



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO - UFPE  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza - CCEN

Pós-graduação em Ciência de Materiais

**Síntese e caracterização da perovskita  
 $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  pelo método da combustão**

Pedro Linhares da Cunha Filho

Tese de Doutorado

Recife-PE  
03 de Setembro de 2012

Catálogo na fonte  
Bibliotecário Elaine Cristina de Freitas CRB 1790

C972s Cunha Filho, Pedro Linhares da  
Síntese e caracterização da perovskita  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  pelo método da combustão / Pedro Linhares da Cunha Filho . – 2012.  
115 f.: fig., tab.

Orientador: José Albino Oliveira de Aguiar e Walter Mendes de Azevedo.  
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciências de Materiais, Recife, 2012.  
Inclui referências.

1. Material Cerâmico. 2. Perovskitas. 3. Multiferróicos. 4. Magnetismo.  
I. Aguiar, José Albino de (Orientador). II. Azevedo, Walter Mendes de. III. Título

620.14 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2017-48

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO - UFPE  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza - CCEN

Pedro Linhares da Cunha Filho

**Síntese e caracterização da perovskita  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  pelo método da combustão**

*Trabalho apresentado ao Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da Natureza - CCEN da UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO - UFPE como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciência de Materiais.*

Orientador: *Prof. Dr. José Albino Oliveira de Aguiar*  
Orientador: *Prof. Dr. Walter Mendes de Azevedo*  
Co-orientador: *Prof. Dr. Petrucio Barrozo da Silva*

Recife-PE  
03 de Setembro de 2012

**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO**

*PEDRO LINHARES DA CUNHA FILHO*

“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PEROVSKITA  $LA_2COMNO_6$  PELO  
MÉTODO DA COMBUSTÃO”

A Banca Examinadora composta pelos Professores: JOSÉ ALBINO OLIVEIRA DE AGUIAR, do Departamento de Física da UFPE; EDUARDO PADRÓN HERNÁNDEZ, do Departamento de Física da UFPE; LUIS DE LOS SANTOS VALLADARES, do Cavendish Laboratory da University of Cambridge; RENE RODRIGUES MONTENEGRO FILHO, do Departamento de Física da UFPE; e DAVID ARSENIO LANDINEZ TELLEZ, do Departamento de Física da Universidad Nacional de Colombia; considera a Tese do candidato:

( ) APROVADA

( ) REPROVADA

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco, em 03 de setembro de 2012.

PROF. JOSÉ ALBINO OLIVEIRA DE AGUIAR  
PRESIDENTE E 1º EXAMINADOR

PROF. EDUARDO PADRÓN HERNÁNDEZ  
2º EXAMINADOR

PROF. LUIS DE LOS SANTOS VALLADARES  
3º EXAMINADOR

PROF. ; RENE RODRIGUES MONTENEGRO FILHO  
4º EXAMINADOR

PROF. DAVID ARSENIO LANDINEZ TELLEZ  
5º EXAMINADOR

*Dedico este trabalho a todos aqueles que acham que no  
fim do túnel sempre haverá luz.*

# Agradecimentos

Agradeço, primeiramente ao meu pai "in memoriam", por não ver seu filho no caminho de um doutorado.

A minha mãe por ver um filho, quase na metade de sua vida, dar uma guinada na sua existência, embora quase que tardiamente, buscar fazer o que sempre quis fazer: descobrir os caminhos da pesquisa.

A minha família que pacientemente viu, esposo, pai e tio, privar-se do seu convívio para obter títulos e alcançar um lugar ao sol com sucesso profissional.

Obrigado aos meus orientadores, Prof. Dr. José Albino Oliveira de Aguiar, Prof. Dr. Walter Mendes de Azevedo e ao Prof. Dr. Petrucio Barroso pela atenção, paciência e por teimosamente tentarem transformar um humanista de formação em materialista de devoção.

Obrigado a todos os professores do Departamento de Física e de Química Fundamental com os quais tive contato e foram importantes para mais esse passo em minha vida, em especial, aos Prof(s). Ingrid Weber, Severino Jr, André Galenbeck, Cid Araújo, Ricardo Emanuel, Fernando Machado e muitos outros, que me ajudaram bastante durante minhas andanças pelos corredores.

Obrigado aos técnicos responsáveis pelos equipamentos, em especial a João Carlos por nossos enteveros filosóficos, à Virgínia (Lab. de Química da Física) pela paciente dedicação. Aos demais professores de outras instituições que me ajudaram a realizar alguns experimentos que complementaram meu trabalho e conhecimento.

Um agradecimento muito especial aos colegas de formação, que fizeram um esforço tremendo em traduzir muitos termos físicos e químicos.

Agradeço aos meus grandes e queridos colegas do grupo de trabalho, Raiden, Suzete, Daniele, Flávia, Davi, Miguel, Daniela e a todos os alunos de IC que passaram por nossos lab's.

E, como não poderia faltar aqui, um agradecimento pra lá de especial a Deus, por me conduzir por mais este caminho da existência.

Por fim, se esqueci você, agradeço com um grande abraço.

*A teoria também se converte em graça material uma vez que se apossa dos  
homens.*

— KARL MARX

# Resumo

Na tentativa de dominar o preparo de materiais multiferróicos como as manganitas, da família das perovskitas, utilizou-se a técnica da combustão em alta temperatura para fazer o sistema  $\text{La}_2\text{Co-MnO}_6$ . Após o preparo das amostras dentro dos intervalos de temperatura que tradicionalmente as fases estruturais estáveis existem ( $800^\circ\text{C}$ -16h e  $1300^\circ\text{C}$ -2h), as amostras foram caracterizadas estrutural, microestrutural, química, elétrica e magneticamente, nos modos de esfriamentos lento e rápido, e ainda em atmosferas ambiente,  $\text{O}_2$  e  $\text{N}_2$ . Existe a possibilidade de coexistência de fases com simetrias muito próximas - monoclínica  $\#14\text{-P}2_1/\text{n}$ , ortorrômbica  $\#62\text{-Pnma}$  ou romboédrica  $\#167\text{-R}3$  e com misturas de valências para os metais de transição. A isenção de fases óxidas ou binárias, possibilitou que a cerâmica demonstrasse comportamento magnético do tipo ferromagnetismo, ferrimagnetismo e vidro de spin em temperaturas diferentes. A perovskita  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ -monoclínica é estável em baixa temperatura podendo ser considerada como parcialmente ordenada com seus metais de transição na configuração  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Mn}^{+4}$ , enquanto que a estrutura romboédrica, estável em alta temperatura pode ser considerada como desordenada com seus elementos ocupando posições aleatórias na rede e apresentando configuração  $\text{Co}^{+3}$  e  $\text{Mn}^{+3}$ . Já a simetria ortorrômbica que é uma estrutura precursora da fase monoclínica, foi capaz de acomodar duas fases iguais com valências diferenciadas. Medidas de magnetização em função da temperatura e do campo magnético demonstram um estado paramagnético no material em temperatura acima da ambiente e que próximo a temperatura ambiente se ordena ferromagneticamente ou ferrimagneticamente. Em baixa temperatura o material se comporta como um ferromagneto duro, enquanto que a alta temperatura se comporta como um ferromagneto mole. Há indicativo da presença de um estado vidro de spin, entretanto medidas complementares deverão ser feitas para confirmar esta suposição. Medidas de transporte elétrico mostraram que o sistema  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  é tipicamente semicondutor em temperaturas menores que 140K, com resistividades da ordem de  $60\text{k}\Omega\cdot\text{m}$  controlados por mecanismos distintos de condutividade em função da temperatura na amostra. Atuam em baixa temperatura mecanismos de pólarons de pequena massa, enquanto que em alta temperatura mecanismos de salto de elétrons controlam a condutividade no sistema. Entre estes dois mecanismos, no intervalo de temperatura na qual a condutividade muda abruptamente, mecanismos de mágnons são atuantes influenciados pela magnetização espontânea criada nas interações entre íons de metal de transição.

**Palavras-chave:** <Perovskitas, Multiferróicos, Manganitas, Vidro de Spin>

# Abstract

In order to dominate the preparation of multiferroic materials such as manganites (a family of perovskites), the technique of combustion at high temperature was used to prepare the system  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ . The preparation was performed at temperature ranges in which stable structural phases are traditionally observed ( $800^\circ\text{C}$  for 16h and  $1300^\circ\text{C}$  for 2h), at slow and fast cooling modes, and under  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  and ambient atmosphere. After preparation, the material was structurally, microstructurally, chemically, electrically and magnetically characterized. The coexistence of phases, with symmetries very close to monoclinic  $\#14\text{-P}2_1/\text{n}$ , orthorhombic  $\#62\text{-Pnma}$  or rhombohedral  $\#167\text{-R}3$ , and mixtures of valences for transition metals were deduced. Due to the lack of secondary phases, impurities and/or binary oxides, the samples showed magnetic behavior of type ferromagnetism, ferrimagnetism and spin glass, at different temperatures. The perovskite monoclinic  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  is stable at low temperature and can be considered as partially ordered with configurations  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$ , while its rhombohedral structure, stable at high temperature, can be considered as disordered, with the ions occupying random positions on the structure and forming configurations  $\text{Co}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{3+}$ . The orthorhombic symmetry which is the precursor of the monoclinic structure achieved to accommodating two different valences. The magnetization measurements as a function of the temperature and the magnetic field demonstrate a paramagnetic state above the room temperature and ferromagnetic or ferrimagnetic behavior at temperatures very close to the room temperature. At low temperature the material behaves like a hard ferromagnetic, while at high temperatures, it behaves as a soft ferromagnetic. There are some indication of the presence of a spin glass state, but further measures must be performed to confirm this assumption. Electrical transport measurements showed that the system  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  is a typical semiconductor at temperatures lower than 140K with resistivity in the order of 60k Ohm.m and controlled by distinct mechanisms of the conductivity and temperature. At low temperatures, polarons with low mass mechanism could dominate the conductivity, while at high temperatures electrons hopping mechanisms might control the conductivity in the system. Between these two mechanisms, and in the temperature range in which the conductivity changes abruptly, magnons should be actively influenced by the spontaneous magnetization created by the interactions between the transition metal ions.

**Keywords:** <Perovskites, Multiferroics, Manganites, Spin-glass>

# Lista de Figuras

3.1	Representação da estrutura cristalina da perovskita cúbica simples para o composto $\text{LaMnO}_3$ , onde os átomos de lantânio estão representados pelas esferas azuis, o manganês pela esfera lilás e o oxigênio pelas esferas vermelhas.	15
3.2	Representação da estrutura cristalina da perovskita cúbica na sua forma dupla para o composto $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ (a), onde os átomos de lantânio estão representados pelas esferas em azul, os metais de transição pelas esferas lilás/rosa e os átomos de oxigênio pelas esferas vermelhas; e com os octaedros dos metais de transição (b).	16
3.3	Esquema das orientações dos dipolos magnéticos em materiais: (a) paramagnético, (b) ferromagnético, (c) antiferromagnético e (d) ferrimagnético.	23
3.4	Representação da dependência da magnetização, susceptibilidade magnética e do inverso da susceptibilidade com a temperatura. Susceptibilidade magnética para um material paramagnético de Pauli e diamagnético (a), susceptibilidade magnética para um paramagnético (b), magnetização e inverso da susceptibilidade para um material: ferromagnético (c), antiferromagnético (d) e ferrimagnético (e).	24
3.5	Curva de magnetização em função de campo magnético externo aplicado, para um material ferromagnético inicialmente desmagnetizado. Está representado o deslocamento das regiões de domínio no sentido do eixo fácil de magnetização até a saturação de magnetização (adaptado de Callister [65]).	25
3.6	Curva de histerese magnética típica de um material ferromagnético [65]	26
3.7	Energia potencial característica de um poço duplo em função da posição do íon na direção da polarização espontânea [65]	28
3.8	Curva de histerese típica para materiais ferroelétricos	29
4.1	Representação esquemática do método de obtenção das amostras dos óxidos	36
4.2	Representação esquemática da difração de raio-x [65]	39
4.3	Desenho detalhado de um equipamento de termogravimetria [79]	43

- 4.4 Representação esquemática da região de ionização gerada na interação do feixe de elétrons com a superfície do material [67] 45
- 4.5 Desenho esquemático do magnetômetro SQUID MPMS-5 da Quantum Design. Adaptado de MPMS-5 System Manual, 1990 46
- 4.6 Imagens do sistema de medida (a), displex da APD (b) e amostra com os contatos (c). 48
- 5.1 Variação da fração de massa do composto  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  preparado por combustão sob controle atmosférico em ambiente (linha preta) e  $\text{N}_2$  (linha vermelha), em função da temperatura, utilizando-se uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . 50
- 5.2 Termogramas de Análise Térmica Diferencial (ATD) do composto  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  realizado em atmosfera ambiente (linha vermelha) e de  $\text{N}_2$  (linha preta). 50
- 5.3 Resultado do refinamento Rietveld feito no difratograma de raios-x do composto  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  pós-combustão (6ANLAR) tratado termicamente em atmosfera ambiente e resfriado no modo lento. 52
- 5.4 Difratogramas de raios-x do composto  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  pós-combustão, tratado termicamente no intervalo de temperatura entre  $800^\circ\text{C}$  e  $1300^\circ\text{C}$  em forno de mufla sem controle atmosférico e com resfriamento lento. Em destaque expansão realizada na região de  $2\theta$  próxima a  $40$  graus 53
- 5.5 Difratogramas do composto  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  pós-combustão, tratado termicamente no intervalo de temperatura entre  $800^\circ\text{C}$  e  $1300^\circ\text{C}$  em forno de mufla sem controle atmosférico e com resfriamento rápido 54
- 5.6 Comparação entre os resultados experimentais e o ajuste teórico aos padrões estruturais em função do estado de valência dos íons envolvidos; (a) pico principal de difração de raios-x localizado em  $32,7^\circ$ , amostra 13ANLAR com valências  $2+/4+$  na fase monoclinica e valências  $3+/3+$  na fase romboédrica, (b) pico de difração localizado em  $58^\circ$  da amostra 13ANLAR com valências  $2+/4+$  na fase monoclinica e valências  $3+/3+$  na fase romboédrica; (c) refinamento do pico localizado em  $40^\circ$  na amostra 6ANLAR com padrões ajustados a simetrias ortorrômbicas e monoclinicas com valência individual de  $2+/4+$ ,  $3+/3+$  e com um misto de valências  $2+/4+$ ,  $3+/3+$ . 55

