazer uma derivada com a temperatura, na qual poderão ser observados picos correspondendo aos pontos de inflexão da curva original.

A TGA depende fortemente das condições de medida, tais como a taxa de aquecimento/esfriamento, a pressão e a atmosfera que envolve a amostra ou o formato

da mesma. Essa atmosfera pode estar composta por ar, gases inertes ou então misturas de distintos gases, segundo a necessidade do pesquisador. Existem exemplos, como no caso do carbonato de cálcio, onde a atmosfera muda drasticamente a temperatura de decomposição, em até varias centenas de graus Celsius [36]. Dado que o TGA é uma medida dinâmica, a taxa de variação da temperatura é outro fator importante a ter em conta, capaz de modificar a curva TGA obtida. Normalmente essa taxa varia entre 1 e 20 °C/min. A quantidade de amostra utilizada em uma medida de TGA costuma ser de poucas miligramas, visando principalmente evitar grandes gradientes de temperatura presentes em quantidades maiores de amostra.

Nossas medidas de TGA foram feitas em uma balança Shimadzu TGD-50, no laboratório de produção de amostras do Centro Nacional de Energia Atômica CNEA, na cidade de Buenos Aires. O sistema conta com uma balança analítica com resolução de 1 μ g, um controle de temperatura capaz de operar a taxas de aquecimento entre 0.1 °C/h até 99.9 °C/min e um forno que permite elevar a temperatura desde a ambiente até 1000 °C. O equipamento tem a capacidade de trabalhar com atmosferas de ar, vácuo, gases reativos ou gases inertes, a uma taxa maxima controlada de 250 ml/min. Os dados podem ser armazenados diretamente em um computador e um software especializado permite a visualização da curva em tempo real. Adicionalmente os dados podem ser exportados para a realização de análises posteriores.

3.1.2 Análise térmica diferencial DTA

A análise térmica diferencial (DTA do inglês Differential Thermal Analysis) é uma técnica complementar da TGA, onde é possível registrar variações na temperatura da amostra devidas às reações químicas envolvidas nos processos de decomposição e similares. As reações químicas em geral podem absorver calor (reações endotérmicas) ou liberar calor para o meio (reações exotérmicas), o que se conhece como *eventos térmicos*. A DTA envolve o aquecimento o esfriamento da amostra

que requer ser estudada e uma amostra inerte de referência¹ sob idênticas condições, registrando qualquer diferença de temperatura entre elas. A temperatura diferencial é então plotada em função temperatura ou do tempo. Seguindo esse procedimento é possível descartar anomalias na curva DTA devidas a oscilações na temperatura do equipamento e detectar pequenas variações na temperatura da amostra que esta sendo estudada, devidas à ocorrência de um evento térmico.

O equipamento utilizado para a realização das medidas DTA foi o mesmo usado para as medidas de TGA, o qual pode fazer as duas medidas simultaneamente. Um cadinho de alumina foi empregado como amostra padrão.

Uma das aplicações mais utilizadas das técnicas de análise térmica é na preparação de amostras com diversos fins, que em nosso caso será o estudo de propriedades físicas em manganitas. Como será visto no próximo capítulo, durante a preparação de amostras é importante conhecer o comportamento das substâncias envolvidas na preparação das amostras ao submetê-las a um tratamento térmico, como a calcinação. Nesse caso é desejável a decomposição das substâncias orgânicas geradas durante a primeira etapa da produção, assim como dos reativos utilizados, por tanto deverá se medir a perda de massa em função da temperatura de uma porção do produto a ser calcinado.

3.2 Medidas de magnetização

A resposta que tem os materiais à aplicação de campos magnéticos pode ser medida mediante os dispositivos adequados como será visto nesta seção. As respostas podem ser de caráter dinâmico ou estático, fato pelo qual existem métodos de medida apropriados para cada caso, como são o modo AC (conhecido também como modo dinâmico), empregando campos externos variáveis no tempo, e o modo DC que é o método estacionário, onde um campo externo constante e uniforme dentro de uma região determinada é aplicado. Os dois tipos de medida resul-

¹Neste caso inerte quer dizer uma amostra que não apresente qualquer reação na faixa de temperaturas que requer ser estudada.

tam da aplicação da lei de indução de Faraday, a qual afirma que a variação do fluxo magnético passando através de uma espira condutora induz uma diferença de potencial entre os extremos da mesma, que por sua vez gera uma corrente e conseqüentemente um campo magnético que opõe-se a variação inicial.

Dependendo da resposta do material podem ser requeridos grande sensibilidade e/ou a aplicação de campos magnéticos elevados. Visando satisfazer os dois propósitos, dispositivos supercondutores são utilizados na atualidade permitindo a geração de campos de até 200 kOe em eletroímãs supercondutores, e detecção de respostas magnéticas fracas de até 10^{-8} emu, em magnetômetros de tipo SQUID (Superconducting Quantum Interference Device).

As medidas de magnetização também podem ser feitas mediante o torque magnético que um campo externo pode ocasionar em uma amostra com resposta magnética, mas esse método escapa dos interesses do presente trabalho. A seguir serão explicados em detalhe os dois métodos de medida de magnetização empregados na caracterização magnética das amostras estudadas nesta tese, explicando os detalhes do equipamento utilizado, que foi um sistema comercial de medida de propriedades físicas PPMS (Physical Properties Measurement System), fabricado pela *Quantum Design*.

3.2.1 Método AC

Ao ser excitada uma amostra por um campo magnético AC, os momentos magnéticos presentes nela tem que seguir a direção do campo que esta sendo invertida periodicamente. Devido aos efeitos dinâmicos e dissipativos na amostra, é esperado que exista uma diferença de fase entre o campo magnético e a correspondente susceptibilidade magnética. Para frequências e amplitudes muito baixas, onde a medida de magnetização AC é muito parecida à medida DC, temos que a magnetização esta seguindo uma porção da curva $M(H)$, o que pode ser escrito na forma $M = (dM/dH)H \sin(\omega t)$ sendo M a magnetização do material para um determinado campo magnético H , ω a frequência do campo aplicado e $\chi = dM/dH$ a

susceptibilidade magnética da amostra, que é a grandeza de interesse na magnetometria AC. Já para frequências mais elevadas o comportamento da magnetização muda, dado que as rápidas variações no campo magnético deixam atrás a magnetização gerando uma diferença de fase φ entre o campo aplicado e a magnetização. Nesse caso a magnetização não está mais seguindo a curva $M(H)$.

Uma forma mais conveniente de se tratar o assunto, considerando os efeitos dinâmicos da medida, é trabalhar com a susceptibilidade complexa:

$$\chi = \chi' + i\chi'' \quad (3.1)$$

onde χ' é a componente real ou em fase com o campo aplicado e χ'' é a componente imaginária que está fora de fase em $\pi/2$. Em total a susceptibilidade está fora de fase por um ângulo φ , tal que:

$$\chi' = |\chi| \cos \varphi \quad (3.2)$$

$$\chi'' = |\chi| \sin \varphi \quad (3.3)$$

A parte real da susceptibilidade é justamente o coeficiente angular da curva $M(H)$, enquanto a parte imaginária corresponde a efeitos dissipativos na amostra. Esses efeitos podem ser por exemplo a indução de correntes parasitas em amostras metálicas ou movimentação irreversível de paredes de domínio em amostras ferromagnéticas. Em amostras com efeitos de frustração (do tipo vidro de spin por exemplo) espera-se que as partes real e imaginária da susceptibilidade sejam fortemente dependentes da frequência aplicada. A parte imaginária da susceptibilidade também é sensível a efeitos dinâmicos de relaxação e irreversibilidade magnética na amostra. As duas componentes da susceptibilidade são sensíveis as transições de fases magnéticas, mostrando picos nas respectivas curvas quando um desses eventos ocorre.

Para este tipo de medidas o PPMS conta com um magneto supercondutor capaz de gerar campos DC de até 90 kOe com uma uniformidade de $\pm 0.01\%$ em um volume cilíndrico de 5.5 cm de comprimento por 1cm de diâmetro, duas bobinas detectoras convencionais (não supercondutoras) com capacidade de detecção até

2×10^{-8} emu 10kHz. O sistema para medidas de magnetização está isolado termicamente do meio ambiente e dispõe de um controle de temperatura com uma acurácia de $\pm 1\%$, operando na faixa de 1.9 até 350 K, com uma estabilidade de 0.1 % abaixo de 10 K e 0.01% acima de 10 K. Uma bobina disposta de forma concêntrica com o ímã supercondutor, as bobinas detectoras e a bobina de compensação, é a encarregada de gerar campos magnéticos oscilantes com amplitudes entre 2 mOe e 15 Oe e frequências entre 10 Hz e 10 kHz. Adicionalmente há uma bobina de compensação, enrolada na superfície exterior do conjunto, que garante o confinamento do campo magnético à câmara onde permanece a amostra durante a medição, evitando a indução de correntes parasitas nas peças externas do PPMS. Na figura 3.2 pode ver-se a disposição do conjunto de bobinas e senso-

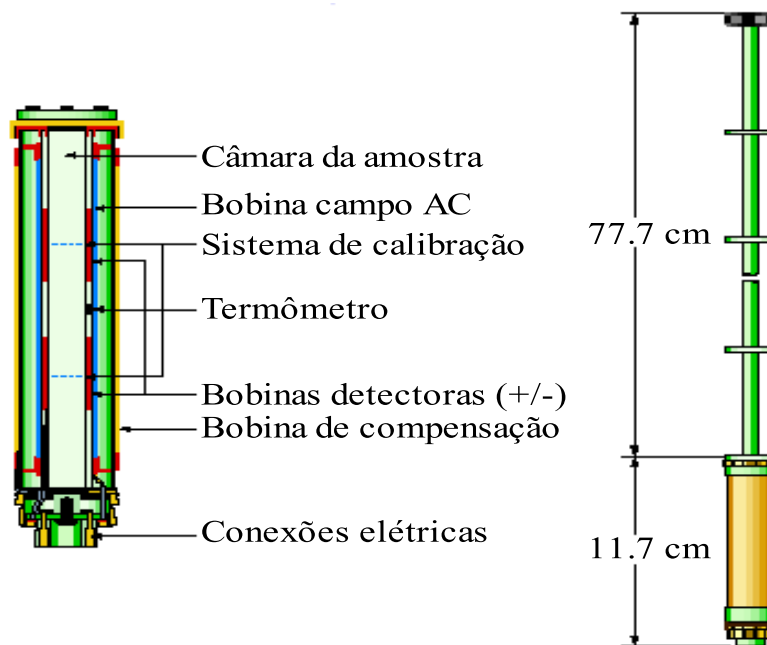


Figura 3.2: Opção para medidas de magnetização AC e DC. Esta sonda permanece dentro do isolamento térmico e a uma baixa pressão de gás de He

res de temperatura dentro do sistema de medidas de magnetização. As bobinas detectoras, espaçadas entre si uma certa distância e equidistantes do centro da câmara, estão enroladas em direções opostas para anular o efeito causado por campos eletromagnéticos de fundo (background). No centro da câmara da amostra situa-se o sensor de temperatura. Encima das bobinas detectoras encontra-se enrolada em forma concêntrica a bobina de excitação AC, e mais para fora está a

bobina de compensação. Na parte inferior encontram-se as conexões do sistema que entram em contato com o resto do PPMS através de um sistema de 12 pinos.

Na prática a diferença de fase entre o campo aplicado e a magnetização da amostra pode ser alterada devido aos tempos de resposta da eletrônica do sistema. Por isso no meio de cada bobina detectora encontra-se enrolada uma bobina de calibração, a qual permitirá fazer os ajustes necessários na medida.

Para fazer uma medida, aplica-se uma corrente na bobina de excitação gerando assim um campo magnético com a frequência e amplitudes desejadas. A amostra é situada, com a ajuda de um motor de passo, justo no centro de uma das bobinas detectoras. Com o auxílio de um conversor analógico/digital no PPMS, as partes em fase e fora de fase (real e imaginária respectivamente) das diferenças de potencial induzidas na bobina detectora são coletadas e promediadas ponto a ponto para atenuar efeitos de ruído, obtendo assim uma única curva de saída para cada componente. Esse dados são armazenados enquanto o processo repete-se na segunda bobina detectora. Os dois conjuntos de dados são subtraídos e do resultante extrai-se as partes real e imaginária da susceptibilidade magnética da amostra. Desse modo é possível obter curvas de susceptibilidade magnética em função da temperatura ou da frequência do campo AC. Além do campo AC, um campo DC pode ser superposto dando a possibilidade de obter curvas de magnetização como função da magnitude do campo DC. Neste trabalho foram medidas as componentes real e imaginária da susceptibilidade AC em função da temperatura da amostra, como será mostrado no capítulo de resultados.

3.2.2 Método DC

As medidas de magnetização são feitas excitando a amostra com um campo magnético estacionário ou DC. De acordo com a lei de indução de Faraday, as medidas de magnetização DC requerem a variação do fluxo magnético no interior de uma bobina detectora. Já que o campo magnético aplicado é estacionário, essa variação de fluxo é causada basicamente pela movimentação relativa da amostra nas

proximidades da bobina ou de preferência no seu interior. Um tipo de movimentação pode ser a vibração, em uma técnica conhecida como VSM (Vibrating Sample Magnetometer). A outra forma de movimentação é a conhecida como extração, onde a amostra é movimentada subitamente no interior da bobina detectora causando assim a pretendida variação de fluxo magnético e, concomitantemente, a indução de uma diferença de potencial na bobina detectora, que finalmente representa uma medida indireta da magnetização da amostra. Neste trabalho foi utilizada a segunda dessas técnicas: medidas de magnetização DC pelo método de extração.

O sistema utilizado para fazer este tipo de medidas é o mesmo de medidas de magnetização do PPMS descrito na seção anterior, só que desta vez é utilizado apenas o magneto supercondutor e o sistema de bobinas de detecção, calibração e compensação, junto como o sistema de criogenia que permite controlar a temperatura. O motor de passo no caso de medidas AC é apenas utilizado para situar a amostra seqüencialmente no meio de uma e outra bobina detectora. Neste caso o motor ganha mais protagonismo, sendo utilizado para fazer a extração da amostra a uma velocidade relativamente alta de 100 cm/s. O sinal adquirido durante cada medida é similar a uma onda senoidal, pois ao se movimentar a amostra nas proximidades de cada uma das bobinas a uma velocidade constante irão induzindo voltagens que serão mais altas a medida que a amostra se aproxima do centro geométrico de cada uma delas, atingindo seu máximo (ou mínimo) ao passar pelo centro de cada bobina detectora. A curva obtida é amplificada se houver necessidade e posteriormente é ajustada pelo programa de forma automática, obtendo assim o valor da magnetização que é gravado numa tabela de dados.

O magneto supercondutor é capaz de gerar campos magnéticos de até $\pm 90kOe$, cuja variação controlada permite fazer medidas de magnetização em função do campo para uma temperatura fixa. Ou então pode-se fixar o valor do campo magnético e medir a magnetização em função da temperatura. Para fazer esta última medida existem três procedimentos diferentes:

- Modo ZFC (*Zero Field Cooled*): a amostra é esfriada sem campo magnético para depois fazer a medida de magnetização enquanto a amostra é aquecida.
- Modo FCC (*Field Cooled Cooling*): a amostra é esfriada na presença de campo magnético enquanto a medida de magnetização vai sendo realizada.
- Modo FCW (*Field Cooled Warming*): a magnetização é medida no processo de aquecimento de uma amostra previamente esfriada na presença de campo.

Para fazer as medidas de magnetização, cada amostra, em forma de paralelepípedo, foi montadas em um canudo que é preso na extremidade a uma haste de fibra de carbono e que no outro extremo é sujeita pelo motor de passo, permitindo assim a movimentação da amostra. Em todos os casos a amostra deve ser localizada de modo a colocá-la bem no centro do sistema de bobinas. As bobinas detectoras podem medir magnetização na faixa acima de $\times 10^{-4}$ até 5 emu, e a temperatura pode ser variada entre 1.9 K e 350 K.

3.3 Medidas de calor específico

O calor específico é definido como a quantidade de calor que deve ser proporcionada a uma unidade de massa para aumentar sua temperatura em um grau, e pode ser expressado mediante a equação:

$$C = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_x \quad (3.4)$$

onde $x = P$ ou V indica o calor específico a volume ou pressão constante respectivamente. No caso dos sólidos as medidas de calor específico costumam ser feitas a pressão constante, geralmente em vácuo.

As medidas de calor específico a pressão constante foram feitas usando o método de relaxação, onde um pulso de potência constante é aplicado durante um intervalo de tempo a uma resistência aquecedora que está em contato com a amostra, elevando sua temperatura um certo valor acima da temperatura de equilíbrio T . Logo após o pulso a amostra vai relaxar em um intervalo de tempo igual até voltar

à temperatura de equilíbrio. No processo estão envolvidos tempos característicos τ_1 e τ_2 , ambos relacionados com os diferentes acoplamentos térmicos no sistema de medição: τ_1 é o tempo necessário para atingir o equilíbrio térmico entre o porta-amostras e a blindagem térmica em torno seu e τ_2 corresponde ao tempo característico necessário para a amostra e o porta-amostras entrarem em equilíbrio térmico. Um dos cuidados a ser tidos em conta é a magnitude do τ_1 pois um tempo muito grande implicaria tempos enormes de relaxação e portanto de medida, afetando a precisão da medida.