- 5.7 Difratoograma de raios-x do material  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  tratado termicamente a  $1000^\circ\text{C}$  (linha preta) em atmosfera ambiente e resfriamento no modo lento. A sobreposição dos padrões monoclinicos (azul) e romboédricos (vermelho) servem como um guia para os olhos indicando os picos mais evidenciados das respectivas fases. 58
- 5.8 Expansão do difratograma de raios-x da amostra 13ANLAR na região entre  $20^\circ$  e  $30^\circ$ . 58
- 5.9 Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura obtida no modo elétron secundário da amostra em pó do composto  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  tratada termicamente a  $800^\circ\text{C}$  por 16h em atmosfera ambiente e resfriado lentamente - Magnificação 10.000x (a); e Amostra tratada a  $1000^\circ\text{C}$  por 2h - Magnificação 5.000x (b) 60
- 5.10 Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura obtida no modo elétron secundário da amostra em pó do composto  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  tratada termicamente a  $1100^\circ\text{C}$  por 2h em atmosfera ambiente e resfriado lentamente - Magnificação 5.000x (a); e a  $1200^\circ\text{C}$  por 2h - Magnificação 30.000x (b) 61
- 5.11 Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura obtida no modo elétron secundário da pastilha do composto  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  tratada termicamente a  $1100^\circ\text{C}$  por 2h em atmosfera ambiente e resfriado lentamente - Magnificação 5.000x (a); e pastilha tratadas a  $1200^\circ\text{C}$  por 2h - Magnificação 30.000x (b) 62
- 5.12 Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura obtida no modo retro-espalhado da amostra em pó do composto  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  tratada termicamente a  $800^\circ\text{C}$  por 12h em atmosfera ambiente e resfriado rapidamente - Magnificação 5.000x (a); e a  $1300^\circ\text{C}$  por 2h em atmosfera ambiente e resfriado lentamente no forno - Magnificação 10.000x (b) 63
- 5.13 Espectro de EDS da amostra das pastilhas do composto  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  tratada termicamente a  $800^\circ\text{C}$  por 12h em atmosfera ambiente e resfriado rapidamente (a); e a  $1300^\circ\text{C}$  por 2h em atmosfera ambiente e resfriado lentamente (b) 64
- 5.14 Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura obtida no modo elétron secundário da amostra em pastilha do composto  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  tratada termicamente a  $800^\circ\text{C}$  por 16h em atmosfera ambiente e resfriado lentamente - Magnificação 10.000x (a); e a  $1300^\circ\text{C}$  por 16h em atmosfera ambiente e resfriado lentamente - Magnificação 20.000x (b) 65

- 5.15 Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura obtida no modo elétron secundário da amostra da seção transversal da pastilha do composto  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  tratada termicamente a  $1300^\circ\text{C}$  por 2h em atmosfera ambiente e resfriado lentamente - Magnificação 10.000x (a); a  $1300^\circ\text{C}$  por 8h - Magnificação 5.500x (b); e a  $1300^\circ\text{C}$  por 14h - Magnificação 5.500x (c); 66
- 5.16 Dependência da magnetização com a temperatura e campo da amostra 6ANLAR nos modos ZFC (círculo vazio) e FC (círculo cheio) para campos de 100 Oe. Na inserção visualiza-se a resposta magnética para campos de 10000 Oe. 68
- 5.17 Dependência da resposta magnética da amostra 13ANLAR a campo nulo no modo ZFC após esfriamento sem campo. 69
- 5.18 Dependência da magnetização com a temperatura, campo (100 Oe) e modo (ZFC - ponto cheio, FC - ponto vazio) das amostras tratadas a  $800^\circ\text{C}$ , resfriadas lentamente em atmosferas ambiente e oxigênio (a); e resfriadas rapidamente em atmosferas ambiente, oxigênio e nitrogênio (inserção) (b) 6ANLAR nos ZFC (círculo vazio) e FC (círculo cheio) para campos de 100 Oe. Nas inserções visualiza-se também a resposta magnética da amostra 6ANLAR. 71
- 5.19 (a) Dependência da susceptibilidade e do inverso da susceptibilidade com a temperatura a campos de 100 Oe para os materiais tratados a  $1300^\circ\text{C}$  em atmosfera ambiente, resfriados lenta (triângulos) e rapidamente (quadrados) e nos modos ZFC (vazios) e FC (cheios), comparados a amostra precursora (6ANLAR) em destaque (a). Dependência da susceptibilidade e do inverso da susceptibilidade com a temperatura da amostra 13ANLAR (b); Dependência da susceptibilidade e do inverso da susceptibilidade com a temperatura da amostra 13QCHAR (c). As curvas em vermelho nas Figuras b e c são expansões (zoom) nas curvas do inverso da susceptibilidade destas amostras na região de temperatura entre 125 K e 225 K. 73
- 5.20 Dependência da susceptibilidade e do inverso da susceptibilidade com a temperatura em campos de 10000 Oe para os materiais tratados a  $800^\circ\text{C}$  e  $1300^\circ\text{C}$  comparados a amostra precursora (6ANLAR) em destaque na Figura 5.20a. No modo de esfriamento lento em atmosfera ambiente encontra-se as amostra 6ANLAR, 8ANLAR e 8ANLO2 (a); a amostra 8QCHAR é comparada ao material precursor; na Figura (c) acontece a mesma comparação com a amostra 13ANLAR; e na Figura (d) a amostra 13QCHAR é comparada 76

- 5.21 Dependência da susceptibilidade e do inverso da susceptibilidade com a temperatura para os materiais tratados a 800°C resfriado lentamente e em atmosfera ambiente a) 6ANLAR, b) 8ANLAR, e 8ANLO2 c). 77
- 5.22 Dependência da susceptibilidade e do inverso da susceptibilidade com a temperatura para os materiais tratados a 800°C com resfriamento rápido e em atmosfera ambiente (d) 8QCHAR, (e) 8QCHO2 e (f) 8QCHN2. 78
- 5.23 Dependência da componente real e imaginária da susceptibilidade ac (a e b) com a temperatura e a dependência da Temperatura dos Picos da derivada  $d\chi'_{AC}/dT$  em função da Freq 83
- 5.24 Dependência da magnetização com o campo magnético aplicado externamente na amostra 8ANLAR e em temperaturas de 10 K, 150 K e 300 K (a) e na amostra 8QCHAR também em temperaturas de 10 K, 75 K e 300 K (b) 85
- 5.25 Dependência da magnetização com o campo magnético aplicado externamente na amostra 13ANLAR em temperaturas de 10K, 100K e 300K (a) e na amostra 13QCHAR (b) 85
- 5.26 Medidas extrapoladas da dependência da magnetização com campo. Resultados de Campo Coercitivo ( $H_c$ ) e Magnetização Remanente ( $M_r$ ) das amostras de 800°C (a e b) e 1300°C (c e d) para os pontos sequenciados de temperatura, onde (1) é a menor temperatura, (2) é a temperatura intermediária e (3) é a maior temperatura. 86
- 5.27 Dependência da resistividade com a temperatura ( $\rho \times T$ ) a) para as amostras tratadas a 800°C, b) esfriadas lentamente, e c) esfriadas rapidamente 87
- 5.28 Dependência da resistividade com a temperatura ( $\rho \times T$ ) a) para as amostras tratadas a 1300°C, b) esfriadas lentamente, e c) esfriadas rapidamente 88
- 5.29 Dependência da resistividade ( $\rho \times T$ ) e da susceptibilidade ( $\chi \times T$ ) com a temperatura para a amostra tratada a 800°C (a) e a 1300°C (b) em atmosfera ambiente sendo ambas esfriadas lentamente. 90
- 5.30 Dependência do logaritmo da razão resistividade/temperatura com o inverso da temperatura ( $\log(\rho/T) \times (1000/T)$ ) para o agrupamento de amostras tratadas a 800°C e esfriadas lentamente (8ANL) e rapidamente (8QCH) em todos os tipos de ambiente (a); ajuste utilizando o modelo de pequenos pólarons sobre as curvas de ( $\log(\rho/T) \times (1000/T)$ ) para as amostras tratadas a 800°C e esfriadas lentamente (b); e nas amostras esfriadas rapidamente (c). 92

- 5.31 Comportamento da dependência do logaritmo da resistividade com o inverso da temperatura ( $\log(\rho) \times (1/T^{0,25})$ ) para o agrupamento de amostras tratadas a 800°C e esfriadas lentamente (8ANL) e rapidamente (8QCH) (a); ajuste do modelo de salto de amplitude variável sobre as curvas de ( $\log(\rho) \times T$ ) para as amostras tratadas a 800°C e esfriadas lentamente (b) e rapidamente (c). 94
- 5.32 Dependência do logaritmo resistividade/temperatura ( $\log(\rho/T) \times (1000/T)$ ) para o agrupamento de amostras tratadas a 1300°C e esfriadas lentamente (13ANL) e rapidamente (13QCH) (a); ajuste ao modelo de Pequenos Pólarons sobre as curvas de ( $\log(\rho/T) \times (1000/T)$ ) para as amostras esfriadas lentamente (a) e rapidamente (c). 96
- 5.33 Dependência do logaritmo da resistividade com a temperatura ( $\log(\rho) \times T$ ) para o agrupamento de amostras tratadas a 1300°C e esfriadas lenta (a) e rapidamente (b); ajuste do modelo de salto de elétrons de amplitude variável sobre as curvas de ( $\log(\rho) \times T$ ) para as amostras tratadas a 1300°C e esfriadas lentamente (c); e ajuste do modelo de salto de elétrons sobre as curvas de ( $\log(\rho \times T)$ ) para as amostras tratadas a 1300°C esfriadas rapidamente (d) 97
- 5.34 Dependência da energia de ativação com relação ao ambiente e a temperatura de tratamento 98
- 5.35 Ajuste dos dados experimentais utilizando-se o modelo de magnons sobre a curva de  $\rho \times T$  das amostras 13ANLAR (a) e 13QCHAR (b) 98
- 5.36 Ajustes para os modelos de pequenos pólarons, magnons e salto de elétrons com amplitudes variáveis sobre a curva de  $\rho \times T$  da amostra 99

# Lista de Tabelas

3.1	Classificação dos materiais magnéticos	23
4.1	Codificação e rotina do procedimento de tratamento das amostras	37
5.1	Parâmetros estruturais da perovskita $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ em função da temperatura do tratamento térmico, modos de esfriamento e ambientes de preparo.	56
5.2	Parâmetros estruturais e de refinamento da perovskita $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ em função da temperatura do tratamento térmico, modos de esfriamento e ambientes.	57
5.3	Parâmetros do ajuste à Lei de Curie-Weiss e Curie-Weiss modificada para as amostras tratadas a $800^\circ\text{C}$ e $1300^\circ\text{C}$ . A título de nota, ND significa dados não disponíveis.	79
5.4	Parâmetros da magnetização calculada para as simetrias monoclinica, ortorrômbica e romboédrica em função das configurações de spin disponíveis para os átomos de cobalto e manganês.	81
5.5	Parâmetros dos ajustes nas curvas de resistividade	95

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>10</b>
<b>2</b>	<b>Motivação e Objetivos</b>	<b>12</b>
<b>3</b>	<b>Revisão Bibliográfica</b>	<b>14</b>
3.1	A estrutura perovskita	14
3.2	Materiais multiferróicos	16
3.3	Propriedades Magnéticas dos Materiais	21
3.4	Materiais Ferroelétricos	27
3.5	Método da Combustão	31
<b>4</b>	<b>Materiais e Métodos</b>	<b>35</b>
4.1	Materiais	35
4.1.1	Preparação dos Materiais	35
4.2	Técnicas de Caracterização	37
4.2.1	Difratometria de Raios-X (DRX) e Análise Rietveld	38
4.2.1.1	Difração de Raios X	38
4.2.1.2	Tamanho Médio dos Cristalitos	40
4.2.1.3	Análise Rietveld	41
4.2.2	Análises Termogravimétricas	42
4.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	44
4.2.4	Medidas de Magnetização	45
4.2.5	Medidas de Transporte Elétrico	47
<b>5</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>49</b>
5.1	Análise Termogravimétrica	49
5.2	Caracterização Estrutural e Microestrutural	51
5.2.1	Difração de raios-x - DRX	51
5.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	59
5.3	Caracterização Magnética	67

SUMÁRIO	2
5.4 Caracterização Elétrica	86
<b>6 Considerações Finais</b>	<b>100</b>
<b>7 Trabalhos Futuros</b>	<b>104</b>
<b>8 Trabalhos Publicados</b>	<b>105</b>
<b>9 Referências</b>	<b>106</b>

## CAPÍTULO 1

# Introdução

Os materiais com estrutura perovskita do tipo  $ABO_3$  conseguem acomodar uma grande diversidade de elementos químicos nos sítios A e B, e por isso podem apresentar uma grande quantidade de fases elétricas (metálica, semicondutora ou isolante) e magnéticas (paramagnéticas, ferro(ferri)magnéticas e/ou antiferromagnéticas), além de supercondutividade, ferroeletricidade e magneto-resistência. Usualmente estas propriedades podem ser ajustadas controlando-se a fração de oxigênio ou a dopagem de seus elementos [1]. Quando o elemento B é parcialmente substituído (50%) por outro elemento, obtém-se a perovskita dupla  $A_2BB'O_6$ .

A manganita de lantânio ( $LaMnO_3$ ) é um composto cerâmico do tipo perovskita simples com estrutura semelhante à estrutura do titanato de cálcio ( $CaTiO_3$ ). Este material apresenta um comportamento antiferromagnético-semicondutor. Quando o lantânio é parcialmente substituído por elementos divalentes, ou quando a estequiometria do oxigênio é alterada, suas propriedades elétricas e magnéticas mudam e o sistema passa a ser ferromagnético-isolante ou ferromagnético-metálico, com as ligações químicas sendo predominantemente covalentes [2].

Seja na forma geral  $ABO_3$  (simples) ou na forma  $A_2BB'O_6$  (dupla e complexa), é possível acomodar na sua estrutura, elementos químicos do tipo alcalino terroso, lantanídeos e actinídeos, metais de transição e metais pesados, e essa miscelânea de elementos pode gerar ligações químicas com caracter mais covalente ou iônico dentro do material e propiciar diferentes interações, responsáveis por definir as propriedades físicas destes materiais[1].

O composto cerâmico  $La_2CoMnO_6$  (LCM) tem sido pouco estudado e na maioria dos trabalhos tem sido preparado por técnicas que exigem grandes tempos de preparo, altas temperaturas de tratamento e extenso processo de acompanhamento da estrutura (ciclos de moagem, pastilhamento, queima e caracterização estrutural), até a obtenção da fase desejada. Por outro lado a técnica da combustão vem se destacando como uma técnica promissora à obtenção de materiais cerâmicos que em princípio pode ser utilizada para preparar a maioria dos sistemas de maneira eficiente, com estrutura cristalina bem definida e cristalitos de tamanho nanométrico.

A fim de obter um melhor entendimento sobre este complexo material em relação à microestrutura, suas propriedades e correlações, foi orientada a presente tese. Apresenta-se no capítulo seguinte as teorias e os comentários sobre os procedimentos aplicados na obtenção e

caracterização deste material. No capítulo três são discutidos os materiais com estrutura perovskita, os materiais multiferróicos, suas aplicações e propriedades magnéticas, os materiais ferroelétricos e a síntese da combustão. São também comentados a importância das manganitas e suas aplicações, as propriedades das manganitas puras, o comportamento das propriedades em função da dopagem do elemento A e do elemento B e as vantagens da técnica da combustão em alta temperatura. Na seção sobre a síntese da combustão ressalta-se a descrição do método da combustão, sua importância perante os métodos tradicionais, os tratamentos térmicos, os diferentes ambientes e suas influências nas características estruturais e químicas.

No capítulo quatro são abordados as técnicas experimentais de pesquisa e caracterização dos materiais. É dada ênfase na técnica de microscopia eletrônica de varredura utilizada na análise morfológica dos pós e pastilhas; a técnica da difração de raios-x e a análise Rietveld; a técnica de medidas do comportamento magnético e a técnica de medidas de transporte elétrico.

No capítulo cinco são descritos e discutidos os resultados experimentais obtidos nos diversos experimentos realizados. Finalmente, no capítulo seis são apresentados as considerações finais, as possibilidades de trabalhos futuros e a publicação desenvolvida até o presente momento, a partir deste trabalho.

# Motivação e Objetivos

Materiais multiferróicos são aqueles que apresentam duas ou mais propriedades ferróicas, tais como ferroeletricidade, ferromagnetismo e ferroelasticidade em uma única fase ou na combinação de duas ou mais fases. Isto os torna candidatos a serem classificados como materiais inteligentes ou multifuncionais.

O acoplamento magnetoelétrico (ME) é um resultado das interações ou acoplamento entre propriedades ferromagnéticas e ferroelétricas, as quais têm sido estudadas desde a década de 1950. Entre as décadas de 1960 a 1980 o sucesso destes materiais foi abafado pelos poucos resultados encontrados nos experimentos acadêmicos realizados. Os estudos levaram à preparação das manganitas  $AMnO_3$  com  $A=La$  [3],  $Y$  [4], [5], [6, 7],  $Tb$  [8],  $Lu$  [9],  $Gd$  [10],  $Ho$  [11], com  $A = Ca$  [12, 13],  $Sr$  [14, 15, 16] ou  $A = Bi$  [8, 11, 17], das ferritas  $AFeO_3$  com  $A = Bi$  [11, 18, 19] e  $Ca$  [20], e dos cupratos  $RCuO_3$  [21] com  $Se$  e  $Te$ .

Diversas são as aplicações que podem utilizar as propriedades e os efeitos relacionados aos materiais multiferróicos, dentre elas podemos citar os dispositivos de sensores de campo e carga, filtros e amplificadores de sinais e fases, atenuadores e comutadores, mídia de armazenamento de dados digital, etc.

Os materiais que têm se destacado na multiferroicidade são na sua grande maioria compostos óxidos-cerâmicos ou ligas metálicas produzidas na forma volumétrica ou na forma de filmes finos. Esses materiais podem ser obtidos por diversas técnicas, tais como reação do estado-sólido, fusão (no caso das ligas) ou por técnicas físicas e químicas.

Desde que os materiais cerâmicos multiferróicos constituem uma importante classe dos materiais, uma revisão bibliográfica sobre as propriedades multiferróicas foi realizada. Constatase que em sua grande maioria esses materiais foram preparados basicamente pela técnica da reação do estado sólido, sol-gel e pelo método da decomposição de nitratos em baixa temperatura, sendo que estes últimos não constituem nem 5% dos trabalhos pesquisados. Poucos trabalhos foram encontrados utilizando o método da combustão para produzir materiais que apresentem multiferroirismo.

Além dos fatores acima comentados, um outro fator que tem incentivado os pesquisadores nesta área é o fato da existência de um fraco acoplamento magneto-elétrico devido a presença

de antiferromagnetismo e de que as temperaturas de transição magnética e elétrica são sempre deslocadas uma da outra, e este distanciamento provoca uma redução nas intensidades de resposta dos sinais medidos durante o acoplamento [12].

Então, na pesquisa deste material tornou-se fator preponderante, tentar estudar a composição das fases ferroelétricas e ferromagnéticas, suas temperaturas de transição e as respostas dos acoplamentos por elas geradas. O resultado das interações entre as propriedades magnéticas e elétricas nos materiais multiferróicos tem dependência direta com seus elementos precursores, com os movimentos dos octaedros dos metais de transição, ou com os deslocamentos das posições atômicas.

O efeito magnetoelétrico pode ser medido direta ou indiretamente. Indiretamente ele pode ser medido quando se percebem mudanças ou anomalias na magnetização perto da temperatura de transição ferroelétrica ou na constante dielétrica perto da transição de fase magnética [22, 23]. Diretamente é um pouco mais complicado uma vez que é necessário obter uma resposta magnética devido à aplicação de um campo elétrico ou uma resposta elétrica devido a um campo magnético. Assim, espera-se tentar caracterizar estes tipos de acoplamentos através de medidas de transporte ou de magnetização com aplicação de campos magnéticos ou elétricos.

Constituem os objetivos deste trabalho:

- Preparar através da técnica da combustão materiais cerâmicos e tentar desenvolver rotas para obter fases com excelente grau de pureza;
- Caracterizar os materiais obtidos do ponto de vista estrutural, elétrico e magnético;
- Estudar as transições de fases estruturais, magnéticas e elétricas e suas temperaturas críticas;
- Estudar a dependência do comportamento magnético com a temperatura e campos;
- Estudar a dependência do comportamento elétrico com a temperatura e correntes;

## Revisão Bibliográfica

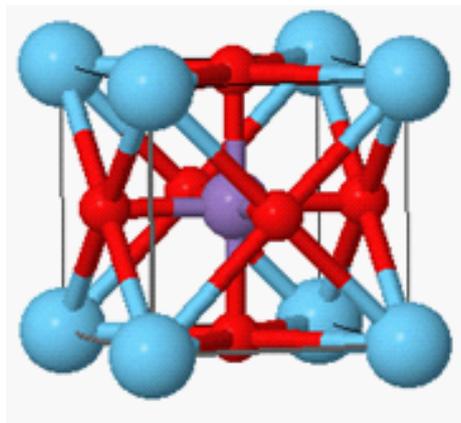
### 3.1 A estrutura perovskita

A perovskita é um tipo de estrutura cerâmica descoberta em 1839 pelo mineralogista russo Leon. A. Perovski (1792-1856) [24] e tem como fórmula química geral  $ABO_3$ , onde os íons A e B são cátions coordenados dodecaedricamente e octaedricamente com átomos de oxigênio dentro da estrutura. Na forma mais simples o cation A possui o maior raio iônico da estrutura, ocupando as posições de canto do retículo cristalino (fig. 3.1), e este pode ser um alcalino terroso ou um lantanídeo. O elemento B pode ser um metal de transição ou metal pesado, tendo um raio iônico pequeno, sendo trivalente, coordenado octaedricamente com os ânions e ocupa a posição de centro do retículo.

Considerando-se uma visão espacial que acomodasse os octaedros do cátion B com os ânions de oxigênio, o cation A se mostra coordenado dodecaedricamente aos ânions, que são negativamente divalentes. Na forma dupla, o elemento que ocupa posição de centro passa a ocupar posição de canto do retículo (fig. 3.2a), necessitando agora de um conjunto de oito retículos para formar uma célula unitária. A forma estrutural e o posicionamento dos octaedros formados pelos metais de transição podem ser visto nas figuras 3.2a e 3.2b.

Na estrutura perovskita simples o elemento A ocupa a posição centro-simétrica dentro da célula unitária cristalina, enquanto que o elemento B situa-se na formação octaédrica ( $BO_6$ ) com os oxigênios da face da estrutura cúbica. Quando o íon B é substituído em até 50% por um terceiro elemento, a estrutura tem sua fórmula química geral alterada para o tipo  $A_2BB'O_6$ , comportando-se como um conjunto de octaedros  $BO_6$  acomodados nos cantos da célula unitária e de uma dupla de dodecaedros partilhados pelos íons A na posição centro-simétrica de cada cubo [1]. A figura 3.2a mostra a estrutura de uma perovskita cúbica-dupla em uma formação fracionada (1/8) de uma célula unitária. Nesta estrutura os cátions A, B e B' são representados pelas esferas em azul, rosa e lilás, enquanto que os ânions pelas esferas vermelhas.

As cerâmicas multiferróicas são estudadas desde a década de 1960, devido as suas propriedades ferroelétricas [25]. Nas décadas de 1980 e 1990, estes materiais foram amplamente estudados, com interesse maior em entender a influência do tamanho de grão, das valências e



**Figura 3.1** Representação da estrutura cristalina da perovskita cúbica simples para o composto  $\text{LaMnO}_3$ , onde os átomos de lantânio estão representados pelas esferas azuis, o manganês pela esfera lilás e o oxigênio pelas esferas vermelhas.

da distribuição eletrônica nas propriedades magnéticas, elétricas e cristalográficas [26, 27, 28].

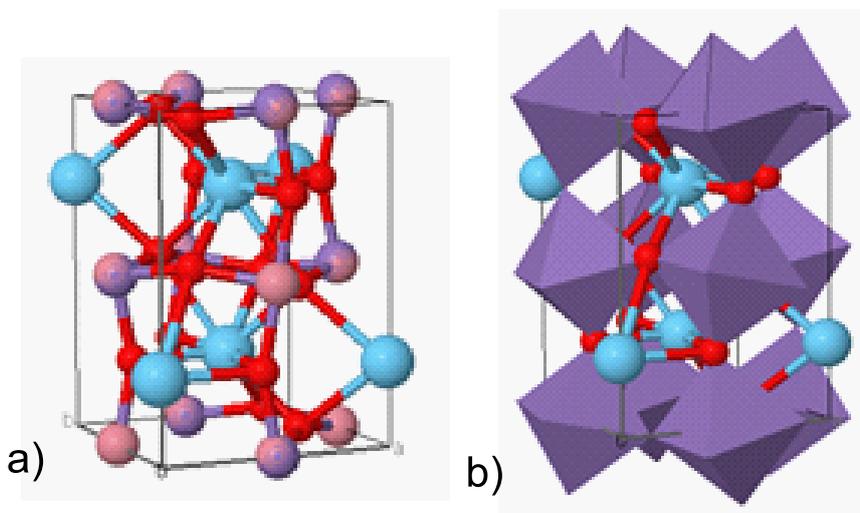
As perovskitas não distorcidas normalmente são apolares, porque nas células unitárias os octaedros não estão distorcidos, os átomos estão em posições equidistantes e os dipolos elétricos formados pela ligação M-O são anulados pelo efeito de vizinhança. Uma das formas da polarização ser ativada é quando o átomo central dos octaedros sofre deslocamento de sua posição inicial (central no plano com os oxigênios) [23].

Por causa disto a estrutura cúbica é considerada como o protótipo ideal porque nesta estrutura quase nenhum tipo de tensão existe entre os átomos que possam perturbar suas ligações. V. M. Goldschmidt [29], idealizou um fator que pode exprimir o nível de tensão contido na estrutura perovskita. O fator de tolerância para as perovskitas simples e duplas é dado pelas equações 3.1 e 3.2:

$$\tau = (R_O + R_A) / (\sqrt{2} * (R_O + R_B)) \quad (3.1)$$

$$\tau = (R_O + R_A) / (\sqrt{2} * (R_O + (R_B + R_{B'})/2)) \quad (3.2)$$

onde  $R_O$ ,  $R_A$ ,  $R_B$  e  $R_{B'}$  são os raios iônicos do oxigênio e dos cátions A, B e B' respectivamente. Percebe-se pelas relações entre as distâncias A-O e B-O (B'-O) que quando o fator tem valor maior que a unidade as ligações entre A-O estão expandidas, e quando o fator tem valor menor que a unidade a expansão está ocorrendo nas ligações entre B-O. Para ele, o fator de tolerância com valor entre 0,9 e 1,0 corresponde a estrutura ideal, ou seja na sua forma cúbica. Quando este valor está dentro do intervalo entre 0,7 e 0,9 corresponde à simetria do tipo ortorrômbica ou romboédrica. Para simetrias monoclinicas este valor seria menor que 0,7.



**Figura 3.2** Representação da estrutura cristalina da perovskita cúbica na sua forma dupla para o composto  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  (a), onde os átomos de lantânio estão representados pelas esferas em azul, os metais de transição pelas esferas lilás/rosa e os átomos de oxigênio pelas esferas vermelhas; e com os octaedros dos metais de transição (b).

### 3.2 Materiais multiferróicos

Os materiais multiferróicos são definidos como uma classe específica de materiais que apresentam pelo menos duas das seguintes propriedades: ferroeletricidade, ferromagnetismo, ferroelasticidade e ferrotoróidismo. O acoplamento mais procurado é o das propriedades magnéticas e ferroelétricas, que vão dar origem ao efeito magnetoelétrico nos materiais multiferróicos. A possibilidade de se obter o acoplamento entre duas ou mais destas propriedades aumenta os graus de liberdade para o desenho de dispositivos na indústria de eletro-eletrônicos.

O acoplamento ferroelétrico/ferromagnético, por sua vez requer condições não excludentes entre si que são: o efeito de simetria, que vai demonstrar quais estruturas são mais capazes de acomodar o efeito ordem-desordem e a condição do orbital  $d$  encontrar-se vazio ( $d^0$ ). A primeira condição gera o fenômeno ferroelétrico e, de acordo com H. Schmid em sua obra *Ferroelectrics* publicado em 1994 (citado por Nicola A. Hill [30]), existem cerca de 31 simetrias que permitem polarização elétrica e polarização magnética espontânea, mas que apenas 13 grupos pontuais podem permitir ambas as propriedades. A outra condição que satisfaz a ocorrência de ferroeletricidade é a quebra do centro de simetria, que acontece quando o íon não apresenta elétrons na camada  $d$ .

Uma tentativa de obter estes dois efeitos em um único material começou a ser desenvolvida

na década de 1960 na extinta União Soviética, onde o grupo do cientista G. A. Smolenski, na cidade de Leningrado e o grupo do cientista Y. N. Venevtsev em Moscou começaram a trabalhar inicialmente com materiais ferroelétricos e ferromagnéticos. Foi neste momento que este tipo de material foi batizado "multiferróico"[12].

O efeito magnético pode ser entendido utilizando-se a energia livre de Landau (equação 3.3),

$$F(\vec{E}, \vec{H}) = F_0 - P_i^S E_i - M_i^S H_i - \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j \dots$$

$$\dots - \alpha_{ij} E_i H_j - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j H_k - \dots \quad (3.3)$$

onde os termos  $\vec{E}$  e  $\vec{H}$  denotam os campos elétrico e magnéticos,  $\alpha_{ij}$  é o coeficiente magnetoelétrico,  $\epsilon_{ij}$  e  $\mu_{ij}$  são a permissividade elétrica e a permeabilidade magnética. Derivando-se a energia livre em função do campo obtém-se a polarização elétrica ( $P$ ) e a magnetização ( $M$ ) obtida pelas equações (3.4) e (3.6), respectivamente.

$$P_i(\vec{E}, \vec{H}) = \frac{\partial F}{\partial E_i} \quad (3.4)$$

$$P_i(\vec{E}, \vec{H}) = P_i^S + \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} M_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j H_k + \gamma_{ijk} H_i E_j - \dots \quad (3.5)$$

$$M(\vec{E}, \vec{H}) = \frac{\delta F}{\delta H_i} \quad (3.6)$$

$$M_i(\vec{E}, \vec{H}) = M_i^S + \mu_0 \mu_{ij} H_j + \alpha_{ij} E_j + \beta_{ijk} E_i H_j + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} E_j E_k - \dots \quad (3.7)$$

onde  $P^S$  e  $M^S$  são a polarização elétrica e a magnetização espontânea, respectivamente. O tensor  $\alpha$  corresponde à indução da polarização provocada por um campo magnético ou à magnetização induzida provocada por um campo elétrico o qual é designado por efeito magnetoelétrico linear. Se estivermos interessados apenas no regime linear, devemos desconsiderar os tensores  $\beta$  e  $\gamma$  no cálculo por serem de ordem elevada.