Para as medidas de calor específico o PPMS conta com uma opção desenhada especialmente para esse fim. O sistema de medidas esta composto pelo isolamento térmico, o controle de temperatura e o sistema de alto vácuo. No fundo da câmara de vácuo é acoplado o porta-amostras, chamado de *puck*, onde através de 12 pinos, similares aos descritos na sonda de magnetização, entra em contato elétrico e térmico com o PPMS (ver figura 3.3). O porta-amostras inclui uma plataforma

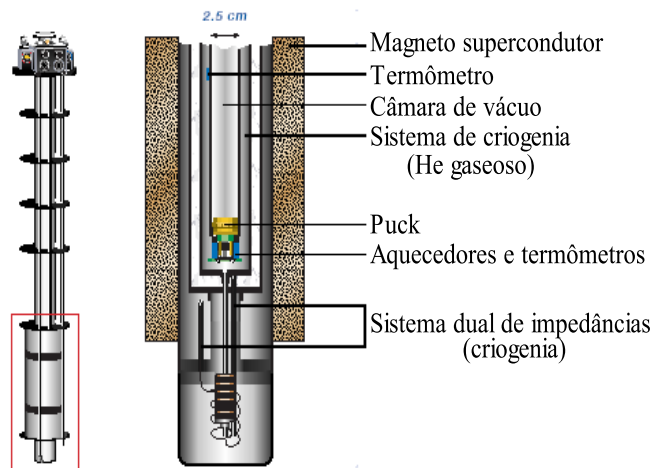


Figura 3.3: Diagrama da opção para medidas de calor específico. O sistema de criogenia utiliza He líquido para esfriar até temperaturas de 1.9 K, utilizando o sistema dual de impedâncias.

de $3 \times 3 \text{ mm}^2$ onde estão incorporados um sensor de temperatura e uma resistência aquecedora (ver figura 3.4). A plataforma está acoplada elétrica e termicamente ao resto do porta-amostras através de um conjunto de 4 pares de fios. Cada par de fios é unido por soldas especializadas a um dos contatos situados nas quatro

quinas da plataforma. Esses fios permitem alimentar a resistência aquecedora, medir a temperatura e por outro lado servem como conduto para a relaxação térmica do conjunto. Para evitar a relaxação térmica da amostra através de gas de troca (He) um sistema de alto vácuo opera conjuntamente com a opção de calor específico do PPMS, permitindo atingir pressões da ordem de 10^{-6} . A amostra é acoplada termicamente à plataforma utilizando graxa de vácuo Apiezon N ou então um verniz. Mas adiante será discutida a influência do acoplamento térmico sobre as medidas de calor específico a altas temperaturas.

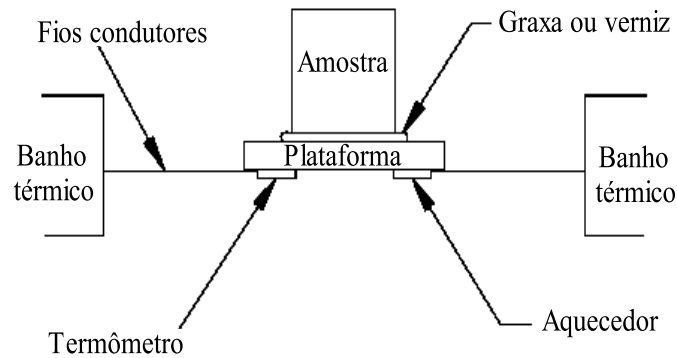


Figura 3.4: Esquema da plataforma do porta-amostras. A amostra é colada à plataforma usando graxa ou verniz. O banho térmico são as paredes do puck, que estão em contato térmico com a câmara de vácuo.

Dado que o conjunto da plataforma, aquecedor, sensor de temperatura e graxa (ou verniz) contribuem ao calor específico total, uma medida de calor específico incluindo todos esses itens deve ser feita antes da medida incluindo a amostra. Desse modo será possível subtrair do calor específico total o calor específico do porta-amostras e da graxa do total e obter valores reais do calor específico da amostra.

Para obter um ponto da curva de calor específico em função da temperatura, o PPMS ajusta a temperatura para o valor desejado e logo após atingir o equilíbrio térmico aplica um pulso de calor na amostra, que pode ser definido como sendo um percentual da temperatura de equilíbrio ou então um valor em Kelvin predeterminado pelo usuário. Durante o aquecimento e a relaxação o PPMS irá

armazenando dados de temperatura em função do tempo. As medidas de calor específico no PPMS podem ser feitas na faixa de temperaturas entre 1.9 K e 390 K, com campos DC de até ± 90 kOe.

3.4 Medidas acima da temperatura ambiente

Como será mostrado nos resultados, as transições magnéticas do sistema estudado acontecem perto ou acima da temperatura ambiente. Essas temperaturas, consideradas altas, envolvem alguns inconvenientes experimentais a serem levados em conta, alguns deles previsíveis e outros que podem aparecer no transcurso das experiências.

Nominalmente, o PPMS permite fazer medidas de magnetização até 350 K, mas na prática submeter o equipamento às máximas temperaturas diminui drasticamente a sua vida útil. Além disso, as medidas de magnetização em altas temperaturas são feitas com o intuito de estudar o comportamento do material na região paramagnética onde a resposta do material é fraca, chegando inclusive ao limite da sensibilidade do equipamento. Por esses motivos as medidas de magnetização acima da temperatura ambiente foram feitas no Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas (LMBT) do Instituto de Física da UNICAMP, onde foi disponibilizado um equipamento MPMS (Magnetic Properties Measurement System) que tem a possibilidade de trabalhar entre 1.9 e 400 K, e capacidade de detecção de até 10^{-8} emu usando um sensor de SQUID. Esse equipamento possui ainda a opção de utilizar um forno que permite atingir temperaturas maiores. No nosso caso as medidas de magnetização foram feitas entre 200 e 400 K.

O outro detalhe das altas temperaturas vem do fato das amostras sofrerem mudanças, já que a energia térmica fornecida durante o aquecimento pode ativar diferentes processos químicos, tipicamente perda ou ganho de oxigênio, o que pode mudar as propriedades magnéticas nas manganitas. Como esse cenário é previsível, antes das medidas de magnetização em altas temperaturas foram feitas medidas de TGA e DTA na amostra com $x = 0.4$, desde a temperatura

ambiente até 900 °C. O resultado, apresentado na figura 3.5, mostra um ganho de massa de 0.1 % até 450 °C e de 0.2 % até 900 °C, que corresponde à absorção de oxigênio segundo mostra a curva DTA. Considerando que o erro da medida é da ordem de 0.1 %, os resultados mostram que as variações encontradas são desprezíveis. Portanto é segura fazer as medidas de magnetização até 400 °C.

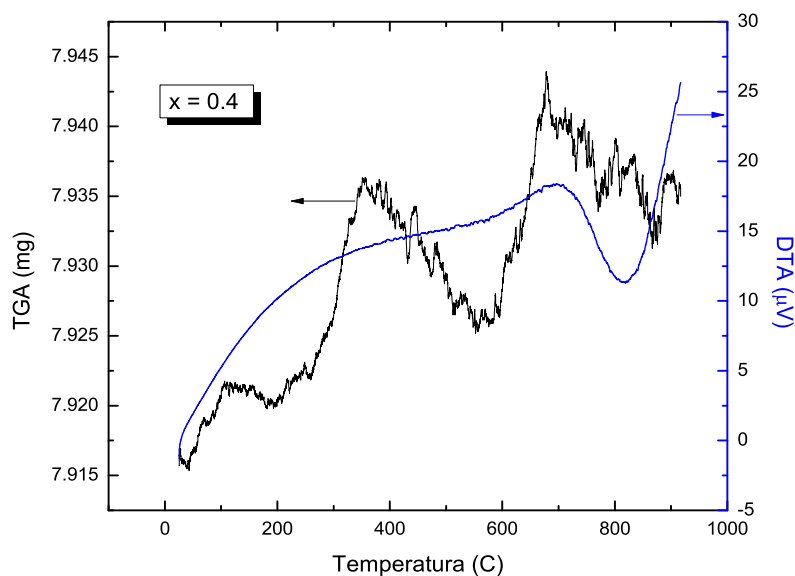


Figura 3.5: Curvas TGA e DTA medidas na amostra $\text{La}_{0.225}\text{Pr}_{0.4}(\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.375}\text{MnO}_3$ sem graxa.

Quanto às medidas de calor específico, que foram feitas utilizando graxa Apiezon N para melhorar o acoplamento térmico entre a amostra e a plataforma, a partir da amostra com $x = 0.2$ foi observada uma queda progressiva no acoplamento térmico, começando na temperatura ambiente. Ao retirar a amostra observou-se a ausência total da graxa que foi colocada no começo. O mesmo aconteceu com outras amostras. Então uma porção da amostra $x = 0.4$, na qual havia sido medido o calor específico com graxa, foi analisada mediante TGA e DTA. Contrário ao ocorrido com a amostra sem graxa, desta vez não houve qualquer evidência de perda ou ganho de massa. Acredita-se que as porosidades próprias da amostra policristalina foram saturadas por graxa, impedindo-a de reagir com a atmosfera de ar ao ser esquentada. Isso daria resposta à desaparecimento da graxa

observada.

Para solucionar o inconveniente do fraco acoplamento térmico acima da temperatura ambiente, as medidas foram repetidas mas desta vez colando a amostra à plataforma com verniz GE. Os resultados obtidos foram satisfatórios e serão mostrados posteriormente.

Capítulo 4

Síntese e caracterização estrutural da série $\text{LaPr}(\text{CaSr})\text{MnO}$

Existem vários métodos para a síntese de amostras para o estudo da física do estado sólido. No caso de óxidos com estrutura de tipo perovskita, como as manganitas por exemplo, uma das técnicas mais utilizadas até agora é a chamada de reação de estado sólido. Uma outra técnica muito difundida na preparação desse tipo de amostras é a chamada de mistura líquida (do inglês liquid mix). Cada uma dessas técnicas apresenta suas vantagens e desvantagens, dependendo dos resultados requeridos pelo pesquisador, assim como dos recursos que ele tem ao seu alcance. Por exemplo, a reação de estado sólido é uma técnica muito utilizada pelos físicos, devido à sua simplicidade, junto com a possibilidade de ser praticada em laboratórios pouco sofisticados, onde a maior exigência é a presença de um forno com um controle de temperatura confiável e uma balança analítica para a correta pesagem dos reativos.

Já o método de mistura líquida deve ser feito em um laboratório mais especializado, pois além dos fornos e da balança é preciso contar com todo o equipamento básico da química experimental, como exaustor, vasos de precipitado, pipetas e agitadores magnéticos com aquecimento controlado, entre outros. Embora ambos métodos permitam, na maioria dos casos, obter resultados satisfatórios na produção de amostras, nem sempre isso acontece devido às especificidades de cada

sistema. Assim, existem casos onde o método de reação de estado sólido mostra-se insuficiente tanto na obtenção de fases únicas, quanto no controle do tamanho do grão. É justamente nessas situações onde deve recorrer-se aos métodos úmidos ou suaves, dos quais faz parte o método de mistura líquida.

Este capítulo foi dividido em três seções, onde primeiramente são tratadas as considerações gerais dos dois métodos de síntese antes mencionados, ampliando a descrição das vantagens e desvantagens que apresenta cada um deles. Na segunda seção descreve-se o procedimento seguido na preparação das amostras a serem estudadas. A terceira e última seção é dedicada à difração de raios X como técnica de caracterização estrutural, enunciando primeiro as suas generalidades, para passar depois aos ajustes dos difratogramas pelo método de refinamento Rietveld.

4.1 Considerações gerais

4.1.1 Reação de estado sólido

O método de reação de estado sólido, também conhecido como método cerâmico, é um processo de difusão controlada que permite a obtenção do material desejado mantendo sempre os precursores na sua fase sólida. Os reativos utilizados são normalmente óxidos metálicos ou então sais como carbonatos metálicos por exemplo. A primeira etapa do processo é o cálculo das quantidades estequiométricas dos reativos que intervirão na reação. Para isso são necessárias as fórmulas químicas, tanto dos reativos utilizados, quanto da amostra requerida. Uma vez estabelecidas as proporções dos reativos que serão misturados, procede-se à pesagem. Nesta etapa deve tomar-se cuidado com a umidade que os reativos possam conter, pois isso pode acarretar erros nas quantidades pesadas e portanto alterações na estequiometria.

Na etapa seguinte, os reativos devem ser misturados e moídos mecanicamente, com o qual busca-se diminuir o tamanho médio dos grãos, assim como a uni-

formização e homogeneizarão dos constituintes. Esta é a primeira etapa crítica do método cerâmico, pois este processo presta-se para a inclusão de poluentes na mistura, sejam provenientes do meio mecânico de moagem (moinho ou moinho por exemplo), como também do meio ambiente do laboratório. Além disso, este processo pode levar desde algumas horas até vários dias, dependendo das propriedades dos reativos, principalmente da sua dureza.

Uma vez que tem-se uma mistura homogênea, o pó obtido é comprimido em pastilhas, em um processo que favorece a proximidade das espécies que irão reagir posteriormente. Logo, as pastilhas são levadas ao forno para o primeiro tratamento térmico, conhecido como calcinação, feito às maiores temperaturas possíveis, sem ultrapassar o ponto de fusão mais baixo entre os reativos. É justamente durante este processo que a fase cristalina da amostra desejada começa a aparecer, porém normalmente acompanhada de fases secundárias, geralmente óxidos dos metais envolvidos na reação, que irão ser tratadas nas seguintes etapas da síntese. Essa é a segunda grande desvantagem desse método, pois o crescimento dos grãos é muito difícil de controlar durante a difusão.

Logo depois de calcinado, o precursor é moído novamente, compactado e levado de volta para o forno, onde terá lugar a sinterização. Normalmente este tratamento térmico é feito a temperaturas maiores do que a calcinação, e tem por objeto a decomposição das fases segregadas no passo anterior, o aumento da cristalinização do material e o fechamento dos vazios entre grãos. Com isso o material ganha coerência e as suas propriedades físicas são ressaltadas.

Dependendo da evolução do material nas diferentes fases do processo, a qual é acompanhada por técnicas de caracterização estrutural como a difração de raios X, pode ser necessária a aplicação de mais tratamentos térmicos com a finalidade de fazer desaparecer as fases secundárias indesejadas. Não é possível saber de antemão quantos tratamentos térmicos serão necessários nem quais os tempos transcorridos em cada um deles. No caso das manganitas pode ser necessário fazer tratamentos térmicos ininterruptos de até 60 horas ou mais. Isso deixa totalmente fora do controle o tamanho do grão que em muitos casos muda as propriedades

do material [37]. Aliás, em certas ocasiões é impossível desaparecer as fases secundárias, um resultado que pode inclusive levar a abordagem da produção das amostras por métodos alternativos.

4.1.2 Mistura líquida

A síntese de amostras por mistura líquida faz parte da família de técnicas de Sol-Gel, sendo considerada a mais simples e elegante variante entre elas [38]. Foi apresentada pela primeira vez no ano de 1967 pelo norte-americano Maggio P. Pechinni [39], como uma técnica para a fabricação de dielétricos utilizados na construção de capacitores. Essa técnica também é conhecida como método PC (Polymerizable Complex), devido às suas características, as quais serão apresentadas a seguir.

A técnica consiste em misturar sais metálicas com uma solução aquosa de um ácido carboxílico (geralmente ácido cítrico (AC)), em uma razão de 3 moles de ácido por cada mol do cation metálico. Nesse processo, conhecido como complexação, os cations metálicos M^{n+} substituem os íons H^+ que encontram-se ligados aos oxigênios nos grupos OH do ácido. Esta reação é favorecida mediante a agitação e aquecimento abaixo de 100 °C.