O efeito magnetoelétrico está presente em diversos tipos de aplicativos na indústria de eletro-eletrônicos. Um exemplo da utilidade destes mecanismos está na construção dos dispositivos que incluem as válvulas magnéticas e os transistores de spin. No primeiro, a passagem da corrente é controlada por camadas ferromagnéticas que são controladas/orientadas por campo magnético externo, enquanto que no segundo correntes de spin-polarizadas são revertidas ou controladas por campo magnético ao invés de campo elétrico [6].

Os materiais multiferróicos com comportamento magnetoelétrico exigem bom desempenho à temperatura ambiente. Nos anos de 1990 materiais multiferróicos foram estudados e seus resultados compilados em diversos trabalhos.

Como acoplar diretamente campos elétricos e magnéticos que vão provocar ferroeletricidade e ferromagnetismo? Responder esta pergunta significa orientar a aplicabilidade do material multiferróico, como sugerem Singh et al [32]. Neste trabalho eles ainda debatem em como controlar o acoplamento e mostram que esta propriedade ainda não foi perfeitamente entendida, pois o resultado ainda é fraco em termo de intensidade de sinal [4].

Os materiais multiferróicos foram produzidos pela primeira vez na forma de compostos óxidos tipo  $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$  (boracitas),  $\text{BaMnF}_4$  (fluoretos) e  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  (hexaferritas) de alta temperatura na década de 1940 [22]. Mais recentemente, a partir da década de 90 foram produzidos os espinélios como o sistema  $\text{Gd}_2\text{CuO}_4$  [44] e  $\text{Zn}(\text{Mn},\text{Ga})\text{O}_4$  [45]. Os pirocloros do sistema  $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  e as perovskitas triplas  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_{9-\gamma}$  são estequiométricos ou deficientes em oxigênio ou cátions A [46, 21] e por isso conseguem demonstrar as propriedades multiferróicas.

A manganita de estrôncio ( $\text{SrMnO}_3$ ) é hexagonal quando produzida pela reação do estado sólido e se ordena ferromagneticamente em 280 K, apresentando uma mudança de cor em temperatura abaixo de 140 K (termocroísmo) [15].

As primeiras perovskitas simples foram as da família das manganitas  $\text{AMnO}_3$  com  $\text{A}=\text{La}$  [3],  $\text{Y}$  [4, 5, 6, 7],  $\text{Tb}$  [8],  $\text{Lu}$  [9],  $\text{Gd}$  [10],  $\text{Ho}$  [11], com  $\text{A} = \text{Ca}$  [12, 13],  $\text{Sr}$  [14, 15, 16] ou  $\text{A} = \text{Bi}$  [8, 11, 17]. Nas ferritas  $\text{AFeO}_3$  com  $\text{A} = \text{Bi}$  [11, 18, 19] e  $\text{Ca}$  [20]. Nos cupratos  $\text{ACuO}_3$  [21] com  $\text{A}=\text{Se}$  e  $\text{Te}$ .

O efeito da magnetorresistência foi estudado nas manganitas de níquel ( $\text{LaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ ) [36] nas cobalitas de Itrio ( $\text{YMn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ ) [48] e nas manganitas  $\text{Pr}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$  [49] e  $\text{ErCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$  [50]. Estes efeitos também foram encontradas nas ferritas de lantânio ( $\text{LaNi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ ) [51] e no sistema  $\text{Bi}(\text{Sc}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_3$  [52]. Foram estudadas também as manganitas de titânio com estrôncio no sistema  $\text{SrMn}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$  [53] e os titanatos de zircônia e chumbo  $\text{PbZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3$  [54]. Em todos estes trabalhos o objetivo foi conhecer o efeito das dopagens nas propriedades elétricas e magnéticas além de possibilitar um melhor entendimento sobre o fenômeno da magnetorresistência. No grupo das estruturas deficientes de oxigênio foram estudados os espinélios com Manganês do tipo  $\text{TbMn}_2\text{O}_{5-\gamma}$  [55] e  $\text{DyMn}_2\text{O}_{5-\gamma}$  [56] enquanto que nos titanatos foram estudadas as influências tanto do Chumbo como do Bário nos sistemas  $\text{PbTiO}_3$  [57] e  $\text{BaTiO}_3$  [58, 59, 60]. Assim, foi possível observar o acoplamento das propriedades elétricas e magnéticas juntamente com os efeitos sobre os ordenamentos magnéticos e suas temperaturas de transição.

Nos primeiros estudos sobre a multiferroicidade realizado em perovskitas, analisou-se o

efeito da magnetorresistência no sistema  $\text{LaMnO}_3$  [4] e no sistema  $\text{YMnO}_3$  [33]. Este trabalho demonstrou o efeito da magnetoeletricidade através de uma anomalia na constante dielétrica. Estes materiais foram preparados pelo método convencional de preparação de cerâmicas, com tratamento térmico de sinterização feito a 1573K por 12h. A temperatura de ordenamento ferroelétrico e ferromagnética ( $T_C$ ) foi determinada serem 400 K e 914 K, respectivamente enquanto que a temperatura de transição antiferromagnética-ferro ( $T_N$ ) acontece em 80 K. O efeito magnetorresistivo foi calculado na ordem de 15% para este material.

O primeiro tratamento sistemático sobre o estudo da magnetoeletricidade nas manganitas de lantânio demonstrou que o sistema  $\text{LaMnO}_3$  acopla o estado antiferromagnético com o ferroelétrico com uma hibridização 3d-2p que provoca um duplo potencial e um estado misto de ocupação na camada  $d$ , quebrando assim a regra  $d^n$  para o ordenamento magnético e ferroelétrico [30].

A perovskita  $\text{LaNiO}_3$  é um material antiferromagnético-isolante com acoplamento elétron-fônon que expande o gap de energia abaixo da temperatura de transição metal-isolante. Isto é provocado pela expansão e contração dos octaedros de níquel ( $\text{Ni}_1$  e  $\text{Ni}_2$ ) que estão acomodados na estrutura monoclinica. Sabe-se também que estes átomos apresentam um desproporcionamento de cargas com valores de valência na ordem de 3,3 e 2,7 respectivamente [34].

Na primeira vez que a perovskita dupla  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  foi estudada, este material tinha estrutura ortorrômbica (SG=Pnma) [35], quando preparada pelo método químico da decomposição de nitratos. Este material revelou ser um diamagneto-semicondutor. Foi observada uma dependência estrutural com a temperatura, onde uma transição para a estrutura monoclinica (SG= $P2_1/n$ ) acontecia a 300 K e outra, para romboédrica ( $R\bar{3}$ ) acontecia a 625K. Em 400 K foi detectado um ordenamento ferroelétrico que se estabiliza em 600 K próxima à fase romboédrica.

A perovskita simples  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$  [36] preparada pela reação do estado sólido e tratada termicamente entre 1273K e 1573K por 48h, mostrou magnetização (em baixo campo, aproximadamente 100 Oe) com característica de dois tipos de ordenamentos. A análise de difração de raio-x após refinamento Rietveld revelou a presença de um material bifásico (ortorrômbico + romboédrico). A fase romboédrica que tem um fator de distorção menor que a fase ortorrômbica possui uma temperatura de ordenamento ferromagnético maior que a fase ortorrômbica. Isto acontece porque as forças de interações de troca são diminuídas quando o ângulo das ligações químicas entre B-O-B diminui, revelado pela transição romboédrica→ortorrômbica. O estudo mostrou também que o sistema apresenta um desproporcionamento de cargas entre Mn e Ni, mostrando que a diferença estrutural pode acomodar esta diferença entre os raios iônicos.

Dass e Goodenough [37] prepararam a perovskita dupla deficiente de oxigênio  $\text{La}_2\text{CoMnO}_{6-\gamma}$

pelo método Pechini. Esta deficiência foi provocada pelos diferentes métodos de resfriamento deste material após tratamento térmico a 1623K por 12h. Os diferentes modos de resfriamento aplicados a este material produziram materiais com deficiências de oxigênio e diferentes estrutura e propriedades magnéticas. Foi constatado, por exemplo, que o sistema sem deficiência de oxigênio apresenta estrutura monoclinica ( $P2_1/n$ ) com  $T_C=226K$ , ordenada com sítios antiferromagnéticos de  $Mn^{4+}-O-Mn^{4+}$  e  $Co^{2+}-O-Co^{4+}$  com poucos clusters de  $Mn^{3+}-O-Mn^{3+}$  (com dois sítios em média). A fase  $La_2CoMnO_{6-\gamma}$  com  $\gamma=0,05$  apresentou  $T_C=134K$  e estrutura ortorrômbica ( $SG=Pbnm$ ), desordenada com sítios de  $Mn^{3+}$  e  $Co^{3+}$  acoplados ferromagneticamente após tratamento térmico a 873K por 6h.

Bull, Gleeson e Knight (2003) [38] prepararam o sistema  $La_2CoMnO_6$  (LCM) pelo método da decomposição dos nitratos, com tratamento térmico final a 1373K por 16h. Resultados de difração de nêutrons em ambiente com temperatura controlada, temperatura ambiente e 673K revelaram que o sistema é monoclinico ( $SG=P21/n$ ) com ordenamento preferencial dos átomos de Co em relação aos sítios de Mn na ordem entre 85% e 90%. Em temperaturas maiores que 1473 K o sistema apresentou uma transição estrutural para a forma romboédrica com ordenamentos preferenciais de 80% a 85% respectivamente.

Um estudo sobre a influencia dos lantanídeos ( $La^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$  e  $Gd^{3+}$ ) no sistema  $Ln_2CoMnO_6$  (LCM) tratados termicamente a 1373K por 16h foi realizado por Bull e colaboradores [39]. A substituição dos lantanídeos foi proposta para avaliar os efeitos nas distorções dos octaedros. Nenhuma mudança significativa foi detectada nos parâmetros de posicionamento dos octaedros. Verificou-se sim, uma mudança no ângulo de inclinação destes, o que foi justificada pela necessidade de ser mantida a sobreposição dos níveis de energia entre os orbitais de  $O^{2-}$  e  $Ln^{3+}$  provocados pela falha na estequiometria. Por sua vez a distorção dos octaedros está relacionada aos ângulos entre as ligações B-O-B', que vão determinar a força do acoplamento entre as propriedades magnéticas do material.

Os sistemas  $SrFe_{0,5}Mn_{0,5}O_{6-\gamma}$  e  $Sr_{0,2}Fe_{0,8}Mn_{0,2}O_{6-\gamma}$  são utilizados para produzir células combustíveis, sensores e membranas cerâmicas para separação de oxigênio [40]. Estes materiais foram preparados pela reação do estado sólido e revelaram deficiência de oxigênio de 23% e 57%, respectivamente. Estes dois sistemas são cúbicos com valências médias dos cátions de 3,56 e 3,25 respectivamente. Medidas de condutividade elétrica revelaram que esses materiais são semicondutores até a temperatura de 723K e se comportam metalicamente a partir desta temperatura.

Uma distorção tetragonal  $SG=I4/m$  foi demonstrada para o molibdato de estrôncio-cobalto ( $Sr_2CoMoO_6$ ) feito pelo método convencional de preparação cerâmica [41]. O molibdato de estrôncio-níquel ( $Sr_2NiMoO_6$ ) feito também pelo método convencional e com tratamento tér-

mico a 1623K por 48h mostrou possuir a mesma estrutura tetragonal ( $SG=I4/m$ ) à temperatura ambiente e uma transição estrutural cúbica ( $SG=Fm-3m$ ) a partir de 600 K provocada pela distorção no dodecaedro  $SrO_{12}$ . O material mostrou ser paramagnético a temperatura ambiente apresentando um ordenamento ferromagnético abaixo de 225K e uma transição para o estado antiferromagnético em 80 K. Os estados de valência são  $2^+$  e  $6^+$  para Ni e Mo respectivamente [42].

Ainda sobre as manganitas duplas de lantânio, alguns pesquisadores [41] estudaram o sistema  $La_2NiMnO_6$  e constataram que este material apresenta uma coexistência estrutural entre as fases romboédricas ( $SG=R\bar{3}$ ) e monoclinicas ( $SG=P2_1/n$ ) a temperatura ambiente. Em alta temperatura existe uma decomposição-transformação da fase monoclinica enquanto que em baixa temperatura (abaixo da temperatura ambiente) a fase dominante é a monoclinica. Através de estudos de primeiros princípios (DFT, do inglês *Density functional theory* [?]) determinou-se que este material é um isolante ferromagnético governado pela interação de super-troca. Em estudos das perovskitas clássicas do tipo  $BaTiO_3$  e  $BiFeO_3$  [18, 19, 31, 59, 60, 62, 63] verificou-se o efeito magnetoeletrico. Este material tem caracteristicamente revelado um maior impacto da ferroeletricidade comparado ao ferromagnetismo e suas polarizações magnéticas e elétricas são espontâneas. As respostas magnéticas têm demonstrado baixos valores comparados à polarização elétrica e foi previsto que a substituição do Fe pelo Mn no sistema  $BiFeO_3$  levaria a um aumento nas propriedades ferromagnéticas desta perovskita. Como resultado constatou-se uma redução nas características ferroelétricas deste material e um pequeno aumento no magnetismo [18].

Até a presente data foram estudados as seguintes perovskitas duplas:  $La_2CoMnO_6$  [32, 35, 38, 39, 37],  $La_2NiMnO_6$  [38, 39, 41],  $Sr_2FeMnO_6$  [61],  $Sr_2NiMoO_6$  [42] e o  $Sr_2CoMoO_6$  [1].

Apesar da recente história destes materiais verificou-se que a grande maioria deles foi feita através da reação do estado sólido, enquanto que apenas 5% dos trabalhos aqui citados foram preparados por rotas químicas (sol-gel e Pechini) ou por decomposição de nitratos em baixa temperatura. Neste trabalho propõe-se a preparação pelo método da síntese da combustão do sistema tipo perovskita dupla a base de manganitas, do tipo  $A_2BMn^{3+}O_6$  onde no sítio A são introduzidos átomos de  $La^{3+}$  e no sítio B o metal de transição  $Co^{3+}$ .

### 3.3 Propriedades Magnéticas dos Materiais

O magnetismo é um fenômeno originado do movimento de cargas elétricas. As propriedades magnéticas de um material são atribuídas aos momentos magnéticos dos elétrons que estão nas

camadas incompletas dos átomos. Durante o processo de preparação dos materiais de caracter fortemente iônico, os elementos químicos ganham ou perdem elétrons, fazendo com que sua última camada fique totalmente preenchida, resultando num momento magnético nulo. Com os metais de transição, entretanto, isto não ocorre porque no processo de formação do composto, os metais compartilham os elétrons da camada mais interna ( $4s$ ) e deixam a camada  $3d$  incompleta, formando assim um material com momento magnético total não nulo. Semelhantemente aos elementos citados acima, os elementos terras raras perdem elétrons da camada  $6s$ , ficando com a camada  $4f$  incompleta, o que implica em momentos magnéticos permanentes não nulos[98].

Em um material isotrópico qualquer, sob ação de um campo magnético, o vetor indução magnética  $\vec{B}$  é dado por

$$\vec{B} = \mu(\vec{H} + \vec{M}) \quad (3.8)$$

onde  $\mu$  é a permeabilidade magnética do material e  $\vec{H}$  é o campo magnético aplicado.

A susceptibilidade magnética de um material isotrópico é dada por

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (3.9)$$

A partir do comportamento da susceptibilidade magnética, é possível inferir como um sistema reage ao campo magnético aplicado.

Desta forma os materiais magnéticos podem ser classificados como: diamagnéticos ( $\chi < 0$ ), paramagnéticos ( $\chi > 0$ ) e ferromagnéticos ( $\chi \gg 0$ ). Os valores das respectivas susceptibilidades, suas classificações, os parâmetros de influência do campo magnético externo (permeabilidade) e uma rápida descrição do comportamento dos spins sob a presença de campo são resumidos na Tabela 1.

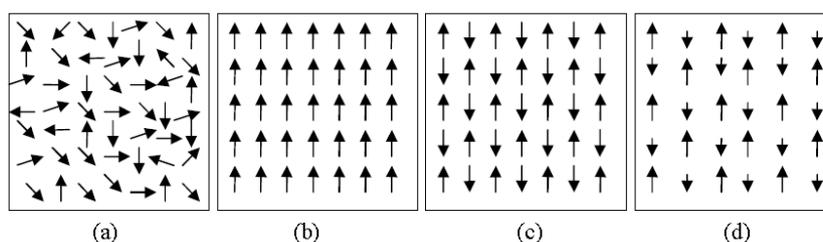
Materiais diamagnéticos, em campos nulos ( $\vec{H} = 0$ ) não possuem momento magnético permanente. Se um campo magnético é aplicado os elétrons respondem segundo a Lei de Lenz e produzem campo magnético contrário à variação do campo magnético aplicado.

Os materiais paramagnéticos possuem momentos magnéticos permanentes intrínsecos sem uma orientação comum, em campos nulos (Figura 3.3a). Os materiais considerados ferromagnéticos apresentam uma magnetização espontânea abaixo da temperatura de Curie, isto é os dipolos magnéticos se alinham mesmo na ausência de campo magnético (Figura 3.3b).

Os materiais ainda podem apresentar o estado antiferromagnético, neste estado os momentos de dipolo magnéticos permanentes localizados em subredes diferentes, estão alinhados antiparalelo (Figura 3.3c), desta forma esses momentos de dipolo se cancelam fazendo com que

**Tabela 3.1** Classificação dos materiais magnéticos

Valor da Susceptibilidade	Classe Magnética	$\mu_r$	Característica com $H \neq 0$	Característica com $H=0$
$-10^{-5}$	Diamagnético	$\mu < \mu_0$	Spins alinham-se antiparalelo ao campo aplicado	Spins não estão orientados
$10^{-5}$ a $10^{-2}$	Paramagnético	$\mu > \mu_0$	Spins desemparelhados alinham-se na direção do campo	Spins não estão orientados
$10^{-2}$ a $10^6$	Ferromagnético	$\mu \gg \mu_0$	Spins alinham-se paralelamente ao campo	Spins estão orientados em $T < T_C$

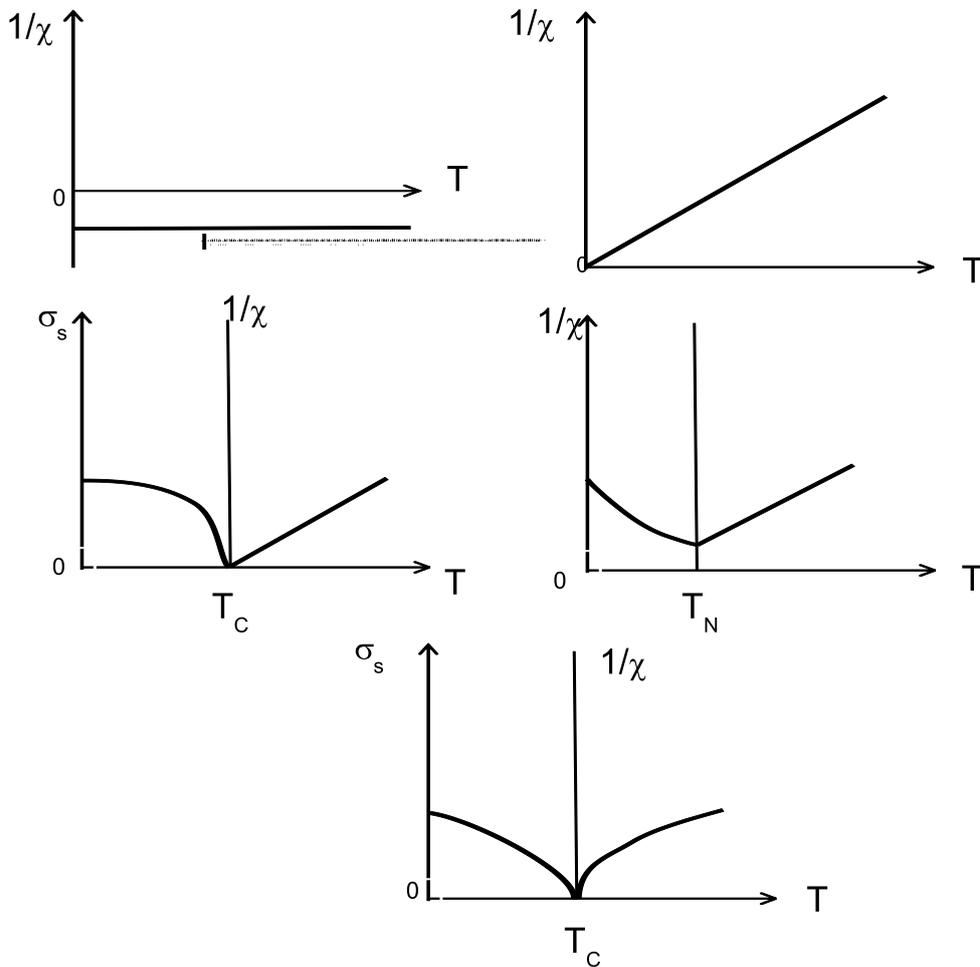
**Figura 3.3** Esquema das orientações dos dipolos magnéticos em materiais: (a) paramagnético, (b) ferromagnético, (c) antiferromagnético e (d) ferrimagnético.

esses materiais não apresentem uma magnetização espontânea não nula.

Outro possível ordenamento magnético é o ferrimagnético, no qual acontece um alinhamento semelhante aos antiferromagnéticos, porém com momentos de dipolos magnéticos antiparalelos com magnitude diferentes (figura 3.3d), fazendo com que estes materiais tenham uma magnetização resultante não nula.

A dependência da susceptibilidade magnética dos diversos materiais magnéticos são descritos pelas Leis de Curie e Curie-Weiss. As substâncias paramagnéticas obedecem à Lei de Curie que é dada por:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (3.10)$$



**Figura 3.4** Representação da dependência da magnetização, susceptibilidade magnética e do inverso da susceptibilidade com a temperatura. Susceptibilidade magnética para um material paramagnético de Pauli e diamagnético (a), susceptibilidade magnética para um paramagnético (b), magnetização e inverso da susceptibilidade para um material: ferromagnético (c), antiferromagnético (d) e ferrimagnético (e).

em que  $C$  é a constante de Curie. Os materiais ferro, ferri e antiferromagnéticos frequentemente seguem a Lei de Curie-Weiss, para temperaturas acima da temperatura de ordenamento magnético, onde a susceptibilidade pode ser expressa pela equação 3.11:

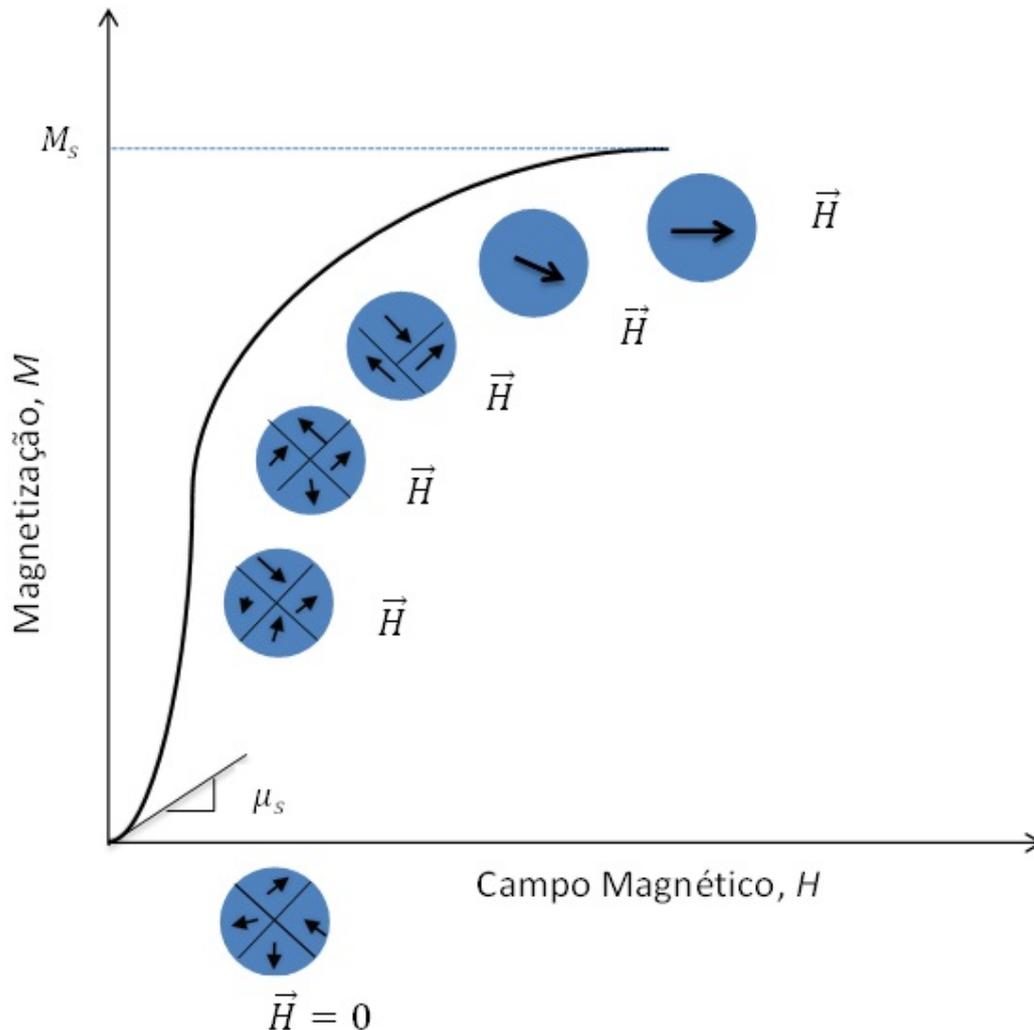
$$\chi_{CW} = \frac{C}{T - \theta_C} \quad (3.11)$$

onde  $\chi_{CW}$  é a susceptibilidade de Curie-Weiss,  $C$  é uma constante,  $T$  é a temperatura do sistema e  $\theta_C$  é a temperatura de Curie e a constante ( $C$ ) é dado por:

$$C = \frac{N\mu_B^2 g^2 J(J+1)}{3KB} \quad (3.12)$$

onde  $N$  é o número de elementos magnéticos,  $\mu_B$  é o valor do magneton de Bohr,  $g^2_J$  é o fator giroscópico de Landé,  $J(J+1)$  o momento magnético angular e  $k_B$  é o valor da constante de Boltzmann.

A dependência da magnetização com a temperatura de material magnético é apresentada na Figura 3.4. Na Figura 3.5 apresentamos a curva de magnetização em função do campo magnético aplicado para um material ferromagnético inicialmente desmagnetizado.

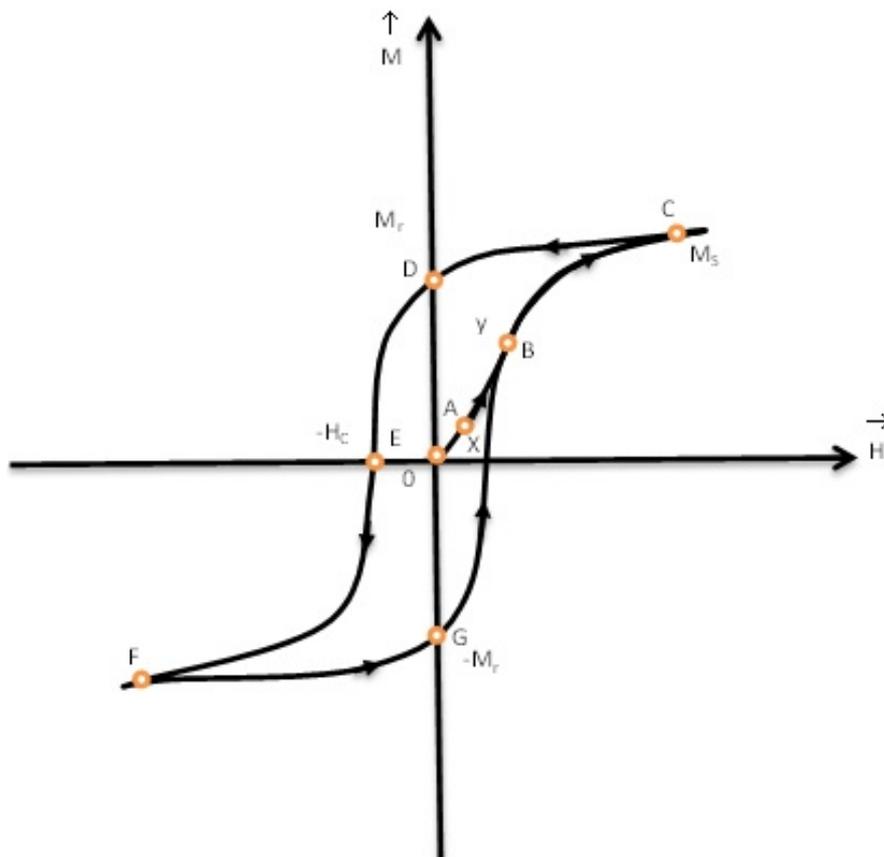


**Figura 3.5** Curva de magnetização em função de campo magnético externo aplicado, para um material ferromagnético inicialmente desmagnetizado. Está representado o deslocamento das regiões de domínio no sentido do eixo fácil de magnetização até a saturação de magnetização (adaptado de Callister [65]).