Depois vem o processo de *esterificação*, que acontece ao misturar o ácido carboxílico com um diálcool. O etilenoglicol (EG) costuma ser o mais empregado por apresentar a menor temperatura de ebulição da sua família. A reação química caracteriza-se por uma nova substituição de um íon H^+ de outro grupo OH por todo um composto orgânico, que neste caso é o etilenoglicol. Desse modo é obtida uma resina que depois será polimerizada. A razão de EG para o AC deve ser da ordem de 4 a 1 respectivamente. O excesso do diálcool deve dar conta de dois requerimentos. O primeiro esta relacionado com o fato do AC ser solúvel no EG. Isso garante a diminuição da viscosidade da solução, melhorando a taxa de dissolução dos sais metálicos. O segundo é contribuir na remoção da água presente na solução. Na figura 4.1 apresenta-se um diagrama com as reações químicas que

intervém nas diferentes etapas do processo de síntese. A polimerização acontece

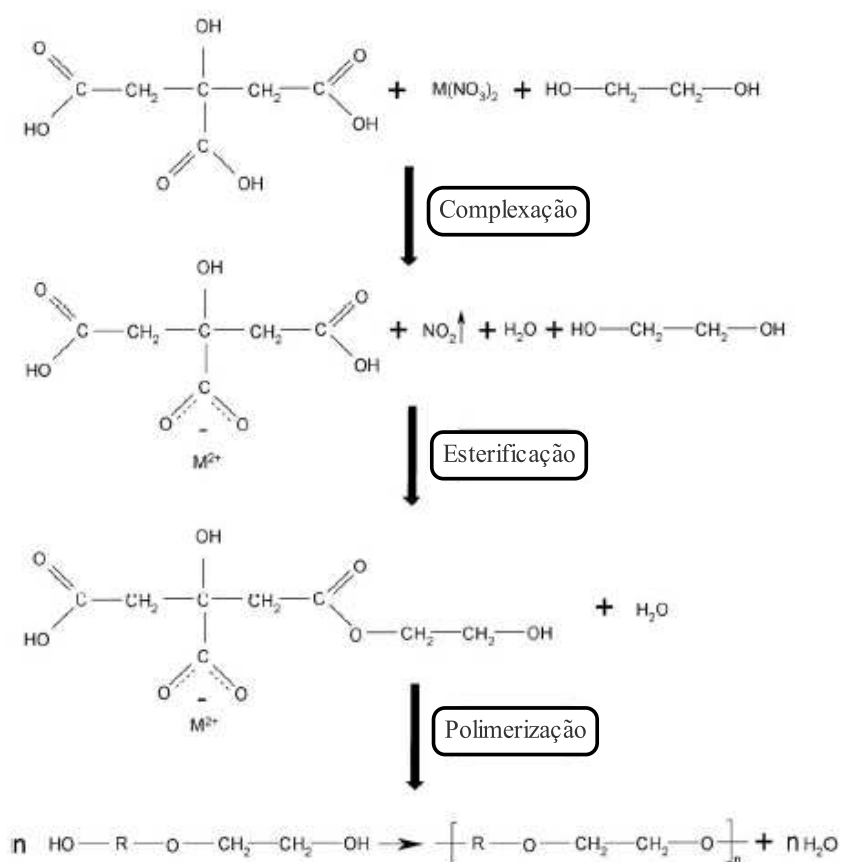


Figura 4.1: Reações químicas ocorridas durante o processo de preparação por mistura líquida[40]. Os M representam os íons metálicos

quando o excesso de solventes (água mais EG) evaporam-se, obtendo finalmente uma resina viscosa, onde a presença de longas cadeias poliméricas garante uma distribuição aleatória e homogênea dos íons metálicos dentro de uma matriz de compostos orgânicos.

O polímero obtido deve ser pulverizado e levado para o tratamento térmico de calcinação, processo pelo qual os produtos orgânicos presentes no precursor são removidos. O produto resultante da calcinação passa depois ao tratamento de sinterização, o qual é praticamente igual ao caso da reação de estado sólido, mas as temperaturas requeridas para obter fases únicas, boa cristalinidade e coerência no material costumam ser inferiores; os tempos de tratamento também são drasticamente reduzidos.

Para a implementação da mistura líquida são requeridos reativos químicos de baixo custo, um vaso de precipitado, um agitador magnético (preferencialmente com aquecimento), um forno com controle de temperatura confiável, uma balança de precisão analítica e um exaustor para recolher os gases derivados da reação. Este método não é sensível à presença de água, não requer atmosferas inertes e, mesmo sem um estrito controle das condições e tempo de processamento do gel, é possível obter amostras com homogeneidade excepcional. Estas condições explicam o crescente uso do método para a preparação de uma ampla gama de materiais, tais como ferroelétricos, supercondutores, ferromagnéticos, células de combustível e manganitas, entre outros.

Embora os equipamentos necessários para levar à prática esse tipo de processo são mais especializados, a técnica de mistura líquida continua sendo uma alternativa simples de implementar no laboratório. Os precursores utilizados podem ser óxidos, nitratos ou carbonatos metálicos. Dado que a obtenção do precursor está relacionada com compostos orgânicos intermediários, geralmente resulta mais factível a remoção de qualquer fase secundária, obtendo melhores resultados em termos de homogeneidade e pureza.

4.2 Preparação das amostras

O sistema a ser estudado tem a fórmula $\text{La}_{0.225}\text{Pr}_{0.4}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.375}\text{MnO}_3$, para $0.0 < x < 1.0$, com variações $\Delta x = 0.2$, para um total de seis amostras. Elas foram preparadas sob a orientação da Dra. Gabriela Leyva, na Comissão Nacional de Energia Atômica (CNEA), na cidade de Buenos Aires (Argentina).

Este trabalho tem como base o conhecimento prévio da manganita $\text{La}_{0.225}\text{Pr}_{0.4}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$, i.e. $x = 0.0$, tanto dos detalhes da sua preparação, quanto das suas propriedades físicas, já previamente estudadas [35, 34]. Esta é preparada pelo método de mistura líquida, sendo calcinada a $500\text{ }^\circ\text{C}$, para depois ser sinterizada a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ por 16 h [34]. Como até agora a preparação das outras cinco amostras é desconhecida, a estratégia a seguir deve ser planejada

cuidadosamente.

Na literatura foram encontrados estudos de amostras semelhantes de manganitas preparadas por reação de estado sólido, com as composições $(\text{La}_{0.7-2x}\text{Eu}_x)(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_x)\text{MnO}_3$ [41] e $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.2}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [42], com temperaturas de sinterização na faixa de 1100 °C até 1350 °C. Embora elas foram obtidas por um método distinto ao que será empregado por nós, essas informações dão uma idéia da faixa de temperaturas em que poderão ser tratadas as nossas amostras sem correr o risco de destruí-las. Como visto na seção anterior, uma das principais características do método de mistura líquida é a possibilidade de obter amostras com fases únicas, sem ter que atingir temperaturas tão elevadas quanto na reação de estado sólido. Levando em conta tudo isso, decidiu-se implementar uma primeira tentativa de sinterização a 1000 °C.

A primeira amostra a ser preparada foi a de $x = 1.0$. Uma vez determinado o tratamento certo para ela, e conhecendo já o tratamento para a amostra com $x = 0.0$, será decidido um único caminho a ser seguido para obter a série toda. Como a amostra $x = 0.0$ foi obtida a 1400 °C, seria bom se pudessemos reproduzir esse procedimento para a preparação da amostra $x = 1.0$. No entanto, segundo o discutido acima, é possível que a amostra seja destruída devido às altas temperaturas, mas vale a pena tomar o risco, considerando a pouca diferença (50 °C) entre esta temperatura e a reportada em amostras similares. Caso esta segunda tentativa falhe, outros tratamentos térmicos serão implementados visando atingir a temperatura mais próxima de 1400 °C que seja possível.

Foram produzidas aproximadamente 3 g de amostra, com temperatura de calcinação de 600 °C. Uma vez calcinada, a amostra será separada em frações para testar os diferentes tratamentos térmicos de sinterização. A seguir serão descritos em detalhe os passos seguidos na preparação da amostra $x = 1.0$. As massas dos componentes das amostras finais estão listadas na tabela 4.1. A partir da fórmula química da amostra:



Elemento	La	Pr	Ca	Sr
m (g/mol)	138.9055	140.9077	40.078	87.62
Elemento	Mn	O	H	N
m (g/mol)	54.938045	15.9994	1.00794	14.0067

Tabela 4.1: Massas dos elementos que intervém na síntese das amostras.

calculamos o número molar em que trabalharemos. A massa por fórmula é:

$$\begin{aligned}
 M_{\text{fórmula}} &= [0.225(138.9055) + 0.4(140.9077) + 0.375(87.62) \\
 &\quad + (54.938045) + 3(15.9994)] \text{ g/mol} \\
 &= 222.411 \text{ g/mol}
 \end{aligned} \tag{4.2}$$

Logo, 3 g de amostra representam:

$$N = \frac{3g}{222.411(g/mol)} = 1.3 \times 10^{-2} \text{ moles} \tag{4.3}$$

Isto é, trabalharemos na escala 10^{-2} molar. No Apêndice A aparecem os detalhes dos reativos a serem utilizados na síntese do grupo de amostras. O nitrato de manganês tem a fórmula $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, logo um mol tem uma massa de:

$$\begin{aligned}
 m_{\text{fórmula}} &= \{54.938045 + 3[(14.0067) + 3(15.9994)] \\
 &\quad + 4[(1.00794) + 2(15.9994)]\} \text{ g/mol} \\
 &= 251.01 \text{ g/mol}
 \end{aligned} \tag{4.4}$$

e daí, 10^{-2} moles pesam:

$$m_r = (10^{-2} \text{ mol}) \times (251.01 \text{ g/mol}) = 2.5101 \text{ g} \tag{4.5}$$

O nitrato de manganês é uma substância muito higroscópica, logo tem de ser secado antes da pesagem, a qual é feita em uma balança analítica com resolução de 10^{-4} g. Assim, aproximadamente 3 g foram colocados em um dessecador para fazer vácuo durante uma hora. Imediatamente depois do secado o reativo foi pesado novamente, obtendo um valor de $m_{Mn}=2.9992(2)$ g, como pode se ver na última linha da tabela 4.2.

Esta última massa obtida corresponde a:

$$n_{Mn} \equiv n = \frac{2.9992g}{251.01(g/mol)} = 1.1921 \times 10^{-2} \text{ mol de Mn} \tag{4.6}$$

Este *fator* será a base do cálculo das massas, m_y dos demais reativos, segundo a fórmula:

$$m_y = x \cdot m_{r_y} \cdot n \quad (4.7)$$

onde x é o sub-índice de cada íon que aparece na fórmula da amostra. Este valor é fixo para os íons de La, Pr e Mn na série toda, e irá variar para os de Ca e Sr. O termo m_{r_y} representa a massa por fórmula do reativo em questão.

Fazendo uso da fórmula 4.1 e das massas registradas no apêndice A obtemos:

- La:

$$m_{La} = (0.225) \cdot (433.0114 \text{ g}) \cdot n = 1.1614 \text{ g} \quad (4.8)$$

- Pr:

$$m_{Pr} = (0.400) \cdot (435.01 \text{ g}) \cdot n = 2.0741 \text{ g} \quad (4.9)$$

- Sr:

$$m_{Sr} = (0.375) \cdot (211.63 \text{ g}) \cdot n = 0.9460 \text{ g} \quad (4.10)$$

Esses reativos não são tão higroscópicos quanto o nitrato de manganês e portanto podem ser pesados diretamente. Os valores obtidos foram incluídos na última linha da tabela 4.2. Os erros na pesagem estão relacionados com a quantidade mínima de reativo de cada espécie que pode ser manipulada.

Na tabela 4.2 aparecem resumidos os dados calculados e pesados das massas dos reativos para as seis amostras.

Os reativos são depois dissolvidos, um de cada vez, em água destilada e altamente deionizada (conhecida como água mili-Q, devido à sua baixa condutividade elétrica). Assim, cada reativo previamente pesado é dissolvido na menor quantidade possível de água e agregado à solução total¹, depositando tudo em um vaso de precipitado.

¹A quantidade de água utilizada não precisa respeitar qualquer proporção específica. Simplesmente deve utilizar-se uma quantidade de água suficiente para alcançar uma solução homogênea sem diluir demais a solução, pois isso retardaria o restante do processo desnecessariamente.

x		La	Pr	Ca	Sr	Mn
0.0	$m_c(\text{g})$	0.4874	0.8705	0.4430	0.0000	—
	$m_p(\text{g})$	0.4874(1)	0.8704(2)	0.4432(2)	0.0000	1.2558(2)
0.2	$m_c(\text{g})$	0.4889	0.8732	0.3555	0.0796	—
	$m_p(\text{g})$	0.4889(1)	0.8732(2)	0.3553(2)	0.0796(1)	1.2596(2)
0.4	$m_c(\text{g})$	0.4887	0.8729	0.2665	0.1592	—
	$m_p(\text{g})$	0.4886(1)	0.8728(2)	0.2665(2)	0.1592(1)	1.2592(2)
0.6	$m_c(\text{g})$	0.4890	0.8733	0.1778	0.2390	—
	$m_p(\text{g})$	0.4890(1)	0.8733(2)	0.1779(2)	0.2390(1)	1.2598(2)
0.8	$m_c(\text{g})$	0.4885	0.8724	0.0888	0.3183	—
	$m_p(\text{g})$	0.4884(1)	0.8723(2)	0.0888(2)	0.3183(1)	1.2585(2)
1.0	$m_c(\text{g})$	1.1614	2.0741	0.0000	0.9460	—
	$m_p(\text{g})$	1.1613(1)	2.0741(2)	0.0000(2)	0.9460(1)	2.9922(2)

Tabela 4.2: Valores calculados e pesados das massas dos reativos.

O nitrato de Mn, quando dissolvido em água, começa a se decompor rapidamente, para depois formar óxidos de Mn de cor marrom que precipitam-se. É claro que a presença de esses óxidos impede a obtenção do precursor desejado e deve ser evitada. Para isso, 50 μl de ácido nítrico são agregados à solução.

Uma vez dissolvidos e misturados todos os nitratos em uma única solução, 15 g de ácido cítrico são adicionados com a finalidade de complexar a mistura. Esta é levada imediatamente a um agitador magnético, o qual aliás permite esquentá-la até uma temperatura aproximada de 70-100°C. Com isso a dissolução do ácido é favorecida. Neste processo consegue-se que os íons que vão ficar na amostra desejada, i.e. La, Pr, Ca, Sr e Mn, fiquem distribuídos de forma aleatória, pois eles ligam-se em distintos extremos das cadeias de carbono do composto orgânico presente na solução. Depois a solução mantém-se aquecida e em agitação constante por um período de 2 h, com o qual o excesso de água evapora-se.

A etapa seguinte é a de esterificação. Uma vez dissolvido o ácido cítrico, agrega-se à solução 300 μl de ethylene-glycol. Obtém-se de essa maneira uma solução com um volume reduzido e maior viscosidade. Nesse instante a solução é levada em um forno, onde permanecerá a 100 °C por 24 h, ou então até obter um polímero completamente seco e esponjoso. Nesse momento já temos o precursor da nossa amostra, mais ainda faltam por fazer diversos tratamentos térmicos, sendo o

primeiro de eles a calcinação.

A temperatura de calcinação depende de dois fatores fundamentais:

- (i) Deve ser elevada o suficiente para permitir a decomposição de todos os produtos orgânicos presentes no polímero.
- (ii) O precursor deve ser mantido ainda em fase amorfa, evitando a cristalização prematura da fase principal da amostra, e especialmente a cristalização de fases secundárias. Isso implica que deve ser aplicada a mínima temperatura possível que satisfaça a primeira exigência.

Uma vez atingida uma certa temperatura, os compostos orgânicos no polímero começam a se decompor. Esses processos de decomposição vão sempre acompanhados por absorção ou liberação de calor, segundo a reação seja endotérmica ou exotérmica respectivamente.

Para achar a temperatura de calcinação apropriada são feitas análises térmicas dos nitratos envolvidos na reação. Os termogramas obtidos, aparecem na figura 4.2. Elas mostram a evolução da massa como função da temperatura na curva TGA (Thermal Gravimetric Analysis) e o fluxo de calor ocorrido em cada decomposição na curva DTA (Differential Thermal Analysis).

O primeiro gráfico da figura 4.2 mostra um termograma do precursor da amostra $\text{La}_{0.225}\text{Pr}_{0.4}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$, feito anteriormente no mesmo laboratório. Nele é possível ver que a maior perda de massa ocorre até 400 °C. Porém, é altamente provável a presença de pequenas quantidades dos nitratos envolvidos na reação, ou seja os de La, Pr, Ca e Mn. Olhando os respectivos termogramas, vemos que a maior temperatura de decomposição corresponde ao nitrato de Ca, com um valor de 496 °C. Com base nesses resultados é possível descobrir a razão pela qual a calcinação da amostra $\text{La}_{0.225}\text{Pr}_{0.4}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ foi feita em 500 °C [34].

Vamos seguir o mesmo raciocínio para determinar a temperatura de transição da amostra $\text{La}_{0.225}\text{Pr}_{0.4}\text{Sr}_{0.375}\text{MnO}_3$, assumindo que a decomposição do polímero cor-

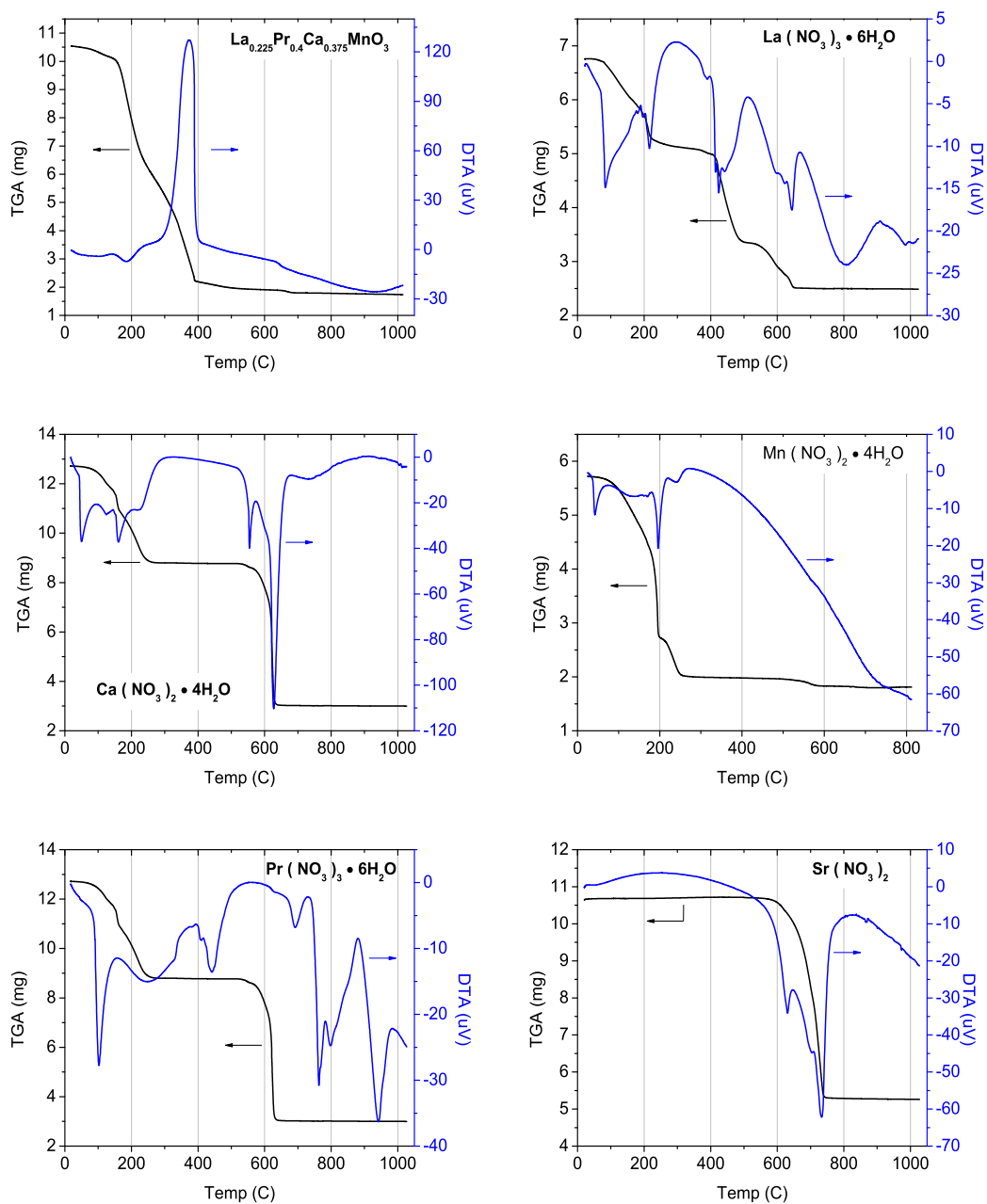


Figura 4.2: Curvas TGA (a monótona decrescente nesta situação) e DTA (com a presença de um ou vários picos) dos reativos utilizados na síntese e do pó precursor da amostra $\text{La}_{0.225}\text{Pr}_{0.4}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ antes da calcinação.

respondente tem um comportamento semelhante ao do $\text{La}_{0.225}\text{Pr}_{0.4}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$. Nos termogramas pode-se ver que a maior temperatura de decomposição ocorre no $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, na faixa de 553-768 °C aproximadamente. Isso indica que a 600 °C sua decomposição já esta em curso, e daí decidiu-se fazer a calcinação nessa temperatura seguindo a rampa mostrada na figura 4.3.

O polímero obtido depois de secado, que tem aparência de espuma, foi moído em um morteiro de ágata até obter um pó fino e homogêneo de cor marrom. Este colocou-se em um cadinho de platina e levou-se ao forno para a calcinação, segundo o procedimento antes descrito.

Após ter sido calcinado, o pó marrom transformou-se em um preto, o qual foi submetido a uma análise por difração de raios X. Na figura 4.6 pode observar-se a ausência de picos típica em um material amorfo. Este resultado era o esperado, mas só depois da etapa final, a de sinterização, poderá estabelecer-se se o procedimento inteiro foi o correto.

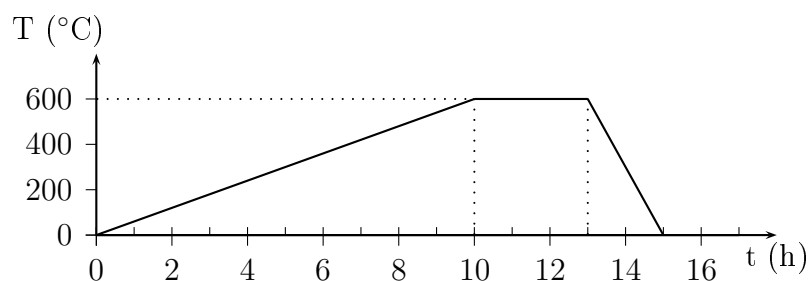


Figura 4.3: Representação gráfica do tratamento térmico de calcinação.

Nesta etapa da síntese o tratamento final não foi definido ainda. Para isso, uma porção de 0.5102 g de amostra foi separada e colocada em um cadinho de platina, para ser submetida a um tratamento de 1000 °C por 3 h, como aprecia-se na rampa ① da figura 4.4. Os difratogramas de raios X mostraram que a amostra cristalizou em uma fase única.

O mesmo procedimento foi realizado com mais 0.5032 g, mas desta vez o tratamento foi a 1400 °C durante as mesmas 3h como vê-se na rampa ② da figura

4.4. O resultado foi também satisfatório, obtendo uma amostra monofásica com uma cristalinidade maior do que no tratamento anterior. Segundo o raciocínio feito no início desta seção, o resultado final era o desejado, pois agora temos a possibilidade de preparar a série inteira de amostras seguindo estes parâmetros, muito próximos da amostra reportada de $\text{La}_{0.225}\text{Pr}_{0.4}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$.

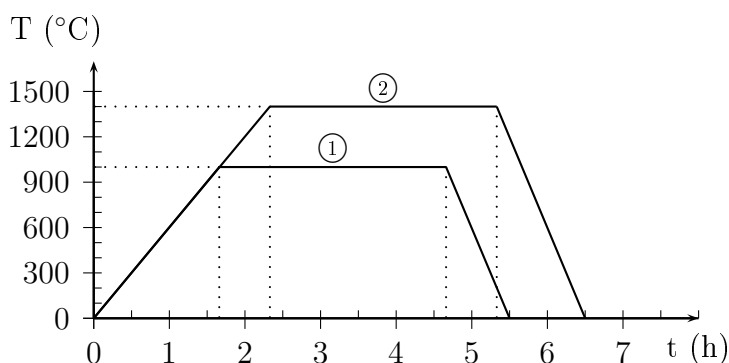


Figura 4.4: Tratamentos térmicos de sinterização feitos em duas porções distintas do pó previamente calcinado.

Com base nos resultados do último tratamento decidiu-se preparar a série inteira seguindo uma versão de 16 h da rampa ②. Na figura 4.5 apresenta-se um diagrama de blocos que resume todo o processo de síntese. As quantidades X de nitrato foram calculadas e pesadas da forma já descrita e seus valores aparecem na tabela 4.2. Note-se que as quantidades dos reativos, assim como de ácido cítrico e de ethylene-glycol foram reduzidas à metade, pois tendo definido qual é o tratamento certo, só é necessária a preparação de quantidades de amostras suficientes para fazer as caracterizações estruturais e as posteriores medidas no Laboratório de Baixas Temperaturas.

Logo após obtida a amostra em pó foram preparadas pastilhas de aproximadamente 32 mg cada uma. Para isso utilizou-se uma prensa hidráulica e uma matriz de aço temperado para dar-lhes a forma. Uma vez colocada a quantidade certa de pó na matriz, uma força equivalente a 5 toneladas foi aplicada. Depois a pastilha foi retirada da matriz e levada de volta ao forno para um último tratamento a 1400 °C por duas horas, seguindo uma rampa como a ② da figura 4.4, como o qual obtém-se a coerência desejada no material. Com isso conclui a preparação

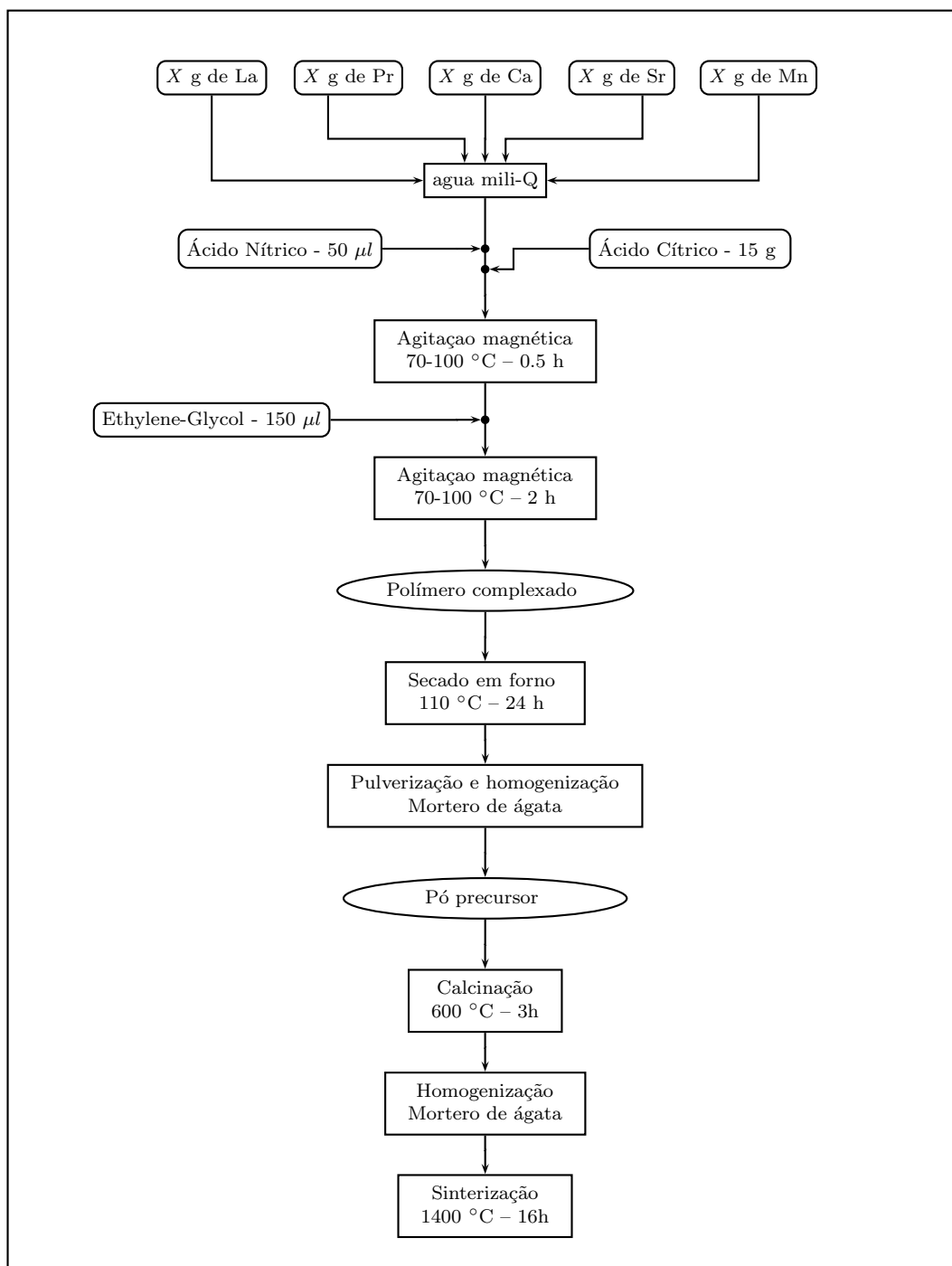


Figura 4.5: Diagrama de blocos resumindo o processo de preparação de amostras por mistura líquida. As quantidades X dos cations metálicos estão consignadas na tabela 4.2.

das amostras, as quais ficaram prontas para as medidas de propriedades físicas.

4.3 Difração de Raios X

A caracterização estrutural é uma atividade paralela à preparação. Enquanto o processo de síntese transcorre é preciso acompanhar os resultados parciais, o que permite avaliar se as condições de produção são as adequadas ou então se é preciso mudar alguns parâmetros (ou até todos eles). Na produção pelo método de mistura líquida há duas etapas onde a caracterização estrutural deve intervir. A primeira acontece logo depois da calcinação, onde espera-se ter um pó precursor em uma fase amorfa. Depois disso, como já foi explicado na seção anterior, vêm as etapas de sinterização, cujo resultado deve ser avaliado, mais uma vez, mediante uma análise estrutural. Desta vez espera-se obter provas de cristalinidade na amostra, e especialmente a ausência de fases secundárias.

Os difratogramas apresentados nesta seção foram adquiridos em um difratômetro com geometria Bragg-Brentano, tipicamente utilizada para a medição de amostras policristalinas, preferencialmente em forma de pó. Os comprimentos de onda empregados simultaneamente foram de 1.5444 Å e 1.5404Å, correspondendo aos picos CuK_α e CuK_β respectivamente. Os ajustes dos mesmos foram feitos a traves do método de Rietveld, um ajuste por mínimos quadrados amplamente conhecido na literatura da cristalografia e da física do estado sólido[43].

Logo após a calcinação do precursor da amostra $x = 1.0$, foi medido o difratograma que aparece na figura 4.6. Pode ver-se a ausência de picos definidos (os únicos picos definidos correspondem ao porta-amostras), provando que o pó encontra-se na fase amorfa, tal como é requerido.

Depois dos tratamentos de sinterização diferenciados, um em 1000 °C e o outro em 1400 °C, medimos os difratogramas apresentados na figura 4.7. Nela incluiu-se por complitude o difratograma da amostra antes da sinterização. Vê-se claramente o surgimento da fase cristalina já em 1000 °C, com um aumento nas intensida-

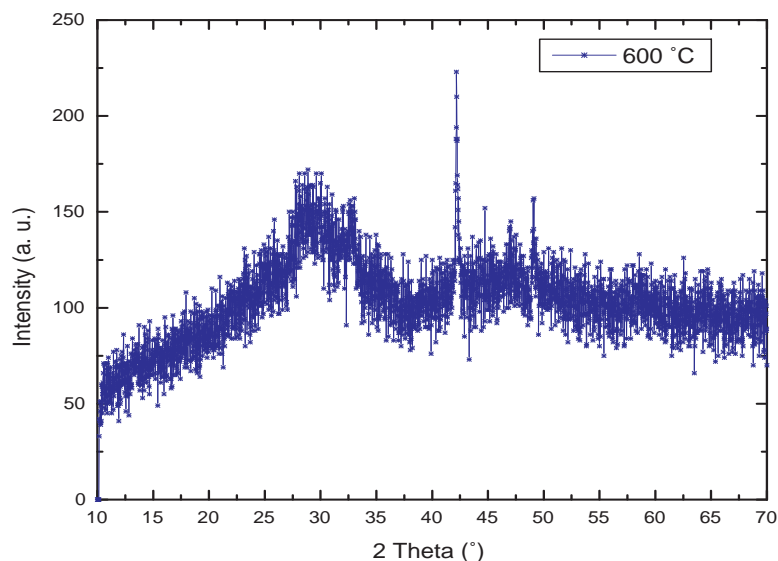


Figura 4.6: Difratoograma obtido após o tratamento de calcinação a 600 °C.

des dos picos na amostra tratada a 1400 °C, como evidência do incremento da cristalinidade do sistema. Vê-se ainda que a distribuição de picos não mudou de uma amostra para a outra, o que sugere a presença de fases estáveis no composto, que só poderão ser descobertas após a análise dos difratogramas pelo método de Rietveld.

O difratograma da amostra tratada a 1400 °C foi ajustado tomando como base os parâmetros estruturais da amostra $\text{La}_{0.225}\text{Pr}_{0.4}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$. O resultado mostrou a presença de uma fase única com simetria ortorrômbica, pertencendo ao grupo espacial $Pnma$. Os parâmetros de rede encontrados são: $a = 5.4980 \pm 0.0003 \text{ \AA}$, $b = 7.6931 \pm 0.0005 \text{ \AA}$, $c = 5.4522 \pm 0.0004 \text{ \AA}$. A qualidade do ajuste, conhecida como χ^2 [43], foi de 1.54 (que idealmente deve ser igual a 1). Como já tinha-se mencionado na seção anterior, a partir desses resultados foi preparada a série inteira de amostras seguindo os mesmos parâmetros de síntese.