Sob a influência de um campo magnético externo  $\vec{H}$  aplicado em materiais ferromagnéticos, o momento magnético da rede aumenta e ocorrem mudanças nos domínios magnéticos. Quando o campo magnético está presente, o domínio cujo vetor de magnetização é mais pró-

ximo da direção do campo (eixo fácil de magnetização) cresce à custa daquele que está menos favoravelmente orientado. Desta maneira pode-se perceber que o processo de magnetização é um processo de crescimento e deslocamento das paredes de domínio até a obtenção da saturação. Na Figura 3.6 apresentamos uma curva de histerese típica de um material ferromagnético [65].

A curva de magnetização em função do campo é usualmente dividida em três partes. Na região OA (Figura 3.6) o movimento das paredes de domínio é reversível, isto é, com a remoção do campo as paredes voltam às suas posições originais. Na segunda parte da curva, em campos magnéticos mais altos, no segmento AB, a mudança das paredes de domínio é irreversível. Na terceira parte (BC), em campos magnéticos ainda mais altos, acontece a remoção parcial ou total das paredes dos domínios e a variação na magnetização do material se dá em virtude da reorientação dos dipolos restantes no sentido do campo magnético.



**Figura 3.6** Curva de histerese magnética típica de um material ferromagnético [65]

No ponto C o material apresenta um domínio único com direção de magnetização paralela à direção do campo magnético externo  $\vec{H}$  aplicado. Neste ponto também, o aumento do campo

magnético  $\vec{H}$  não aumentará mais a magnetização do material e este valor é denominado magnetização de saturação,  $M_s$ . Após atingir o ponto C, e reduzindo-se a intensidade do campo magnético à zero chega-se ao ponto D onde resta uma magnetização remanente  $M_r$  (magnetização na ausência de campo magnético). Invertendo-se o sentido do campo atinge-se o ponto E, onde a magnetização é nula. O campo  $H_C$  é conhecido como campo coercitivo. Quando o campo magnético inverso é continuamente aplicado atinge-se o ponto F e depois volta-se ao ponto C, obtendo-se assim a curva CDEFGC, conhecida como curva de histerese magnética.

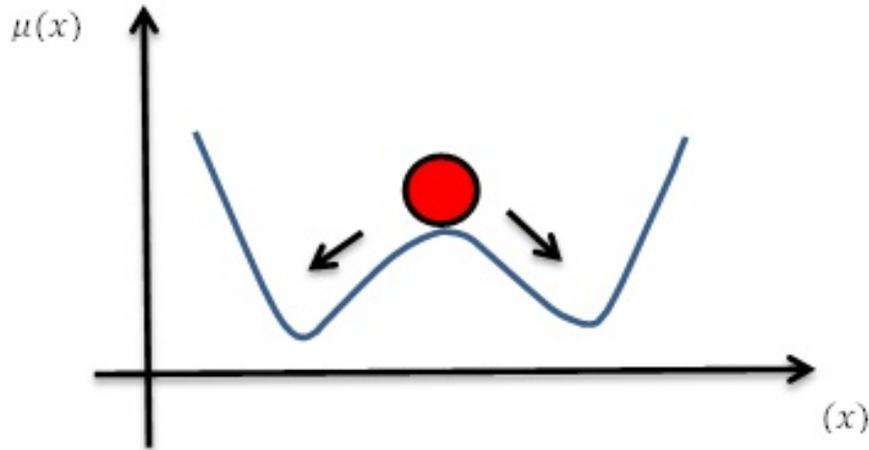
A forma e o tamanho da curva de histerese de um material variam de acordo com a composição e as condições de preparação do material sendo caracterizada pela remanência  $M_r$ , pelo campo coercitivo,  $H_C$  e pela magnetização de saturação  $M_s$ , parâmetros esses que permitem avaliar a adequação do material ferromagnético para uma determinada aplicação.

### 3.4 Materiais Ferroelétricos

Os materiais ferroelétricos são utilizados em dispositivos eletrônicos como sensores, micro-motores, memórias de computador entre outros. Esses materiais são dielétricos, não conduzem corrente elétrica, não dispõem de portadores de carga livre que possam se deslocar pelo material com a aplicação de um campo elétrico externo. Exibem dipolos elétricos orientados espontaneamente mesmo sem a aplicação de um campo elétrico externo. Para um material ser considerado ferroelétrico além de exibir uma polarização espontânea, a polarização deve poder ser invertida com a inversão do sentido do campo elétrico externo e sua direção de polarização é controlada pela simetria do cristal.

Materiais com ligações do tipo iônica são estáveis por causa das forças de repulsão de curto-alcance entre as nuvens de elétrons dos átomos vizinhos. A existência ou ausência da ferroeletricidade é determinada por um balanço entre estas forças de repulsão, que favorecem uma estrutura simétrica não-ferroelétrica e ligações adicionais que devem estabilizar a fase ferroelétrica. A assimetria ocorre quando um ferroelétrico, na fase apolar em altas temperaturas, é resfriado e assume uma nova forma distorcida, assimétrica ou polar. Nessa fase a posição de mínima energia não é mais a posição central da estrutura. Em vez disso serão duas posições de mínimo e o íon apresentará um potencial de poço duplo (Figura 3.7). Essas duas posições resultam em um dipolo elétrico permanente que pode ser reversível quando se aplica um campo elétrico externo. Uma vez retirado o campo, o íon permanece nessa posição apresentando polarização espontânea, pois ela também é uma região de mínimo.

A polarização  $\vec{P}$  é definida como o momento de dipolo por unidade de volume e é dado



**Figura 3.7** Energia potencial característica de um poço duplo em função da posição do íon na direção da polarização espontânea [65]

por:

$$\vec{P} = \frac{q \cdot \vec{x}}{V}, \quad (3.13)$$

onde  $q$  é a carga do íon deslocado,  $\vec{x}$  o deslocamento e  $V$  o volume da célula unitária. Para um material isotrópico na presença de um campo elétrico externo podemos definir o vetor deslocamento elétrico como:

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} + \vec{P} \quad (3.14)$$

onde  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo,  $\vec{E}$  o campo elétrico e  $\vec{P}$  a polarização. Alguns materiais ferroelétricos apresentam mais de uma fase ferroelétrica. O composto  $\text{BaTiO}_3$  por exemplo, possui uma simetria cúbica em altas temperaturas, na temperatura ambiente é tetragonal, e abaixo de 197K possui simetria romboédrica. Essas transições de fase estruturais levam a diferentes direções de polarização espontânea e a diferentes valores de polarização em módulo, normalmente no eixo em que estão localizados os átomos do octaedro central [30].

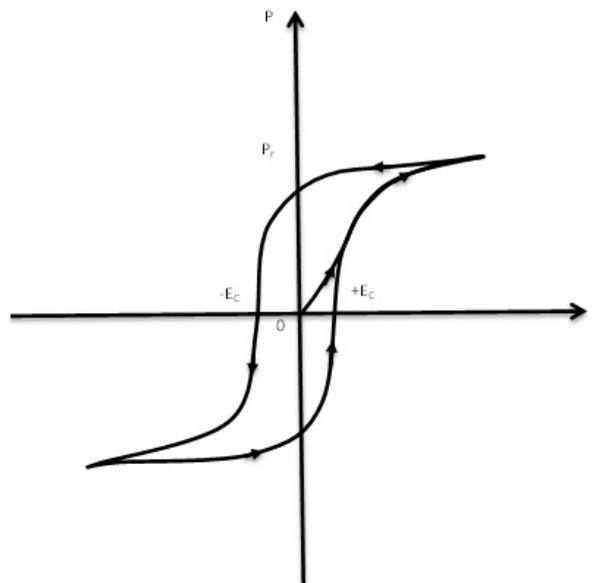
Certos materiais apresentam uma fase ordenada muito perto da fase polar, eles apresentam uma fase anti-polar onde íons de células unitárias adjacentes, se polarizam em sentidos contrários. Quando esse material é submetido a um campo elétrico essa fase antiferroelétrica é invertida para uma fase ferroelétrica. Esse fenômeno chamado de antiferroeletricidade foi previsto primeiramente por Kittel em 1951 [64].

Materiais que apresentam ligações iônicas são mais estáveis por causa das repulsões de

curto alcance entre duas nuvens eletrônicas adjacentes. Nas perovskitas de baixa simetria com estruturas tetragonal, ortorrômbica ou romboédrica, a ferroeletricidade se faz presente por um crescente esforço da distorção nos dipolos elétricos. Em 1990, Cohen e Krakauer [66] provaram que este tipo de distorção ferroelétrica é causada por uma forte ligação direcional em um processo de hibridização entre os orbitais O-2p e M-3d vazios ou parcialmente vazios (onde O=oxigênio e M=metal de transição), e que quanto maior for a distância entre os orbitais de M com relação ao orbital do oxigênio, maior será a polarizabilidade do material.

A ferroeletricidade é explicada por duas teorias fenomenológicas complementares, uma explica o comportamento do material em altas temperaturas, que é explicada pelo efeito ordem-desordem, enquanto a outra explica o comportamento ferroelétrico à baixa temperatura devido aos efeitos vibracionais da fraca interação elétron-rede, chamado de modelo "modo-suave"[66].

Nas perovskitas duplas onde um dos metais é o manganês, o modelo ordem-desordem é demonstrado pelo fato de que para o sistema reduzir sua energia, os átomos do cátion B preferencialmente buscam um alinhamento ao longo da direção  $\langle 111 \rangle$  em altas temperaturas. Em baixa temperatura a simetria da fase é que vai determinar a direção preferencial ao longo da família  $\langle 111 \rangle$ .



**Figura 3.8** Curva de histerese típica para materiais ferroelétricos

Admite-se que em altas temperaturas existe uma força restauradora que conduz o cátion B a sua posição centro-simétrica. A partir de  $T_C$  e à baixa temperatura, os fônons são os responsáveis por manter o ordenamento. A ferroeletricidade a partir de agora não é somente provocada pelos dipolos provocados pelo cátion B, passa a ser provocada pelos dipolos criados

também pelo cátion A [64].

É interessante observar que para esses materiais o cátion B da estrutura perovskita é o que faz com que os elétrons do estado  $3d$  seja o primeiro nível de energia não ocupado, e tende a se hibridizar com os íons do estado  $2p$  do oxigênio. Outras perovskitas ferroelétricas com metais de transição também possuem o orbital  $d$  do cátion B desocupado. Em contraste, a ocupação do orbital  $d$  é condição necessária para a existência de momentos magnéticos e consequentemente ordenamento magnético.

Ao se considerar um determinado volume de um cristal, e não somente a célula unitária deste, um material ferroelétrico está dividido em diversas regiões cada qual polarizada aleatoriamente em uma determinada direção, de forma a minimizar a energia do cristal e resultando em uma polarização nula. Essas regiões são chamadas de domínios ferroelétricos [67]. Para polarizar esse volume é necessário aplicar um campo elétrico para forçar os domínios a se alinharem paralelamente à direção do campo.

A ferroeletricidade é caracterizada principalmente pela curva de histerese (Figura 3.8) da polarização do material em função da aplicação de um campo elétrico externo [67]. Quando o campo elétrico é removido, uma polarização remanescente,  $P_r$ , é observada. Para que haja reorientação dos dipolos e domínios elétricos, responsáveis pelo efeito ferroelétrico, a amostra deve ser submetida a um campo elétrico mínimo capaz de romper a barreira de potencial. Esse campo é indicado na Figura 3.7, como campo coercitivo ( $E_c$ ).

Aplicando-se um campo elétrico suficientemente alto todos os dipolos são alinhados com esse campo e a polarização de saturação é alcançada.

### 3.5 Método da Combustão

As propriedades das cerâmicas dependem fortemente das características dos materiais precursores, da densificação, da isenção de defeitos e da ausência de fases secundárias. As metodologias tradicionais de preparo de pós cerâmicos têm sido lentamente substituídas por processos mais precisos, de menor custo, mais rápidos e mais seguros. Tempo, agregação de valor e técnicas limpas são as palavras-chave que adjetivam os atuais processos de produção das cerâmicas avançadas. Hoje em dia as técnicas convencionais de preparação de óxidos cerâmicos como a reação do estado sólido, são vistas como consumidoras de energia e a sua total conversão à fase desejada não é garantida, em virtude dos consecutivos ciclos de manuseio dos pós nas etapas de sinterização.

Os métodos recentemente usados na preparação das cerâmicas avançadas enfatizam a obtenção da fase desejada em baixa temperatura. Produzem grãos em escala nanométrica com grande área superficial. Alguns destes métodos, como o sol-gel por exemplo, utilizam precursores de alto custo que acabam por encarecer ainda mais o processo, inviabilizando o preparo do material em grande escala.

A síntese da combustão é um método de preparação de cerâmicas avançadas que produz óxidos ou compostos-óxidos desaglomerados com alta cristalinidade [68]. É uma técnica relativamente nova que é capaz de produzir com rapidez óxidos cristalinos, com alta área específica, estreita distribuição de tamanho de partículas, simplicidade no procedimento experimental e baixo consumo de energia. Como desvantagem, os pós produzidos podem apresentar maior reatividade, baixa densidade de empacotamento e conseqüentemente baixa densificação.

O método da combustão é extremamente exotérmico e é preparado em três etapas: 1. preparação das soluções aquosas e formação do gel; 2. evaporação do gel, ignição e combustão; e 3. tratamento do material pós-combustão.

Na primeira etapa, soluções aquosas dos materiais precursores em quantidades estequiométricas são preparadas, misturadas e levadas para evaporar em temperatura próximas a 100°C, onde acontece a formação de um gel espumoso e opaco (dependendo do combustível o gel pode ser límpido). Na segunda etapa o método faz uso de uma temperatura de aquecimento que pode variar entre 300°C e 500°C para a evaporação do restante da água e iniciar a reação (ignição), por uma reação exotérmica do tipo Redox, produtora de gases que é auto-propagante e produz volumosas partículas finas em poucos segundos.

Compostos orgânicos ricos em carbono, hidrogênio e/ou nitrogênio são utilizados como redutores, misturados a oxidantes (nitratos ou cloretos) que se decompõem auto-cataliticamente na produção do composto final [74]. O calor produzido na reação é devido à oxidação do grupo

$\text{NH}_4$  reduzindo-se a  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  pela molécula do nitrato ( $\text{M}(\text{NO}_3)_x$ ), onde M pode ser metais de transição, alcalinos terrosos ou lantanídeos. A combustão produz uma rápida chama que é acompanhada pela evolução dos gases culminando na produção de pós. Dependendo do tipo do combustível e da razão oxidantes/redutores, a terceira etapa será ativada, pois a exotermicidade não produzirá calor suficiente para formar inteiramente a fase desejada, indicando a necessidade de tratamentos térmicos complementares para concluir a decomposição.

Patil e colaboradores (1997) [71] comentam que outros tipos de gases podem ser produzidos durante a reação da combustão, tais como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$  e  $\text{HCl}$ , dependendo da mistura de precursores e combustíveis, o que enseja que este procedimento deva ser feito em câmara com exaustão.

Segundo alguns autores [72, 73], ao se utilizar teor de uréia em excesso na reação, os gases gerados são liberados mais rapidamente e com maior dissipação de energia, reduzindo assim a quantidade de energia disponível para a sinterização e cristalização e evitando-se a formação de aglomerados duros e/ou crescimento das partículas.