Depois, a série de amostras foi submetida a difração de raios X de modo sistemático. A figura 4.9 mostra a evolução do padrão de difração das amostras de $\text{LaPr}(\text{CaSr})\text{MnO}_3$ em função do conteúdo de Sr. A primeira mudança visível é

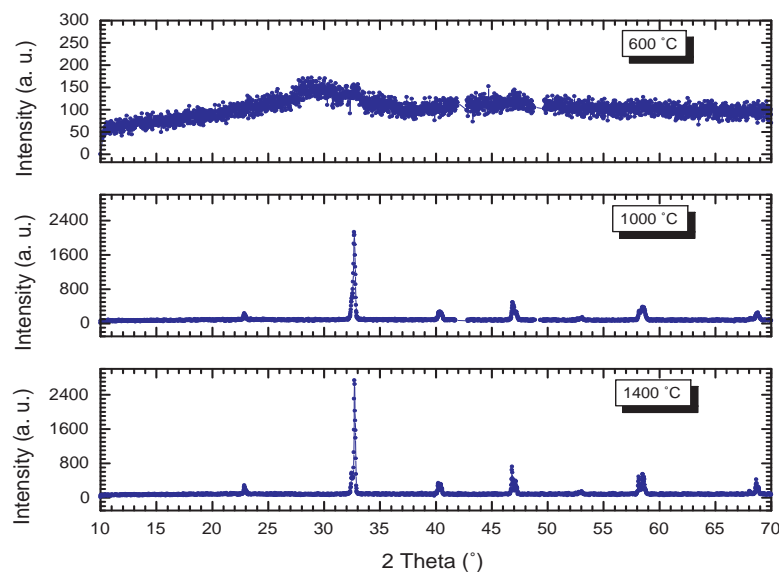


Figura 4.7: Evolução do padrão de difração para a amostra $\text{La}_{0.225}\text{Pr}_{0.4}\text{Sr}_{0.375}\text{MnO}_3$, quando submetida a diferentes tratamentos térmicos. No difratograma de embaixo vê-se um aumento na cristalinidade, próprio em um tratamento a temperaturas maiores.

o deslocamento dos picos para ângulos menores como pode-se ver no inset da figura 4.9, que corresponde a uma ampliação do pico principal. O segundo efeito aparente é na forma dos picos. Olhando novamente o inset percebe-se a aparição de um ombro do lado esquerdo, cuja intensidade aumenta quando o conteúdo de Sr é incrementado. Um efeito parecido ocorre no pico em torno de 69° . Nota-se a aparição gradual do pico perto de 53° acompanhada pelo desaparecimento do pico em 26° , que junto com a aparição dos ombros descritos anteriormente, dão conta da inclusão gradual do Sr como dopante, o qual certamente faz parte da estrutura como um todo. Dado que o resto do padrão de difração não sofre maiores mudanças, além das intensidades ou largura dos picos, pode afirmar-se a ausência de transições estruturais causadas pela presença do dopante.

Os resultados mais relevantes dos refinamentos foram incluídos na tabela 4.3. A presença do Sr dentro da estrutura causa um incremento em todos os parâmetros de rede, e por tanto no volume da célula unitária. Todos os valores de χ^2 são menores que 4, fato pelo qual os ajustes podem ser considerados confiáveis. Na

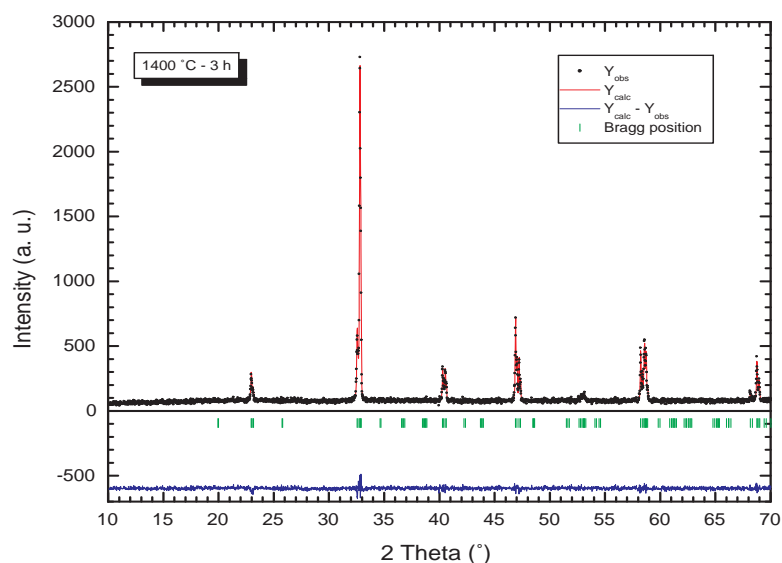


Figura 4.8: Resultado gráfico do refinamento Rietveld feito na amostra $\text{La}_{0.225}\text{Pr}_{0.4}\text{Sr}_{0.375}\text{MnO}_3$, após o tratamento de sinterização a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas. Os pontos representam o difratograma experimental, a linha contínua que segue-os é o resultado do ajuste, entanto que a curva inferior representa a diferença entre os difratogramas experimental e o modelado. No caso ideal essa curva deveria ser totalmente plana.

figura 4.10 apresentamos o resultado típico de um refinamento, correspondendo a amostra com $x = 0.4$.

Amostra	Parâmetros de rede (\AA)			Volume (\AA^3)	χ^2
	a	b	c		
x					
0.0	5.4434(6)	7.6731(7)	5.4356(6)	227.03(4)	1.40
0.2	5.4456(7)	7.6806(8)	5.4404(8)	227.55(5)	1.53
0.4	5.4607(5)	7.6899(8)	5.4451(5)	228.65(4)	1.58
0.6	5.4732(4)	7.6942(6)	5.4468(5)	229.38(3)	1.46
0.8	5.4872(4)	7.6939(6)	5.4495(5)	230.07(3)	1.40
1.0	5.4979(1)	7.6924(2)	5.4519(2)	230.57(2)	3.72

Tabela 4.3: Parâmetros de rede e volume da célula unitária obtidos após o refinamento Rietveld, cujos indicadores de ajuste, χ^2 , foram incluídos. Todas as amostras cristalizaram com a simetria do grupo $Pnma$.

Com isso damos por terminada a etapa de preparação de amostras, tendo obtido resultados satisfatórios do ponto de vista químico e estrutural. No próximo

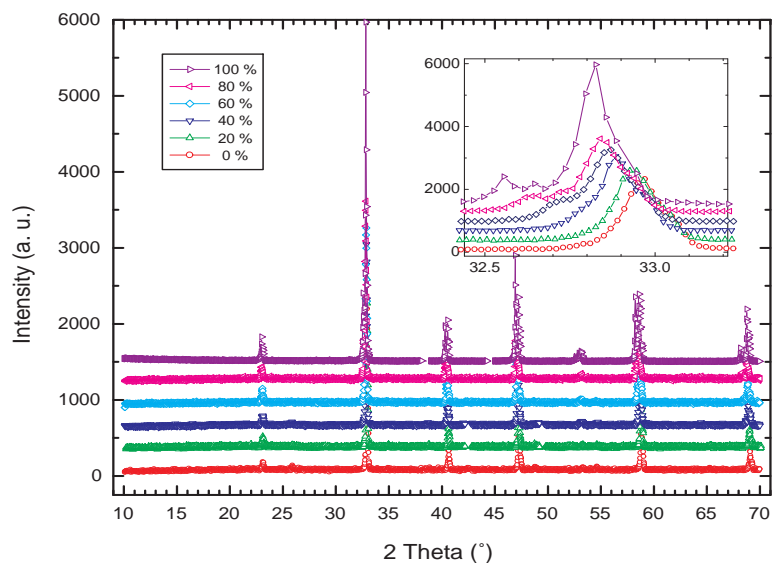


Figura 4.9: Evolução do padrão de difração com o incremento da concentração do dopante, apresentados em forma ascendente, indo de 0 % de Sr no difratograma inferior, para 100 % no superior. O inset mostra em detalhe a evolução do pico principal.

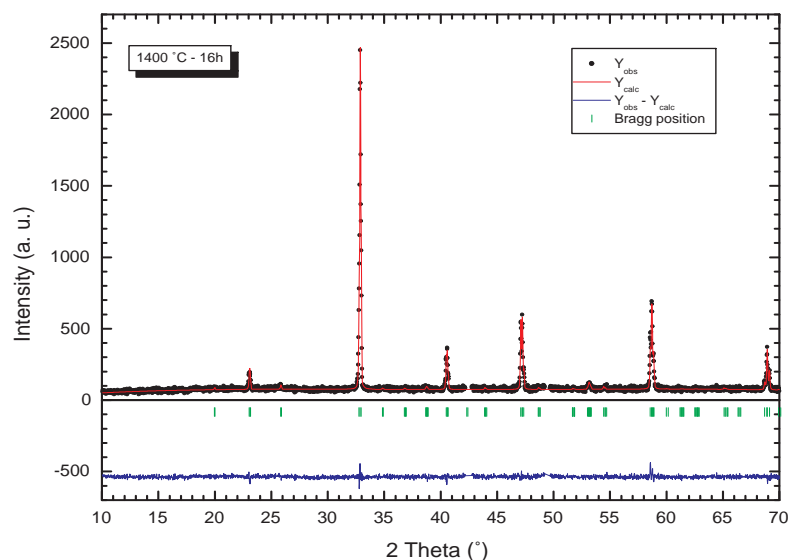


Figura 4.10: Resultado gráfico do refinamento Rietveld para o padrão de difração da amostra $x = 0.4$.

capítulo serão ampliados e discutidos os resultados estruturais mais relevantes, assim como as propriedades físicas das amostras, estudadas a partir de medidas

de magnetização como função da temperatura e do campo magnético. Também serão apresentadas medidas de calor específico.

Resultados e Discussão

5.1 Características estruturais

A análise das propriedades estruturais do sistema pode ser resumida com um gráfico contendo a evolução dos parâmetros de rede em função da concentração de Sr, que inclui também o volume da célula unitária como pode ser visto na figura 5.1. Pode-se ver um comportamento suave nos parâmetros b e c . Já no parâmetro a vemos um comportamento monotônico crescente a partir de $x = 0.2$, mas para $x < 0.2$ vemos uma mudança mais abrupta no comportamento. Mais adiante, na análise das propriedades magnéticas veremos as implicações desta mudança. É importante notar como a variação do parâmetro a é muito acentuada com respeito a c e b , sendo que este último apresenta uma pequena diminuição a partir de $x = 0.6$.

Uma análise adicional pode ser feita desde a perspectiva dos raios iônicos envolvidos no sistema e que são mostrados na tabela 5.1. Vemos que o maior dos íons é justamente o Sr que substitui gradativamente um de menor tamanho como o Ca, o que explica a variação positiva nos parâmetros de rede e no volume da célula unitária ao incrementarmos a concentração de Sr. Levando em conta que o Sr entra como parte do sítio A, somando-se a uma variedade de íons (La,Pr,Ca), é claro que a mudança que esta sendo introduzida de maneira controlada no sistema

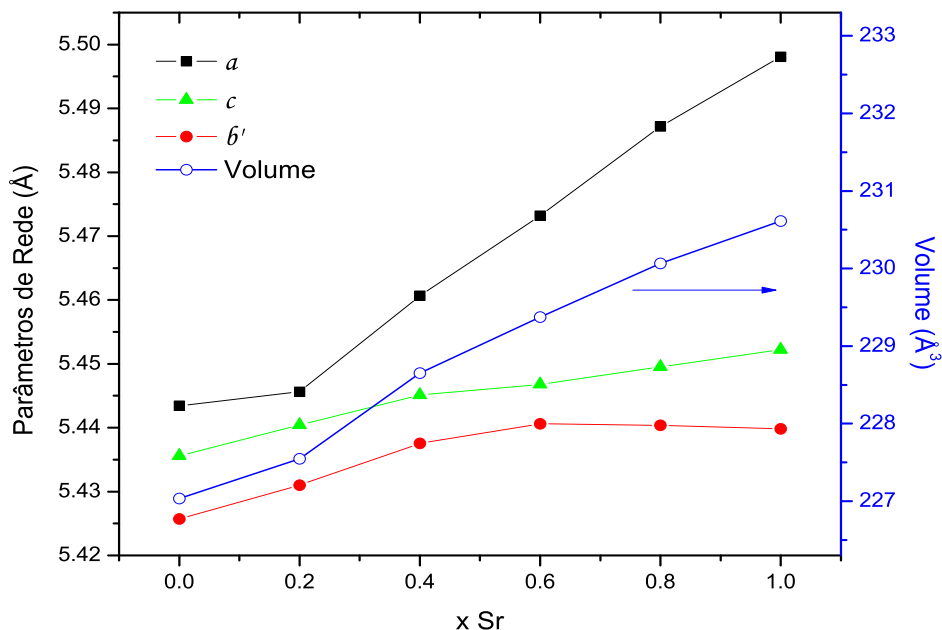


Figura 5.1: Parâmetros de rede e volume da célula unitária em função da concentração de Sr. $b' = b/\sqrt{2}$

é no raio iônico médio do sítio A, $\langle r_A \rangle$, enquanto a proporção de Mn^{3+} para Mn^{4+} , outra quantidade que governa fortemente as propriedades das manganitas, é mantida fixa pois as valências do Ca e do Sr são iguais. Temos assim que o sítio B tem dois tipos distintos de íons, Mn^{3+} e Mn^{4+} , mas o raio iônico médio do sítio, $\langle r_B \rangle$, permanece fixo.

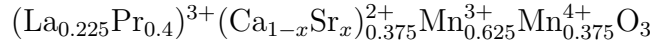
Íon	Raio Iônico (nm)	Íon	Raio Iônico (nm)
La^{3+}	0.136	Mn^{3+}	0.0645
Pr^{3+}	0.129	Mn^{4+}	0.053
Ca^{2+}	0.134	O^{2-}	0.14
Sr^{2+}	0.144		

Tabela 5.1: Raios iônicos dos íons envolvidos no sistema.

A partir dos raios iônicos também é possível calcular o fator de tolerância Γ , de acordo com a equação 2.3 o que nos permite determinar quão afastadas da estrutura de perovskita cúbica ideal estão as nossas amostras.

Para calcular $\langle r_A \rangle$, $\langle r_B \rangle$ e Γ devemos levar em conta as proporções dos

diferentes íons que participam do composto, segundo a fórmula:



Segundo esses dados, o raio iônico médio do sítio B é:

$$\langle r_B \rangle = 0.375(0.053nm) + 0.625(0.0645nm) \quad (5.1)$$

$$= 0.0602nm \quad (5.2)$$

Uma conta semelhante nos dá os valores do $\langle r_A \rangle$. Na tabela 5.2 aparecem os raios iônicos médios do sítio A, junto com os valores do fator de tolerância Γ para os distintos valores de x . Os valores do fator de tolerância foram calculados segundo a fórmula 2.3 e com a ajuda do resultado 5.1.

xSr	$\langle r_A \rangle$ (nm)	Γ
0.0	0.1325	0.962
0.2	0.1332	0.965
0.4	0.1340	0.968
0.6	0.1347	0.970
0.8	0.1354	0.973
1.0	0.1362	0.976

Tabela 5.2: Raios iônicos médios do sítio A e fator de tolerância para as distintas concentrações de Sr.

Vemos que para todos os casos $\Gamma < 1$ indicando que a estrutura é ortorrômbica, tal como tinha sido mostrado a partir da análise por difração de raios X no capítulo anterior. O incremento na dopagem de Sr aproxima a estrutura a sua forma ideal cúbica, alinhando os octaedros de MnO_6 , favorecendo assim a interação de dupla troca e por conseguinte o acoplamento ferromagnético. Como será visto na seção a seguir, esse efeito repercute na mudança das propriedades magnéticas do sistema, principalmente na temperatura de transição T_c ao variarmos a concentração do Sr.

5.2 Medidas de magnetização

Medidas de magnetização DC em função do campo aplicado foram feitas em uma temperatura de 8K e com campo aplicado de até 90 KOe. Na figura 5.2 apresenta-se o gráfico correspondente; os dados acima de 42 kOe foram omitidos para maior clareza da figura, já que não proporcionam qualquer informação relevante. O primeiro a se notar no gráfico é a presença dominante do comportamento ferromagnético para todas as amostras, com $x = 0.2$ a $x = 1.0$, refletido na saturação que ocorre acima de 20 kOe. O ciclo de magnetização em função do campo não apresenta histerese, o que permite classificar essas amostras como ferromagnetos moles [44]. Já na amostra $x = 0.0$ observa-se um comportamento completamente diferente quando é incrementado o campo magnético sendo que a curva de magnetização evolui em duas etapas, apresentando uma mudança na concavidade. A amostra em estado virgem apresenta a co-existência de pequenas regiões ferromagnéticas (FM) imersos em uma matriz antiferromagnética com ordenamento de carga (CO-AFM)[35, 34]. Ao ser incrementado o campo magnético as mencionadas regiões FM alinham-se até atingir a saturação, dando origem ao patamar observado abaixo de 16 kOe. Quando o campo atinge um certo valor o ordenamento de carga é rompido e os momentos magnéticos associados ao mesmo, que até então encontravam-se acoplados antiferromagneticamente entre si, começam a inverter-se e passar a estar acoplados ferromagneticamente com o resto da rede. Isso explica o rápido crescimento da magnetização, permitindo ao sistema atingir o valor de saturação ferromagnética próprio da família inteira de amostras, acima de 20 kOe. O fenômeno de reversão dos momentos magnéticos é conhecido na literatura como transição metamagnética. Nota-se ainda que ao diminuir o campo magnético a curva para $x = 0.0$ segue o mesmo caminho que as curvas para o restante da série, mostrando assim a estabilidade da fase FM formada após o incremento do campo sobre a amostra no estado virgem. A magnetização de saturação, M_s , para um ferromagneto, cujos íons magnéticos tem momento angular orbital $L = 0$ e componente de spin m_s ao longo da direção do campo

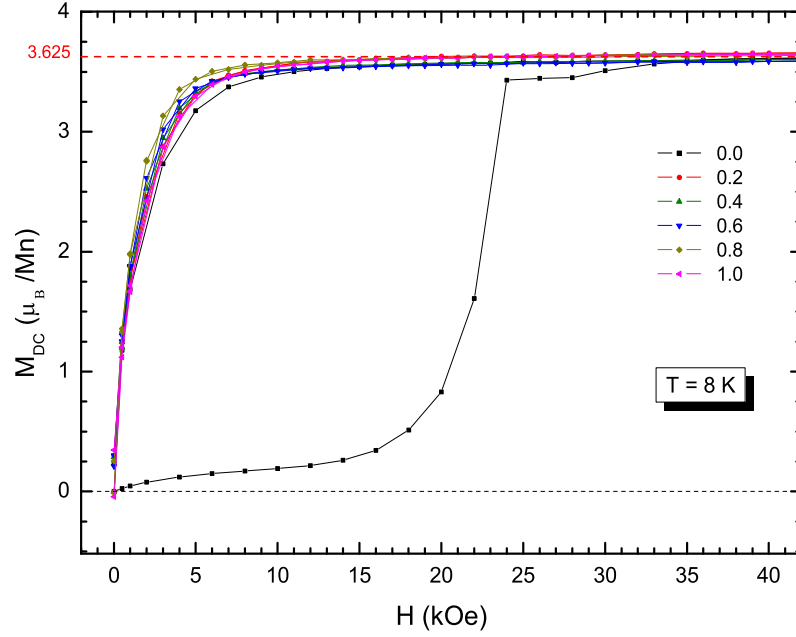


Figura 5.2: Magnetização em função do campo aplicado medidos em uma temperatura de 8 K.

aplicado, é dada pela expressão:

$$M_s = gm_s\mu_B \quad (5.3)$$

onde $g = 2$ é o fator de Landé e μ_B é o magneton de Bohr. As manganitas objeto deste estudo contém proporções fixas dos íons magnéticos Mn^{3+} e Mn^{4+} . Segundo a fórmula molecular devemos ter $5/8$ de Mn^{3+} com $m_s = 4/2 = 2$ e $3/8$ de Mn^{4+} com $m_s = 3/2$. Assim, a magnetização de saturação esperada é de:

$$M_s = 2\left(\frac{5}{8} \cdot 2 + \frac{3}{8} \cdot \frac{3}{2}\right)\mu_B = 3.625\mu_B \quad (5.4)$$

Fazendo uma extrapolação da curva de magnetização em função do inverso do campo (M vs $1/H$; figura não mostrada) para $1/H \rightarrow 0$, i.e. a magnetização para um campo tendendo a infinito, estimou-se um valor de saturação de $3.7\mu_B$. A diferença relativa entre o valor extrapolado e o calculado é menor que 3%, o que pode ser considerado dentro do erro das medições. Esses resultados confirmam a presença das mencionadas proporções dos íons Mn nas suas respectivas valências, junto com o caráter ferromagnético do sistema.

Medições de magnetização em função da temperatura foram feitas para campos de 0.1 kOe, 1 kOe e 10 kOe, nos modos FCC e ZFC. Na figura 5.3 apresenta-se um gráfico com os resultados das medidas com campo mais baixo. Em primeiro lugar observa-se uma separação das curvas FCC e ZFC logo abaixo da temperatura de transição ferromagnética. Esse resultado é causado pelo congelamento dos estados

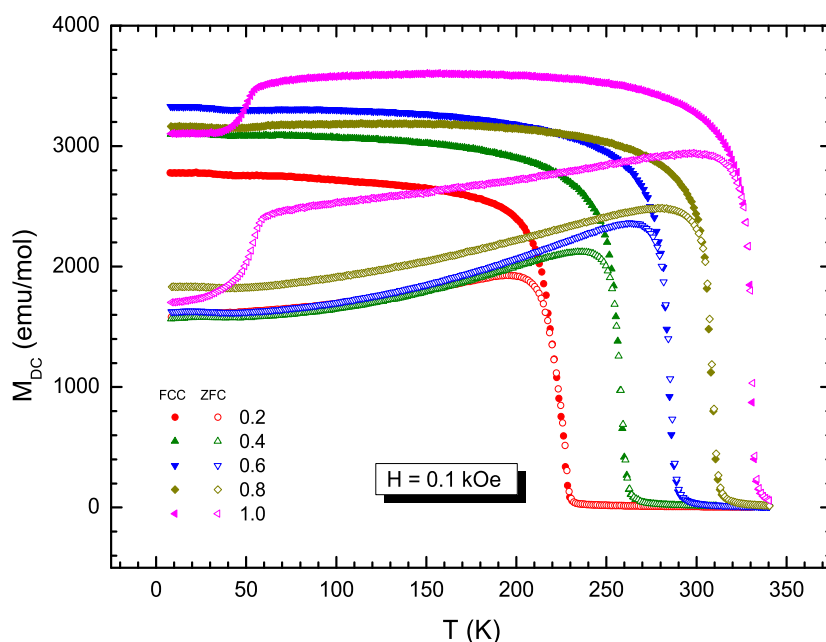


Figura 5.3: Evolução da magnetização DC em função da temperatura, medidos com um campo de 100 Oe. Os símbolos sólidos representam as curvas FCC e os vazios correspondem ao modo ZFC.

desordenados típicos das altas temperaturas, toda vez que a amostra é esfriada em ausência de campo magnético (curva ZFC), somado à presença de barreiras de potencial geradas pela anisotropia magnética do material.

Quando o campo é ligado em baixa temperatura, ele aporta uma quantidade de energia ao sistema que pode resultar insuficiente para superar a totalidade das barreiras geradas pela anisotropia magnética. Desse modo, os momentos magnéticos encontram uma determinada resistência ao alinhamento com o campo, impedindo o material de ficar completamente ordenado, o que representa valores baixos na magnetização a baixas temperaturas. Já quando o material é esquentado na pre-

sença do campo, a energia térmica ativa o ordenamento e a magnetização começa a crescer até atingir um valor máximo, logo antes da temperatura de transição do estado ferromagnético ao paramagnético.

Se por outro lado ligarmos um campo em alta temperatura, logo acima da transição ferro-paramagnética, e depois esfriamos na presença do mesmo (curva FCC), os momentos magnéticos tem a possibilidade de irem-se alinhando com o campo gradativamente, aumentando monotonicamente o valor da magnetização até atingir um valor máximo na menor temperatura medida. Sendo assim, os estados mais ordenados conseguidos durante o processo ficam congelados a baixa temperatura, proporcionando um maior valor na magnetização do que no caso ZFC. Isso explica a separação das curvas perto da temperatura de transição.

Esse tipo de comportamento aliás esta presente em uma vasta variedade de materiais, incluindo aqueles com efeitos de desordem como no caso dos vidros de spin. No entanto, nestes últimos esse efeito de *irreversibilidade* mantém-se mesmo para campos altos, ao mesmo tempo que a magnetização não chega à saturação quando o campo é incrementado. Por outro lado, é sabido que os efeitos de desordem são de natureza dinâmica[45], fato pelo qual é possível ver variações na temperatura de transição quando variarmos a frequência em medidas de susceptibilidade AC.

Para confirmar a presença ou não de efeitos dinâmicos, foi feita uma medida de susceptibilidade AC na amostra com $x = 0.4$, cujo resultado é apresentado na figura 5.4. O pico que ocorre por volta de 194 K não mostra qualquer dependência com a frequência, provando assim a ausência de efeitos dinâmicos na amostra. Se considerarmos a homogeneidade no comportamento vista nas medidas de magnetização em função da temperatura e do campo, é esperado que esse comportamento repita-se no restante da série.

Nas figura 5.5 e 5.6 apresentam-se os resultados das medições da magnetização em função da temperatura na presença de um campo de 1 e 10 kOe respectivamente. Pode-se ver claramente que para concentrações entre $x = 0.2$ e $x = 1.0$ o sistema exhibe uma transição ferromagnética, com um claro incremento na temperatura de

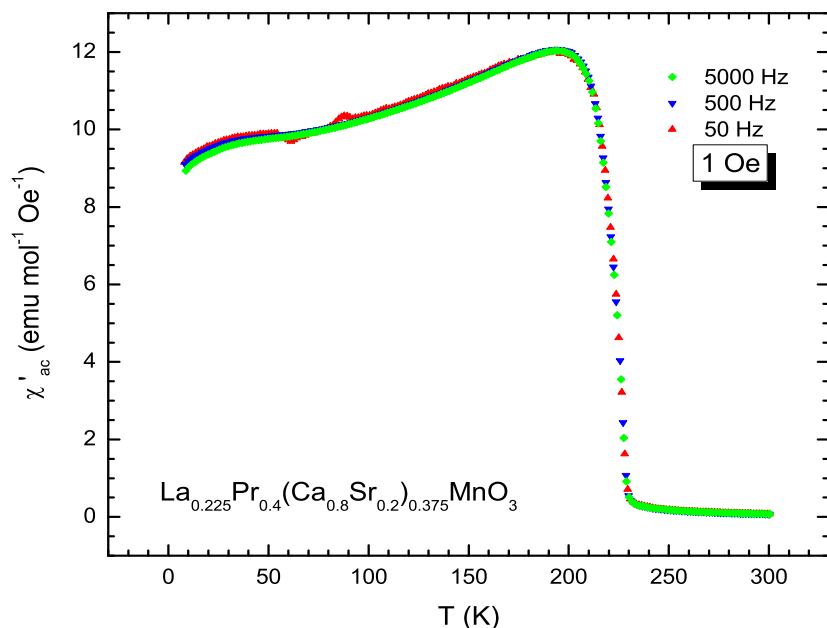


Figura 5.4: Componente real da susceptibilidade AC em função da temperatura, medido com três frequências diferentes.

transição T_c . Note-se que para o campo de 1 kOe, que é relativamente baixo, a irreversibilidade nas curvas FCC e ZFC quase desaparece e em 10 kOe esse efeito não é mais visível. Isso somado ao fato de haver saturação na curva M vs H e a independência da susceptibilidade AC com a frequência, permite concluir a ausência de efeitos de desordem no sistema.

Baseado nos dados anteriores foi estudado o comportamento da temperatura de transição T_c , quando a concentração de Sr foi variada. Na figura 5.7 apresenta-se o gráfico correspondente, cujas temperaturas críticas correspondem aos pontos de inflexão das curvas no gráfico 5.6 obtidos a partir da posição do pico na primeira derivada. Ali é possível observar como T_c varia de forma monotônica, aumentando quando a proporção do Sr é incrementada.

Esse resultado era o previsto a partir das análises estruturais, pois o aumento na concentração de Sr aproxima a estrutura de tipo perovskita de sua forma cúbica ideal. Esse efeito foi observado no aumento do fator de tolerância, sendo cada

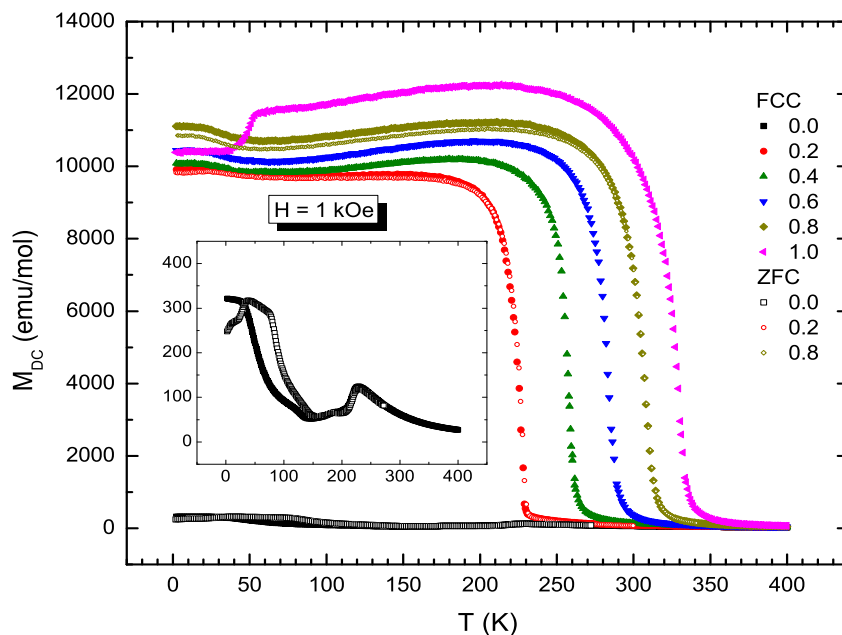


Figura 5.5: Curvas de magnetização DC em função da temperatura para um campo aplicado de 1 kOe. O inset mostra um detalhe das curvas FCC e ZFC para a amostra com $x = 0.0$.

vez mais próximo de 1, fazendo com que o ângulo das ligações Mn–O–Mn se afaste de 180° , afetando assim o acoplamento ferromagnético. No entanto, este fenômeno deve ser bem entendido. À primeira vista parece que a diminuição do mencionado ângulo, que implica uma maior proximidade entre os íons de manganês, facilitaria a interação ferromagnética com um subsequente aumento na temperatura de transição. Porém deve-se lembrar que esses íons magnéticos só interagem através do oxigênio. Dado que a interação direta ocorre entre os orbitais d do manganês e os orbitais p do oxigênio, a diminuição do ângulo faz com que os últimos fiquem impossibilitados de apontar simultaneamente na direção dos orbitais de cada Mn na sua proximidade. Assim, ao diminuir o conteúdo de Sr no sistema, a interação de dupla troca vê-se afetada, causando uma perda do acoplamento ferromagnético com uma queda na temperatura de transição.

O comportamento do sistema na fase foi estudado estendendo as medidas de magnetização em função da temperatura até mais altas temperaturas, realizando

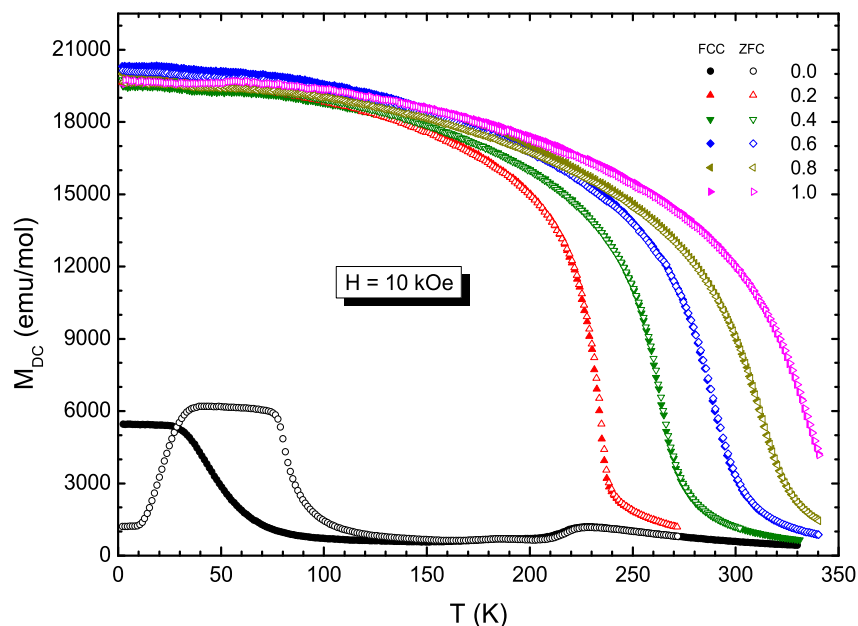


Figura 5.6: Evolução da magnetização DC em função da temperatura na presença de um campo de 10 kOe.

as novas medições com um campo de 1 kOe, na faixa de 200 a 400 K, em um magnetômetro de SQUID. Para obter a susceptibilidade magnética χ_{DC} , dividiu-se o valor da magnetização DC pelo campo magnético. Em seguida foi graficado o inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura, obtendo o resultado apresentado na figura 5.8.