No campo da Química dos Propelentes e Explosivos, a mistura de combustível e oxidante é comumente caracterizada pelo termo da razão de mistura ( $\phi$ ), que é formada pela relação combustível/oxidante na mistura denominada aqui razão equivalente ( $\phi_e$ ) e pelo coeficiente estequiométrico ( $\phi_s$ ), que é o fator que vai produzir a massa necessária do material [68, 74]. A equação 3.15 descreve a razão de mistura. A deficiência ou excesso de combustível na mistura é determinado pela razão entre o fator de valência para os oxidantes ( $r_o$ ) e o fator de valência dos redutores ( $r_c$ ) como mostra a equação 3.15 e 3.16.

$$\phi = \frac{\phi_e}{\phi_s} \quad (3.15)$$

$$\phi_e = \frac{r_o}{r_c} \quad (3.16)$$

Para valores de  $\phi > 1$ , a mistura é considerada deficiente em combustível; para  $\phi_e < 1$  a mistura é rica em combustível; e  $\phi = 1$  para sistemas misturados estequiometricamente [68]. Para estes autores, a expressão que define  $\phi$  não considera a energia elementar contida simultaneamente nos elementos oxidantes e redutores, particularmente nos casos em que o combustível contém simultaneamente elementos oxidantes e redutores. Assim, para incluir o efeito da energia dos elementos que constituem a mistura de combustão, que seria a valência dos elementos envolvidos, Jain [74] propôs outro parâmetro,  $\phi_v$ , denotado coeficiente estequiométrico dos elementos e definido pela equação 3.18:

$$\phi_e = \frac{(\text{comp. dos elementos oxidantes})}{(\text{comp. dos elementos redutores})} \quad (3.17)$$

$$\phi_v = \frac{\Sigma(\text{coef. do elemento oxidante na formula especifica } x \text{ valencia})}{\Sigma(\text{coef. do elemento redutor na formula especifica } x \text{ valencia})} \quad (3.18)$$

Um método mais simples, também aplicável a sistemas com mais de dois componentes, para determinar rapidamente a estequiometria do sistema foi proposto por Jain [74]. O método baseia-se no cálculo da valência total do combustível e do oxidante. A mistura é estequiométrica quando o valor das respectivas valências for igual, desta forma podemos concluir que a mistura será estequiométrica quando o valor total das valências positivas for igual ao valor total das valências negativas, como podemos observar nas equações abaixo:

$$\phi_e = 1 = \frac{\Sigma(\text{coef. do elemento oxidante na formula especifica } x \text{ valencia})}{\Sigma(\text{coef. do elemento redutor na formula especifica } x \text{ valencia})} \quad (3.19)$$

$$\Sigma(\text{coef. elem. oxid. na frm. espec. } x \text{ valencia}) + \Sigma(\text{coef. elem. redut. na form. espec. } x \text{ valencia}) = 0 \quad (3.20)$$

Para a resolução dos cálculos acima os elementos são considerados com as valências que apresentam nos produtos gasosos da reação de combustão, que são CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e N<sub>2</sub>. Os elementos C e H são considerados como elementos redutores com valências correspondentes a +4 e a +1. O oxigênio é considerado um elemento oxidante com valência -2 e o nitrogênio apresenta valência zero, segundo [68]. Foi observado por Rubi e colaboradores [69] que o mecanismo da reação de combustão pode ser resumido nos seguintes passos:

1. Fusão dos nitratos e da uréia com a eliminação das águas de hidratação;
2. Decomposição da uréia em biureto e NH<sub>3</sub> a 240°C e do biureto em ácido cianúrico (HNCO)<sub>3</sub> a 360°C além dos nitratos formando óxidos de nitrogênio;
3. Ignição dos produtos de decomposição da uréia e nitratos, provocando calor com tem-

peratura de  $1200 \pm 100^\circ\text{C}$ , garantindo energeticamente a formação do óxido a partir dos precursores gelificados, formados por cadeias poliméricas de ácido cianúrico e gel hidroxonitroso dos íons metálicos.

## CAPÍTULO 4

# Materiais e Métodos

### 4.1 Materiais

As amostras estudadas neste trabalho foram preparadas usando os seguintes reagentes:

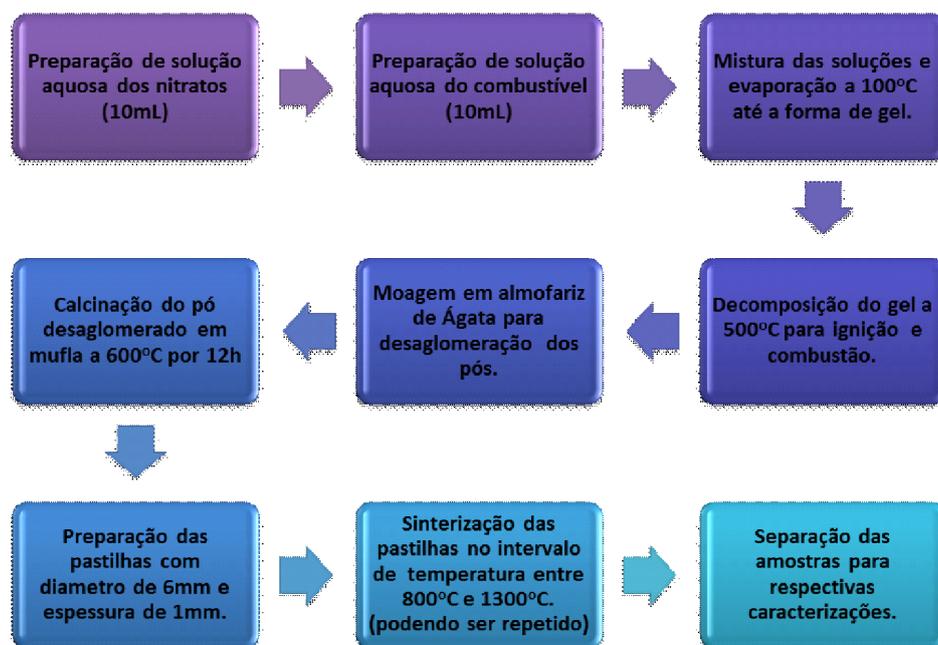
- Nitrato de Lantânio -  $\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  da Aldrich com 99,99% de pureza;
- Nitrato de Cobalto -  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  da Aldrich com 99,99% de pureza;
- Nitrato de Manganês -  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  da Aldrich com 99,99% de pureza;
- Uréia -  $((\text{NH}_2)_2\text{CO})$  da Aldrich;
- $\text{HNO}_3$  65% da Quimex com 99,9% de pureza;
- $\text{NH}_4\text{OH}$  sol da Quimex com 99,5% de pureza;

#### 4.1.1 Preparação dos Materiais

As amostras foram preparadas pelo método da combustão, segundo [70, 74], utilizando-se como combustível orgânico, como a uréia  $((\text{NH}_2)_2\text{CO})$ . Com a mistura de soluções aquosas dos nitratos de metais de transição, do lantanídeo e da uréia, após a evaporação da água livre, formação do gel e da ignição-combustão, o sistema  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  foi obtido na forma de pó. Após a combustão os pós foram moídos em almofariz de ágata para desaglomeração dos grumos e transformação em pastilhas.

Inicialmente os pós foram submetidos a calcinação em forno de mufla a  $600^\circ\text{C}$  por 16h, seguido de moagem e prensagem na forma de pastilhas com 6 mm de diâmetro e 1 mm de espessura. A fim de conhecer a cinética de formação das fases do composto, uma sequência de tratamentos térmicos de sinterização foi realizada em seis amostras calcinadas dentro do intervalo de temperatura compreendido entre  $800^\circ\text{C}$  por 16h e  $1100^\circ\text{C}$ ,  $1200^\circ\text{C}$  e  $1300^\circ\text{C}$  por 2h. Analisando os resultados da caracterização estrutural destas amostras, foram escolhidas as temperaturas de  $800^\circ\text{C}$  e  $1300^\circ\text{C}$  como temperaturas padrão de tratamento e os tempos de

16h e 2h como tempos de sinterização. A figura 4.1 resume as etapas da síntese da combustão utilizada.



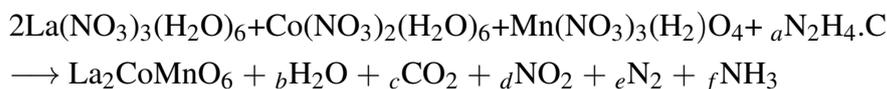
**Figura 4.1** Representação esquemática do método de obtenção das amostras dos óxidos

Após o procedimento de calcinação foram separadas pastilhas para serem tratadas termicamente a temperaturas de 800°C durante 16h e 1300°C por 2h em diferentes atmosferas e modos de esfriamentos. As pastilhas foram tratadas termicamente em três atmosferas diferentes, de oxigênio, de nitrogênio e ambiente, e em seguida esfriadas lentamente dentro do forno de mufla (2°C. min<sup>-1</sup>) ou rapidamente em atmosfera ambiente (180°C. min<sup>-1</sup>). Na tabela 4.1 são listadas as amostras estudadas e os procedimentos utilizados na preparação de cada uma delas.

A título de guia de informação, buscou-se relacionar na Tabela 4.1 a codificação das amostras em função da temperatura de tratamento térmico (onde o número representa as temperaturas de 6=600°C, 8=800°C e 13=1300°C), do modo de resfriamento (ANL=lento e QCH=rápido) e da atmosfera de tratamento (AR=ambiente, O2=oxigênio e N2=nitrogênio).

No esquema abaixo, é demonstrada a equação da reação química de combustão onde são ressaltados os tipos e as quantidades de gases produzidos durante a reação dos nitratos e a

uréia, levando-se em consideração as diferentes razões nitratos/combustível. Vale ressaltar que a troca do tipo de combustível irá provocar uma mudança na produção de outros tipos de gases, sempre em função do quantitativo de carbono, nitrogênio e hidrogênio contidos nos combustíveis orgânicos.



onde os índices  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$  e  $f$ , correspondem a coeficientes estequiométricos ( $a$ ) e molares que vão depender do tipo de combustível.

Amostra	Temperatura	Tempo	Atmosfera	Esfriamento
6ANLAR	600°C	16h	AMBIENTE	ANL
8ANLAR	800°C	12h	AMBIENTE	ANL
8ANLO2	800°C	12h	O <sub>2</sub>	ANL
8ANLN2	800°C	12h	N <sub>2</sub>	ANL
8QCHAR	800°C	12h	AMBIENTE	QCH
8QCHO2	800°C	12h	O <sub>2</sub>	QCH
8QCHN2	800°C	12h	N <sub>2</sub>	QCH
13ANLAR	1300°C	2h	AMBIENTE	ANL
13ANLO2	1300°C	2h	O <sub>2</sub>	ANL
13ANLN2	1300°C	2h	N <sub>2</sub>	ANL
13QCHAR	1300°C	2h	AMBIENTE	QCH
13QCHO2	1300°C	2h	O <sub>2</sub>	QCH
13QCHN2	1300°C	2h	N <sub>2</sub>	QCH

**Tabela 4.1** Codificação e rotina do procedimento de tratamento das amostras

## 4.2 Técnicas de Caracterização

Nesta seção apresentam-se as diversas técnicas utilizadas para caracterização estrutural, química e física dos materiais estudados neste trabalho:

- Os difratogramas de raios-X foram obtidos utilizando-se um difratômetro Siemens D5000 com radiação de Cu K $\alpha_1$  (1.54059Å) onde as medidas foram feitas no intervalo  $2\theta$  compreendido entre 10° e 80°, em passo de 0,01° e em tempos de aquisição entre 1s;
- As análises termogravimétricas foram realizadas no equipamento Shimadzu DTA-50, com fluxo de ar sintético de 50 mL/min, usando taxa de aquecimento constante de 10°C/min, amostras com massa de aproximadamente 70mg usando cadinhos de alumina;

- A microscopia eletrônica de varredura foi realizada em um microscópio JEOL JSM 5900 com tensão de operação de 20 kV e com EDS NORAN, trabalhando com amostras na forma de pó e pastilhas que foram metalizadas em um metalizador Sputter Coater BAL-TEC SCD 050 com corrente de operação de 45 mA, atmosfera de argônio e tempo de exposição de 60 segundos. Para este tipo de experimento, os aglomerados de partículas foram inicialmente diluídos em acetona, sônicos por 30 minutos, para sua efetiva desaglomeração e depositados em lâmina de silício;
- Medidas de magnetização em função da temperatura foram feitas com material na forma de pó em um magnetômetro da Quantun Design no intervalo de temperatura de 5 K a 300 K, utilizando-se os modos esfriado a campo nulo seguido de aquecimento na presença de campo (ZFC), e esfriado com campo (FC); e  $M \times H$  em campos que variaram entre -70000 Oe e 700000 Oe em temperaturas pré-determinadas;
- Medidas de transporte elétrico com corrente dc foram realizadas no material em forma de pastilhas utilizando-se o método das quatro pontas com montagem construída no laboratório no intervalo de temperatura entre 40 K e 300 K;

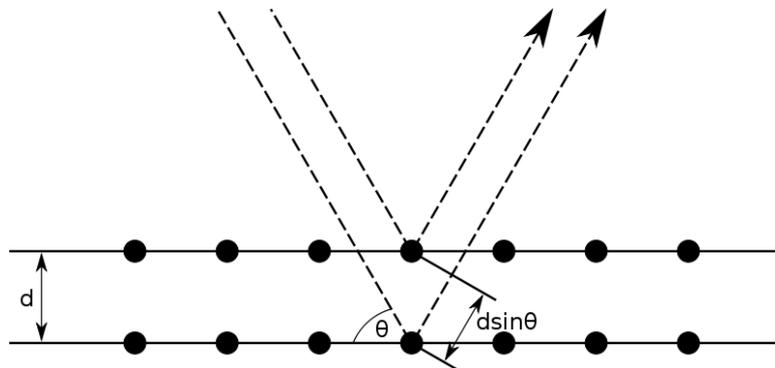
#### 4.2.1 Difratometria de Raios-X (DRX) e Análise Rietveld

##### 4.2.1.1 Difração de Raios X

Em um experimento de espalhamento de raios x sobre uma amostra obtêm-se os resultados da interação da radiação eletromagnética com a mesma. As distâncias entre os átomos em uma determinada estrutura cristalina são comparáveis ao comprimento da radiação de raios x. Assim é construído um gráfico da intensidade da onda refletida em função do ângulo de incidência, o ângulo de Bragg ( $\theta$ ) [65], obtendo-se um difratograma de raios x. Dependendo das condições de interferência, cada família de planos de átomos produz uma série de reflexões onde a partir desses padrões podem-se determinar os espaçamentos interplanares ( $d_{hkl}$ ).

Cada composto tem seu conjunto característico de valores de parâmetros de rede ( $d$ ) e relações de intensidades, os quais podem ser usados para a identificação do material. Os difratogramas de raios x são obtidos utilizando-se um difratômetro que pode ser ajustado para a obtenção da posição, da largura e da intensidade de cada linha de reflexão. A partir destes três parâmetros, podem ser obtidas informações sobre a natureza do material, sua quantidade (em uma mistura), os parâmetros da célula unitária, a cristalinidade e o tamanho médio dos cristalitos.