O primeiro ponto a ser analisado é o afastamento do comportamento linear a medida que nos aproximamos da temperatura de transição. Esse afastamento vai diminuindo de maneira gradual ao aumentar a concentração de Sr, confirmando o aumento do caráter ferromagnético do material. As curvas de $1/\chi_{DC}$ se afastam do comportamento linear, indo para valores maiores de $1/\chi_{DC}$, o que implica uma diminuição na susceptibilidade com respeito da susceptibilidade paramagnética. Esse efeito é característico dos sistemas com interações AFM, o que permite inferir que o sistema tem um caráter AFM forte em $x = 0.0$ e no extremo oposto, quando $x = 1.0$, as interações FM dominam. É importante salientar que para $x = 0.0$ o pico perto de 250 K não corresponde a uma transição ferromagnética, e sim ao

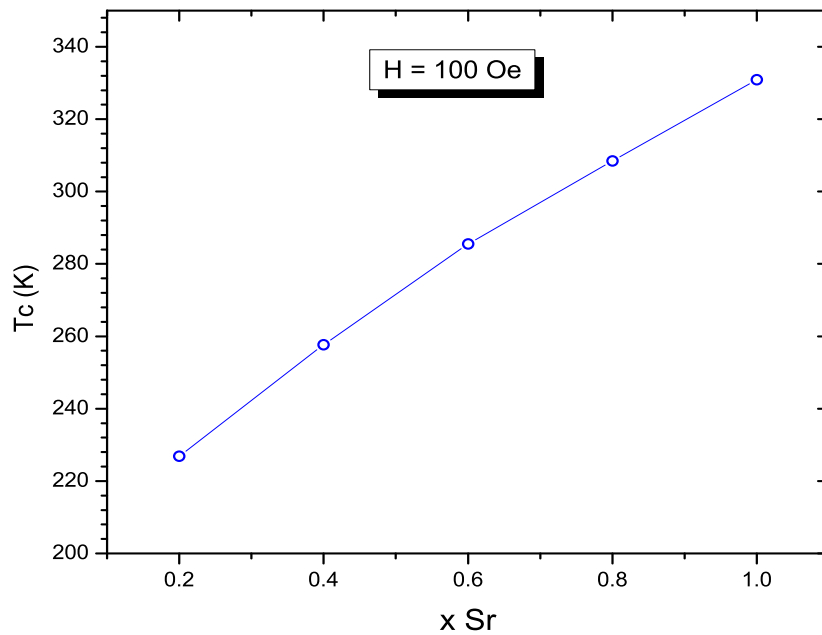


Figura 5.7: Evolução da temperatura de Curie em função da concentração de Sr, obtidas a partir do pico na primeira derivada das curvas M vs T com um campo de 100 Oe.

ordenamento de carga (CO).

A lei de Curie-Weiss mostra que a susceptibilidade magnética em uma substância paramagnética é inversamente proporcional à temperatura. Ela é expressada mediante a equação:

$$\chi = \frac{C}{(T - \theta)} \quad (5.5)$$

Que pode ser re-escrita na forma:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{C}(T - \theta) \quad (5.6)$$

sendo C a constante de Curie, associada ao momento magnético efetivo, segundo a relação:

$$\mu_{eff} = 2.827\sqrt{C}\mu_B \quad (5.7)$$

θ é a constante de Weiss, cujo valor nos permite classificar o tipo de ordenamento magnético do material:

- Se $\theta > 0$ as interações ferromagnéticas são dominantes.

- Se $\theta = 0$ temos um material com efeitos de frustração, do tipo vidro de spin.
- Se $\theta < 0$ sabemos que o material tem fortes interações antiferromagnéticas.

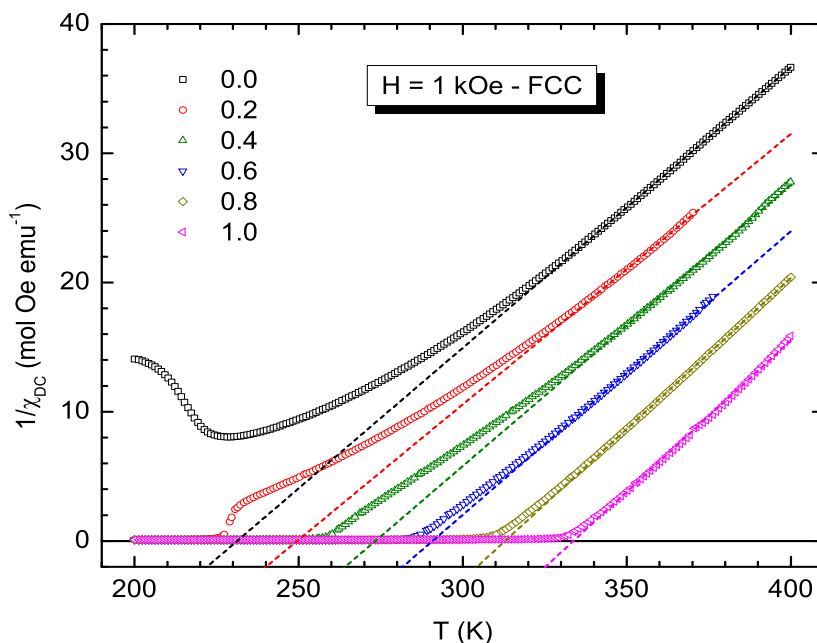


Figura 5.8: Inverso da susceptibilidade magnética DC em função da temperatura. Os símbolos correspondem aos dados experimentais, entanto que as linhas pontilhadas representam os ajustes lineares na região paramagnética.

Ajustes lineares do tipo:

$$\frac{1}{\chi} = a + bT \quad (5.8)$$

foram feitos acima da temperatura de transição, conforme pode ser visto na figura 5.8

Comparando as equações (5.8) e (5.6), vemos que a pendente b é justamente o inverso da constante de Curie, e o ponto de intersecção da reta como o eixo vertical (a) está associado à constante de Curie-Weiss. Resumindo temos:

$$C = 1/b \quad (5.9)$$

$$\theta = -aC \quad (5.10)$$

Os resultados dos ajustes aparecem resumidos na tabela 5.3. Vemos que em todos os casos $\theta > 0$ o que reflete a natureza essencialmente ferromagnética das

amostras, com exceção da amostra com $x = 0.0$, pois ela apresenta outro tipo de propriedades, como já tinha sido visto nos resultados anteriores.

x	a (mol Oe/emu)	b (mol Oe/emu K)	C (emu K/mol Oe)	μ_{eff} (μ_B)	θ (K)
0.0	-49.9(4)	0.2164(9)	4.62(2)	6.08(1)	230.5(7)
0.2	-52.9(6)	0.213(4)	4.70(8)	6.13(5)	248(1)
0.4	-64(4)	0.23(1)	4.4(2)	5.9(2)	279(5)
0.6	-69(5)	0.23(1)	4.3(3)	5.8(2)	294(3)
0.8	-74(5)	0.24(1)	4.2(3)	5.8(2)	314(3)
1.0	-84(6)	0.25(1)	4.03(2)	5.7(2)	337(3)

Tabela 5.3: Resultados das análises de Curie–Weiss.

O momento magnético efetivo está relacionado com o momento angular total $J = L + S$, na forma:

$$\mu_{eff} = g_J \sqrt{J(J+1)} \quad (5.11)$$

onde g_J é a constante de Landé. No caso dos íons de Mn o momento angular orbital é nulo ($L = 0$), por tanto $J = S$ e $g \equiv g_s = 2$.

Além dos íons magnéticos Mn^{3+} e Mn^{4+} , devemos levar em conta a contribuição do Pr^{3+} , que é paramagnético acima de 1K.

Íon	L	S	J	g	$g\sqrt{J(J+1)}$
Pr^{3+}	1	5	4	4/5	3.58
Mn^{3+}	2	2	0	2	4.91
Mn^{4+}	3	3/2	3/2	2	3.87

Tabela 5.4: Propriedades iônicas dos elementos magnéticos presentes no sistema $La_{0.225}Pr_{0.4}(Ca_{1-x}Sr_x)_{0.375}MnO_3$.

Na tabela 5.4 aparecem os valores dos momentos angulares, momentos efetivos e constantes de Landé, para o caso dos íons magnéticos Mn^{3+} , Mn^{4+} e Pr^{3+} [46]. Fazendo a média ponderada obtém-se um valor para o momento efetivo total de $\mu_{eff} = 5.952\mu_B$.

Embora esse resultado corresponde à soma dos momentos magnéticos dos íons

não interagentes, é possível ver como os resultados experimentais se aproximam muito a esse valor, com uma desviação menor ao 1 %.

Até agora tem-se falado pouco acerca da amostra sem Sr ($x = 0.0$), devido em parte ao fato de ser um composto já bem estudado e caracterizado na literatura [32, 33, 34, 35] e também ao comportamento claramente distinto que ela apresenta. Por exemplo, nas figuras 5.5 e 5.6 vemos que a resposta magnética é muito mais fraca do que o restante da série e o comportamento da magnetização em função da temperatura reflete características diferentes do material com respeito das demais amostras. Além disso é possível ver grandes diferenças no comportamento das curvas FCC e ZFC, mesmo para um campo aplicado de 10 kOe. O comportamento da curva M vs H permite ver que a amostra em estado virgem só apresenta uma pequena fração FM contribuindo à magnetização total. Análises de curvas semelhantes medidas em uma temperatura de 2K estimam um porção FM da ordem do 5% [34]. A amostra só chega a ser totalmente FM depois de ser submetida a campos intensos, acima dos 20 kOe, o que causa a transição metamagnética, passando a comportar-se de forma similar ao restante da série de amostras.

Voltando para a figura 5.6, vemos que ao variar a temperatura da amostra passamos por varias transições de fase, caracterizadas pela presença de anomalias na curva M vs T . Na temperatura $T_{CO} = 220$ K acontece uma transição da fase paramagnética para uma fase com ordenamento de carga [35] e perto de 180 K aparece uma pequena anomalia correspondente ao estabelecimento de um ordenamento antiferromagnético [34]. Para temperaturas menores de 150 K vemos uma separação das curvas FCC e ZFC. Na curva FCC vemos que na temperatura $T_c \approx 45$ K estabelece-se um ordenamento de carga, porém a magnetização atinge valores muito menores do que no restante da série confirmando a coexistência das fases FM e AFM/CO. No caso da curva ZFC observam-se baixos valores da magnetização na menor temperatura medida indicando um bloqueio dos momentos magnéticos. A medida que a temperatura é incrementada esses momentos descongelam-se e alinham-se para estabelecer um ordenamento ferromagnético,

mas com valores menores dos alcançados na curva FCC. Todos esses efeitos são produto da separação de fases. Vimos que ao dopar com Sr o sistema conseguimos passar para um sistema com predominância da fase ferromagnética, mas a mudança ocorreu tão rapidamente que com só 20% de Sr a separação de fases deixou de ser um comportamento visível. Fica assim uma questão em aberto na faixa de concentrações compreendida entre $x = 0$ e $x = 0.2$, trabalho a ser realizado posteriormente, onde estudaremos melhor a evolução do sistema com separação de fases para o sistema ferromagnético homogêneo.

5.3 Calor específico

Medidas de calor específico a pressão constante foram feitas na faixa de temperaturas entre 2 e 390 K, tanto na ausência de campo magnético, quanto na presença de um campo de 50 kOe no modo ZFC. Os resultados das medidas sem campo são apresentados na figura 5.9.

Em primeiro lugar destaca-se o comportamento diferenciado da curva de calor específico para $x = 0.0$. Como já tinha-se visto essa amostra tem um comportamento totalmente diferente do restante da série e era por tanto esperado um comportamento diferenciado no calor específico. Pode-se ver a presença de dois picos, um deles relacionado com o ordenamento de carga em 211 K e o outro em 183 K relacionado com a transição antiferromagnética [34]. Para as amostras com $0.2 < x < 1.0$ observa-se como em cada temperatura de transição ferromagnética T_c , obtida a partir de medidas de magnetização, aparece um pico bem definido nas curvas de calor específico. Essas anomalias confirmam o carácter termodinâmico das transições magnéticas.

Na figura 5.10 vemos as mudanças sofridas no sistema quando um campo de 50 kOe é ligado. A primeira diferença é na forma dos picos correspondentes as transições de fase. Contrário ao visto nas medidas sem campo, no caso da amostra com $x = 0.0$ vemos um único pico perto de 218 K. Para o restante da série vemos um alargamento dos picos, que aliás vê-se acentuado à medida que a concentração

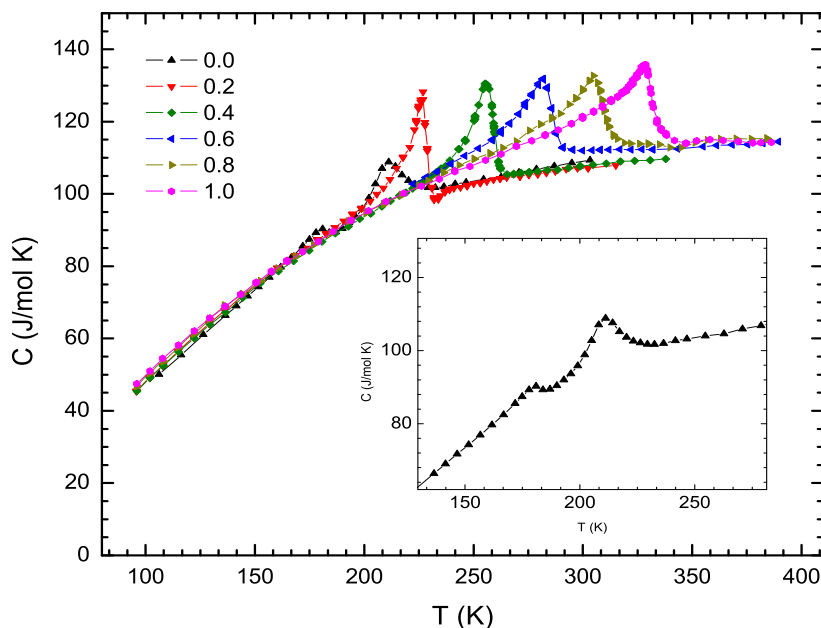


Figura 5.9: Curvas de calor específico sem campo e a pressão constante em função da temperatura, para o sistema $\text{La}_{0.225}\text{Pr}_{0.4}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.375}\text{MnO}_3$. O inset mostra em detalhe as duas transições presentes na concentração $x = 0.0$.

de Sr é incrementada.

Tal como visto nas medidas de magnetização a temperatura de transição, correspondendo ao máximo da curva de calor específico, aumenta com a concentração de Sr. Além disso foi observado mais uma vez que para cada amostra há um aumento de T_c causado pela presença do campo magnético, tal como pode apreciar-se no inset da figura 5.10.

Para calcular a entropia magnética foi analisado o comportamento do calor específico dividido pela temperatura em função da temperatura (C/T vs T), Na figura 5.11 é mostrado esse tipo de gráfico, onde os pontos correspondem aos valores medidos e a linha sólida foi obtida com um ajuste polinomial de grau 4 na linha de base do calor específico, na faixa de temperatura compreendida entre 70 e 390 K.

A idéia com isso é subtrair as contribuições ao calor específico devidas às vibrações

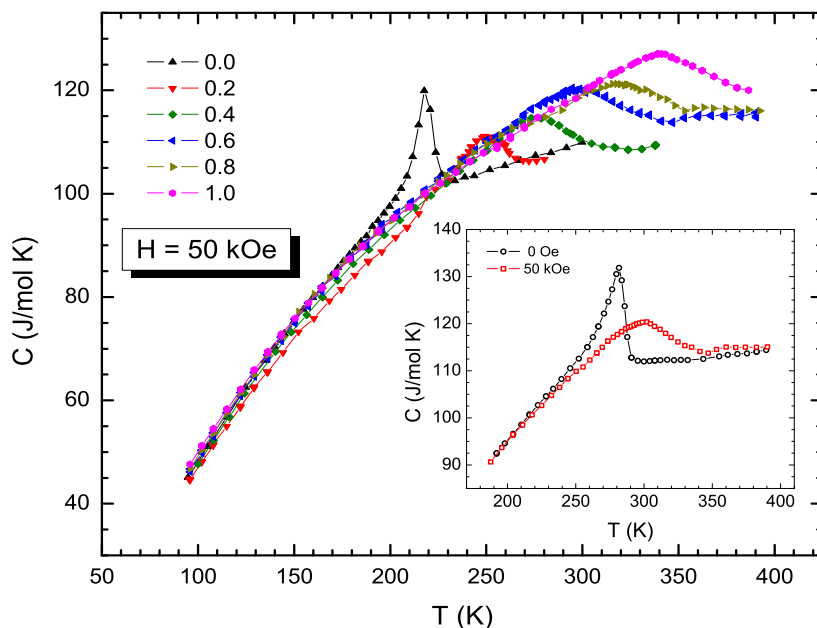


Figura 5.10: Curvas de calor específico a pressão constante em função da temperatura para um campo de 50 kOe, para o sistema $\text{La}_{0.225}\text{Pr}_{0.4}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.375}\text{MnO}_3$. No inset aparece uma comparação entre os picos medidos com e sem campo na amostra $x = 0.6$.

da rede, deixando unicamente a contribuição do ordenamento magnético. Feita a subtração obtiveram-se resultados como o apresentado na figura 5.12, que logo depois foi integrado para obter a área encerrada. Daí obteve-se a variação da entropia devida à transição magnética segundo a fórmula:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C}{T} dT \quad (5.12)$$

Sendo T_1 e T_2 as temperaturas onde começa e termina a transição respectivamente. O mesmo procedimento foi feito para as medidas feitas com campo de 50 kOe, como o intuito de quantificar a variação da entropia causada pela presença do campo magnético e daí estimar o efeito magneto-calórico (EMC). Os valores obtidos para as entropias são apresentados na tabela 5.5.

Os valores obtidos para a variação da entropia do sistema se aproximam do valor reportado para uma amostra FM de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, que é de $2.807 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ [47]. Deve-se esclarecer que o valor da variação da entropia com campo é apenas uma estimativa, pois o alargamento do pico dificulta os ajustes poli-

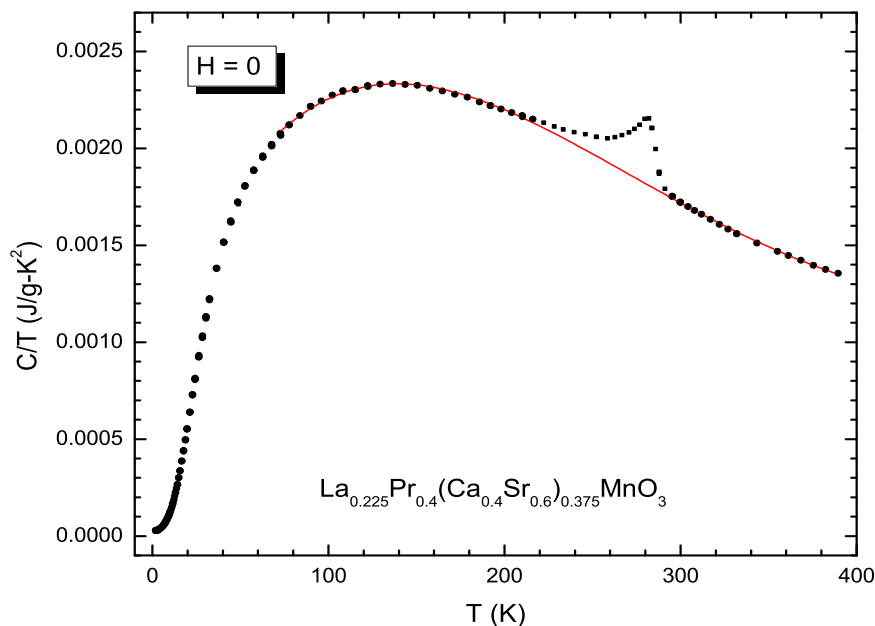


Figura 5.11: Curva de calor específico sobre a temperatura em função da temperatura para a amostra $\text{La}_{0.225}\text{Pr}_{0.4}(\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6})_{0.375}\text{MnO}_3$. A linha sólida mostra o resultado do ajuste da linha de base (contribuições da rede).

x Sr	ΔS_0 (J/mol ·K)	ΔS_H (J/mol ·K)	ΔS (J/mol ·K)
0.0	1.44	1.44	0.00
0.2	1.81	1.16	-0.65
0.4	1.98	1.15	-0.83
0.6	2.68	1.44	-1.24
0.8	1.83	0.75	-1.08
1.0	1.91	0.39	-1.52

Tabela 5.5: Valores obtidos para as variações das entropias devidas às transições ferromagnéticas. ΔS_0 corresponde à variação da entropia sem campo, enquanto ΔS_H corresponde à entropia obtida na presença do campo de 50 kOe. $\Delta S = S_H - S_0$.

nomiais e portanto o resultado perde confiabilidade. No entanto pode dizer-se que a entropia magnética obtida a partir de medidos com campo efetivamente diminui com respeito à resultante das medidas sem campo, tal como espera-se em sistemas FM [48], onde a presença do campo magnético favorece o ordenamento FM, aumentando a ordem dentro do material e concomitantemente diminuindo o valor da entropia magnética.

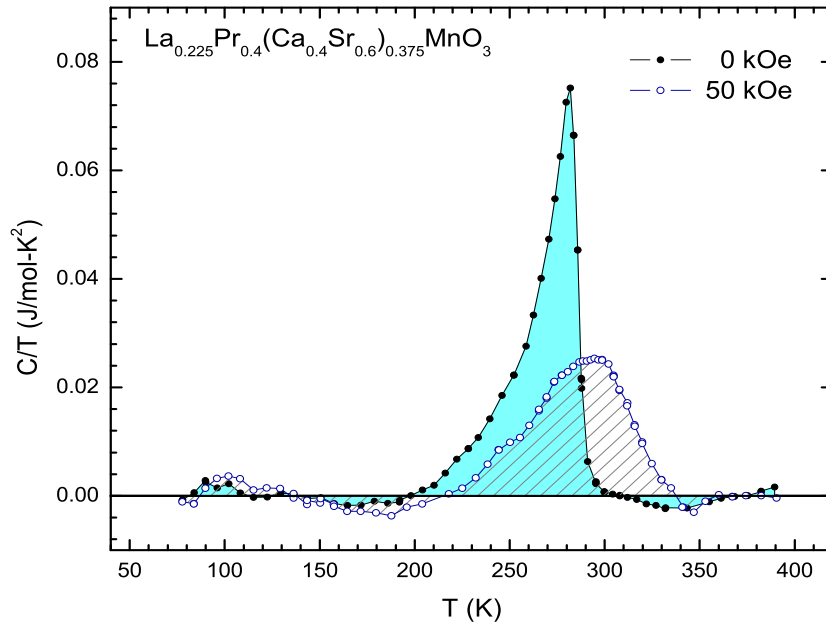


Figura 5.12: Contribuição magnética ao calor específico, com e sem campo aplicado, na amostra $\text{La}_{0.225}\text{Pr}_{0.4}(\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6})_{0.375}\text{MnO}_3$. As áreas encerradas representam as respectivas entropias magnéticas

Encontrou-se ainda que o EMC é maior ao incrementar o teor de Sr, devido principalmente ao aumento na resposta ferromagnética do sistema. Posteriormente faremos um estudo mais detalhado do EMC nessa série de amostras, medindo diretamente o valor da variação de tipo ΔT adiabático [49]. Pretendemos também fazer uma análise das medidas de calor específico a baixas temperaturas, a fim de estudar a natureza das excitações no sistema.

Capítulo 6

Conclusões

Nesta tese fabricamos e caracterizamos uma série de amostras de manganitas, com composição $\text{La}_{0.225}\text{Pr}_{0.4}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.375}\text{MnO}_3$, com o objetivo de estudar a evolução do caráter ferromagnético ao adicionar Sr no sistema.

Os resultados da caracterização estrutural feitos por difração de raios X e o ajuste dos difratogramas pelo método Rietveld mostraram que as amostras cristalizaram em fases únicas. O sistema inteiro pertence ao grupo cristalográfico *Pnma* com simetria ortorrômbica, o que resultou consistente com as previsões feitas a partir do fator de tolerância. Apesar de não sabermos a priori os parâmetros relevantes da produção das amostras, como temperaturas e tempos dos diferentes tratamentos térmicos, os resultados mostraram que a estratégia seguida foi muito satisfatória.

A presença de saturação nas curvas de magnetização DC em função do campo aplicado permitem concluir que a dopagem com Sr no sítio do Ca levou ao estabelecimento de uma fase ferromagnética robusta, com um rápido desaparecimento do estado com separação de fases, presente na amostra sem Sr. As medidas de magnetização DC em função da temperatura mostraram que o incremento do teor de Sr causa um aumento monotônico da temperatura de Curie, comprovando o favorecimento do estado ferromagnético. O aumento do campo magnético externo traz consigo um incremento na temperatura de transição, alargando a faixa de temperaturas em que ela acontece. As análises da susceptibilidade magnética em

altas temperaturas permitiram observar a coexistência da fase FM dominante com pequenas interações do estado AFM. Os resultados de medidas de susceptibilidade AC mostraram que as transições de fase independem da frequência de excitação, permitindo concluir a ausência de efeitos de desordem do tipo vidro de spin.

Concluiu-se ainda que as propriedades estruturais influenciam fortemente as propriedades magnéticas do sistema, as quais mudaram mesmo mantendo fixa a proporção $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. O incremento na concentração de Sr elevou o fator de tolerância do sistema, aproximando-o ao valor ideal $\Gamma = 1$.

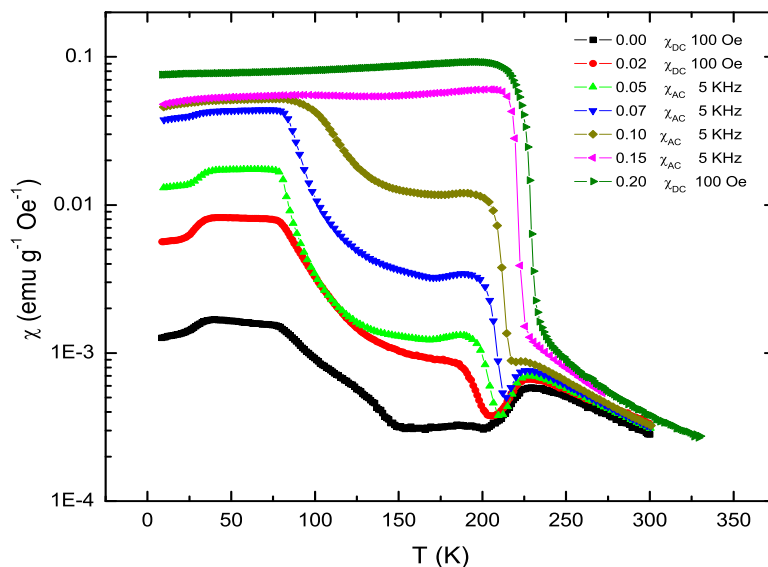


Figura 6.1: Curvas de magnetização DC e susceptibilidade AC em função da temperatura, no sistema $\text{La}_{0.225}\text{Pr}_{0.4}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.375}\text{MnO}_3$, para varias concentrações na faixa $0.00 < x < 0.20$.

A presença de anomalias nas curvas de calor específico em função da temperatura em ausência de campo comprovaram o caráter termodinâmico das transições de fase, mostrando um aumento na temperatura de transição. A aplicação de campo magnético causa um alargamento das transições de fase, ocasionando variações negativas na entropia magnética como é característico em sistemas FM. Uma estimativa do efeito magnetocalórico permitiu concluir que é de baixa magnitude.

Graças ao trabalho realizado nesta tese pôde estabelecer-se uma faixa de concentrações de grande interesse, entre $x = 0.0$ e $x = 0.2$, na qual será possível estudar a desapareição gradual do estado com separação de fases tornando o sistema majoritariamente FM.

De fato, trabalhos visando estudar esta faixa de mais baixas concentrações estão adiantados, e uma série de amostras novas já foi produzida. Medidas preliminares de magnetização DC em alguns casos e susceptibilidade AC em outros foram realizadas obtendo os resultados mostrados no gráfico da figura 6.1. Observa-se que o crescimento da fase FM acontece de forma gradual e a separação de fases é visível ao longo da série de amostras. Em um trabalho posterior pretendemos determinar os tipos de interações que ocorrem no material, e como o sistema evolui de um estado com separação de fases para um ordenamento ferromagnético.

Reativos utilizados na síntese

- La: 1.05326.0100 MERCK
Lanthanum nitrate hexahydrate
 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $m_r = 433.01$ g/mol
- Pr: Stock # 12909, Lot # F05G13, Alfa AESAR, CAS# 10361-80-5
Praseodymium nitrate 99 % (REO)
 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $m_r = 435.01$ g/mol
- Ca: Calcium Nitrate Tetrahydrate
 $\text{CaN}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $m_r = 236.15$ g/mol
- Sr: 1.07872.0250 MERCK
Strontium Nitrate
 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $m_r = 211.63$ g/mol
- Mn: 1.05940.0500 MERCK
Manganese (II) nitrate tetrahydrate
 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $m_r = 251.01$ g/mol
- Ácido cítrico: J.T. Baker 0110-19
Acido cítrico monohidrato, granular
 $\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{OOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- Ácido nítrico 65 % Dorwil.
- Etilen-glicol Anedra
 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$

Referências Bibliográficas

- [1] G.H. Jonker e J.H. Van Santen, *Physica* **16**, 377 (1950).
- [2] G.H. Jonker, *Physica* **22**, 707 (1956).
- [3] J.H. Van Santen e G.H. Jonker, *Physica* **16**, 599 (1950).
- [4] J. Volger, *Physica* **20**, 49 (1954).
- [5] E.O. Wollan, W.C. Koehler, *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955).
- [6] Z.Jiráček, S. Vratislav, J. Zajíček, *Phys. Stat. Sol. (a)* **52**, K39 (1979).
- [7] E. Pollert, S. Krupicka, E. Kuzmicova, *J. Phys. Chem. Solids* **43**, 1137 (1982).
- [8] C.W. Searle e S.T. Wang, *Can. J. Phys.* **48**, 2023 (1970).
- [9] G. Matsumoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **29**, 606 (1970).
- [10] B. Raveau, A. Maignan, C. Martin e M. Hervieu, *The important role of crystal chemistry upon CMR properties in manganites.*, Edição de C.N. Rao e B. Raveau. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. (1998).
- [11] M. Fäth, S. Freisem, A.A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aarts, J. A. Mydosh, *Science* **285**, 1540 (1999).
- [12] R. M. Kusters, J. Singleton, D. A. Keen, R. McGreevy, e W. Hayes, *Physica (Amsterdam)* **155B**, 362 (1989).
- [13] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzappel, L. Schultz, e K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993).
- [14] K. Chahara, T. Ohno, M. Kasai, e Y. Kozono, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1990 (1993).
- [15] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, e F. Petroff, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).
- [16] H.L. Ju, C. Kwon, Qi Li, R.L. Greene, e T. Venkatesana, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2108 (1994).
- [17] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R.A. Fastnacht, R. Ramesh, e L.H. Chen, *Science* **264**, 413 (1994).
- [18] G.C. Xiong, Q. Li, H.L. Ju, S.M. Bhagat, S.E. Lofland, R.L. Greene, e T. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3031 (1995).
- [19] Y. Tokura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, Y. Moritomo, e M. Kasai, *J. Appl. Phys.* **79**, 5288 (1996).

-
- [20] C. Zener, Phys Rev. **81**, 440 (1951).
- [21] C. Zener, Phys Rev. **82**, 403 (1951).
- [22] P.W. Anderson e H. Hasegawa, Phys. Rev. **100**, 675 (1955).
- [23] P.-G. de Gennse, Phys. Rev. **118**, 141 (1960).
- [24] E. Dagotto, *Nanoscale phase separation and colossal magnetoresistance*. Springer (2003).
- [25] J.B. Goodenough, Phys. Rev. **100**, 564 (1955).
- [26] S-W. Cheong, H.Y. Hwang, B. Batlogg e L.W. Rupp Jr., Solid State Commun. **98**, 163 (1996).
- [27] P. Schiffer, A.P. Ramirez, W. Bao e S-W. Cheong, Phys. Rev. Lett. **75**, 3336 (1995).
- [28] Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, and Y. Moritomo, Phys. Rev. B **53**, 1689 (1996).
- [29] Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara e Y. Tokura, *Metal-insulator phenomena relevant to charge/orbital-ordering in perovskite-type manganese oxides.*, em *Physics of Manganites*. Editado por T.A. Kaplan e S.D. Mahanti, Kluwer Academic/Plenum Publishers (1999).
- [30] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura, Phys. Rev. **51**, 14103 (1995).
- [31] H. Fujishiro, M. Ikebe, Y. Konno, J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 1799 (1998).
- [32] M. Uehara, S. Mori, C.H. Chen e S.-W. Cheong, Nature **399**, 560 (1999).
- [33] Weida Wu e col., Nature Mat. **5**, 881 (2006).
- [34] L.Ghivelder, F.Parisi, Phys. Rev. B **71**, 184425 (2005).
- [35] L.Ghivelder, R.S. Freitas, M.G. ds Virgens, M.A. Continentino, H. Matinho, L. Granja, M. Quintero, G. Leyva e F. Parisi, Phys. Rev. B **69**, 214414 (2005).
- [36] West Anthony R., *Solid state hemistry and its applications*, capítulo 4, John Wiley & Sons Ltd. (1990).
- [37] P. Levy, F. Parisi, G. Polla, D. Vega, G. Leyva, e H. Lanza, Phys. Rev. B **62** 6437 (2000).
- [38] Valery Petrykin, Masato Kakihana, *Handbook of Sol-Gel Science and Technology* , Vol. II, capítulo 4, Kluwer Academic Publishers, 2005.
- [39] Maggio P. Pechini, United States Patents Office, 3.330.697 (1967).
- [40] Zhang Gaoke, Liu Ying, Yang Xia, Wei Yanping, Ouyang Shixi, Liu Hangxing, Materials Chemistry and Physics **99**, 88 (2006).
- [41] D.S. Rana, C.M Thaker, K.R. Mavani, D.G. Kuberkar, S.K. Malik, Solid State Commun. **133**, 505 (2005).
- [42] J.H. Markna, R.N. Parmar, D.S. Rana, Ravi Kumar, P. Misra, L.M. Kukreja, D.G. Kuberkar, S.K. Malik, Nuclear Inst. and Meth. in Phys. Res. B **256**, 693 (2007).
- [43] R.A. Young, *The Rietveld Method*, International Union of Crystallography, Oxford University Press (2002).
- [44] Blundell Stephen, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press (2001).
- [45] J.A. Mydosh, *Spin Glasses: An Experimental Introduction*, Taylor and Francis Ltd. (1993).
- [46] K.H.J. Buschow e F.R. de Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, Kluwer Academic/Plenum Publishers (2003).

- [47] L. M. Wang, Jian-Hong Lai, Jyh-Iuan Wu, Y.K. Kuo, C. L. Chang, *Journal of Applied Physics* **102**, 023915 (2007).
- [48] Vitalij K. Pecharsky, Karl A. Gschneidner Jr., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **200**, 94 (1999).
- [49] Manh-Huong Phana, Seong-Cho Yu, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **308**, 325 (2007).

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](#)