A idéia básica da difração está relacionada com a diferença de fase do comprimento de onda



**Figura 4.2** Representação esquemática da difração de raio-x [65]

dos feixes de raios x difratados pela amostra, sendo assim a diferença do caminho percorrido pelo feixe de raios x deve ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda ( $\lambda$ ) para interferência construtiva. As reflexões de ordem superior a 1 são de baixa intensidade, contribuindo essencialmente para a elevação da linha de base, de modo que a forma usual e prática da Lei de Bragg é escrita como:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta), \quad (4.1)$$

onde  $n$  é um número inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $d$  é o espaçamento interplanar e  $\theta$  é o ângulo de incidência, conforme o diagrama da Figura 4.2.

Cada material é caracterizado por um determinado grupo de simetria espacial, que define os conjuntos de planos  $hkl$  existentes e determina os possíveis planos de reflexões que são permitidos e os ângulos de Bragg.

A relação entre as distâncias interplanares e os parâmetros de rede, que definem as posições das reflexões no difratograma de raios x dependem da simetria. Para as estruturas cúbicas, romboédricas, monoclinicas e ortorrômbicas essas relações são dadas pelas equações abaixo:

$$d_{hkl} = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (4.2)$$

$$1/d^2 = [(h^2 + k^2 + l^2)\sin^2\alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2\alpha - \cos\alpha)]/[a^2(1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha)] \quad (4.3)$$

$$1/d^2 = (1/(\sin^2\beta))[(h^2/a^2) + ((k^2\sin^2\beta)/b^2)] + (l^2/c^2) - ((2hl\cos\beta)/ac) \quad (4.4)$$

$$1/d^2 = [(h^2/a^2) + (k^2/b^2) + (l^2/c^2)] \quad (4.5)$$

Assim, as posições das reflexões de Bragg dependem unicamente de parâmetros estruturais tais como grupo espacial (SG), que define os valores para  $hkl$  e de parâmetros de rede, que definem as distâncias interplanares [75].

A partir da análise do feixe difratado tiram-se informações sobre o arranjo atômico do cristal, ou seja, da simetria e das distâncias interatômicas que determinam a chamada célula unitária, buscando-se a determinação da correta estrutura cristalina. Existem seis sistemas de simetria cristalina: triclinico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, hexagonal e cúbico [78].

A Teoria de Grupos Puntuais trata dos possíveis arranjos de pontos equivalentes em torno de um determinado ponto único no espaço. Ao todo, são 32 grupos puntuais. Como resultados desta teoria têm-se um conjunto de símbolos de simetria que representam uma notação útil na descrição destas nas moléculas químicas, e também nos cristais únicos. Por outro lado, a Teoria de Grupos Espaciais é fundamental para a compreensão das estruturas cristalinas e do fenômeno de difração de raios X, pois desenvolve as coordenadas de posição para um numero ilimitado de arranjos em um cristal. Ao todo são 230 grupos espaciais, que se encontram classificados na International Tables for Crystallography.

#### 4.2.1.2 Tamanho Médio dos Cristalitos

O tamanho médio de cristalitos,  $D_{hkl}$ , pode ser obtido da largura à meia altura do pico de difração (FWLH), descontando-se a radiação de fundo e o alargamento experimental. Supondo que a convolução entre o alargamento causado pelo tamanho de grão e pelo instrumento de medida é uma função gaussiana, podemos escrever

$$B^2 = \beta^2 + b^2 \quad (4.6)$$

onde  $B$  é a largura da reflexão medida da amostra,  $b$  é a largura à meia altura da reflexão medida do padrão e  $\beta_{hkl}$  é o alargamento causado pelo efeito de tamanho de grão. O tamanho de cristalito numa dada direção  $\langle hkl \rangle$  pode ser determinado pela equação de Scherrer descrita na equação abaixo:

$$D_{(hkl)} = 0,89\lambda / (\beta_{(hkl)} \cos\theta_{(hkl)}) \quad (4.7)$$

#### 4.2.1.3 Análise Rietveld

O padrão de difração de um material cristalino é uma coletânea de reflexões individuais, com altura, posição, largura de pico e área integrada proporcional à intensidade de Bragg ( $I_k$ ), onde  $k$  representa o ponto  $2\theta$  da reflexão. Parte destas informações é afetada pelas sobreposições dos picos, por efeitos físicos instrumentais e por detalhes intrínsecos à amostra, tais como tensões no material. O conjunto destes efeitos modifica principalmente a intensidade e o perfil dos picos necessários para a caracterização estrutural.

Uma perfeita comparação dos difratogramas experimentais com os padrões disponibilizados na literatura nos bancos de dados da Joint Committee on Powder Diffraction International Centre (JCPDS) ou no Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), foram feitas através da análise de Rietveld.

A análise de Rietveld é dos procedimentos mais utilizados na caracterização estrutural de materiais. É um método que permite inferir sobre a influência de diversos fatores na formação dos materiais, tais como composição, as tensões, e as fases contidas.

Hugo M. Rietveld em 1969 [76] criou um programa computacional para tratamento de dados que possibilitasse a obtenção de informações sobre a estrutura cristalina e que permitisse uma maior precisão na determinação dos parâmetros de célula unitária, dos tamanhos das partículas, da orientação preferencial e da análise quantitativa de amostras polifásicas, desconsiderando os problemas anteriormente descritos. O sistema computacional utilizado para fazer este trabalho de refinamento foi o GSAS (General Structure Analysis System) [77].

O método Rietveld simula um padrão de difração que pode ser ajustado da forma mais satisfatória ao resultado obtido experimentalmente. A posição de cada uma das reflexões é obtida através dos parâmetros de rede cristalina e de grupo espacial, por meio da Lei de Bragg. Os parâmetros específicos de cada fase no padrão simulado que variam durante o refinamento são:

- Estruturais: posições atômicas, parâmetros de rede, ocupação de sítio, fator de escala e parâmetros de vibração térmica.

- Não estruturais: parâmetros de largura a meia altura (U, V e W), assimetria,  $2\theta$ -zero, orientação preferencial e coeficientes de background.

Na análise Rietveld vários critérios são utilizados para verificar o grau de confiabilidade (R) dos resultados. Os mais utilizados comumente são:

- $R_B$  - fator de Bragg - indica a qualidade dos parâmetros estruturais refinados, sendo expresso por:

$$R_B = \frac{\sum |I_{kexp} - I_{ksim}|}{I_{kexp}} \quad (4.8)$$

onde  $I_k$  é a intensidade atribuída a  $k$ -ésima reflexão de Bragg ao final do refinamento.  $I_{kexp}$  e  $I_{ksim}$  são as intensidades experimentais e simuladas para a  $k$ -ésima reflexão de Bragg, respectivamente. No programa GSAS este parâmetro é definido por  $R_p$ .

- $R_{wp}$  - R-perfil ponderado - é definido por:

$$R_{wp} = \frac{\sum W_i(Y_{iexp} - Y_{sexp})}{\sum (W_i Y_{iexp}^2)^{1/2}} \quad (4.9)$$

- $R_{exp}$  - valor estatisticamente esperado para o  $R_{wp}$ :

$$R_{wp} = \frac{(N - P)}{\sum (W_i Y_{iexp}^2)^{1/2}} \quad (4.10)$$

onde  $P$  é o numero de parâmetros refinados e  $N$  é o número de observações.

É considerado o melhor resultado aquele que fornecer um difratograma de raios X calculado mais próximo possível do observado, ou seja, o que fornecer mais baixo índice  $R_{wp}$ .

- $R_F$  - fator estrutura - é dado por:

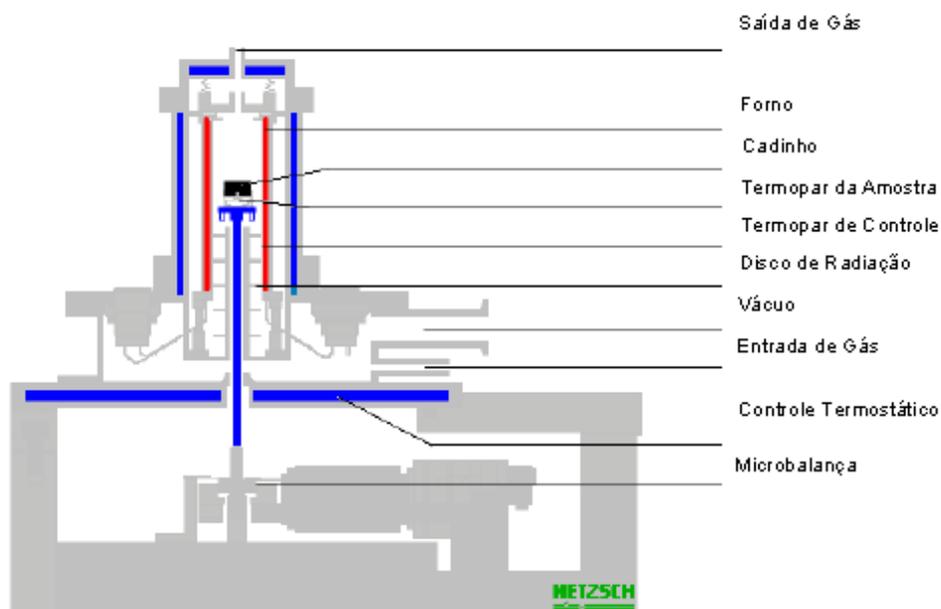
$$R_F = \frac{\sum (I_{iexp} - I_{ksim})^{1/2}}{(I_{iexp})^{1/2}} \quad (4.11)$$

#### 4.2.2 Análises Termogravimétricas

- Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (ATD)

Termogravimetria (TG) é a técnica na qual uma variação de massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada de temperatura [79]. O equipamento utilizado na análise termogravimétrica é basicamente constituído por uma microbalança, um forno, termopares e um sistema de fluxo de gás. A figura 4.3 apresenta um desenho detalhado deste instrumento. O objetivo principal do uso de medidas termogravimétricas é detectar a temperatura inicial dos processos térmicos e qualitativamente caracterizá-los como endotérmico ou exotérmico, reversível ou irreversível, transição de primeira ordem ou de segunda ordem, etc. Este tipo de informação, bem como sua dependência em relação a uma atmosfera específica, fazem este método particularmente valioso na construção de diagramas de fase.

Análise Térmica Diferencial (ATD) é a técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica pode ser descrita tomando como base a análise de um programa de aquecimento. A técnica acompanha as variações de energia nas amostras que estão colocadas em dois cadinhos (da amostra a ser analisada (A) e do material referência (R)) e dois sensores de temperatura (um sensor em cada cadinho), em um sistema aquecido por apenas uma fonte de calor.



**Figura 4.3** Desenho detalhado de um equipamento de termogravimetria [79]

A amostra e o material de referência são submetidos à mesma programação de aquecimento e monitorada pelos sensores de temperatura, geralmente termopares. A referência pode ser alumina em pó, ou simplesmente a cápsula vazia.

Ao longo do programa de aquecimento a temperatura da amostra e da referência se mantém iguais até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra. Se a reação for exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando por um curto período de tempo com uma temperatura maior que a referência. Do mesmo modo, se a reação for endotérmica a temperatura da amostra será temporariamente menor que a referência.

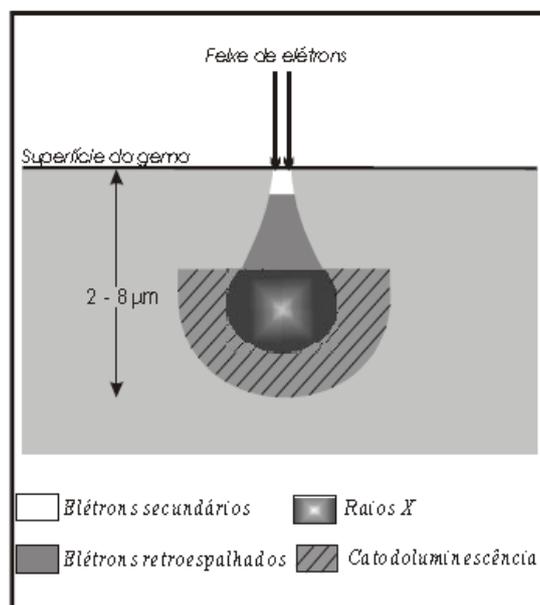
Mudanças na amostra tais como fusão, solidificação e cristalização são então registradas sob a forma de picos, sendo a variação na capacidade calorífica da amostra registrada como um deslocamento da linha base. A curva de ATD é então registrada tendo a temperatura ou o tempo na abscissa, enquanto que o registro da energia trocada, medida em  $\mu V$ , é plotada na ordenada.

### 4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica capaz de criar imagens a partir da interação de um feixe de elétrons com alta energia sobre a superfície de uma amostra depois da detecção dos sinais da interação dos elétrons incidentes com a superfície da amostra [80]. Diversos são os tipos de sinais obtidos em um microscópio eletrônico de varredura, dentre eles os mais comumente utilizados são os elétrons secundários, raios-X característicos, catodoluminescência e elétrons retro-espalhados. Esses sinais não são gerados somente pela incidência do feixe principal na amostra, mas de outras interações do feixe com a superfície da amostra, conforme demonstração na figura 4.4.

O MEV é capaz de produzir imagens de alta resolução com aparência tridimensional e são úteis para avaliar a estrutura superficial da amostra. Os raios X característicos são emitidos quando o feixe de elétrons primário incide na amostra causando a ejeção de elétrons, e são usados para determinar a composição química da amostra, uma vez que cada átomo constituinte do material analisado irá emitir raios X em um determinado comprimento de onda. Os elétrons retro-espalhados emitidos pela amostra podem ser usados para formar uma imagem ou em conjunto com os raios X característicos para se ter uma idéia da composição da amostra.

Neste trabalho as imagens obtidas por MEV foram feitas em material na forma de pós tratados termicamente e nas cerâmicas densificadas. Os pós e as cerâmicas foram metalizados em um equipamento de "sputtering" com depósito de uma fina camada de ouro na superfície de modo a se tornarem condutores. As pastilhas densificadas não foram polidas ou atacadas quimicamente.



**Figura 4.4** Representação esquemática da região de ionização gerada na interação do feixe de elétrons com a superfície do material [67]

#### 4.2.4 Medidas de Magnetização

Para a caracterização magnética foi utilizado um magnetômetro comercial da Quantum Design modelo MPMS-5S. O equipamento MPMS (Magnetic Properties Measurements System) atinge campos magnéticos de até 50 KOe e abrange intervalos de temperaturas entre 1.7 K e 800 K. O magnetômetro realiza medidas de magnetização e susceptibilidade magnética como função da temperatura e de campos magnéticos dc, ac, sendo possível também aplicar um campo ac superposto a um campo dc. Esta técnica pode ser empregada para obter informações sobre as propriedades magnéticas das amostras.

Os componentes principais deste sistema de medida (Fig. 4.7) são:

1. Sistema de controle de temperatura: Controle de precisão da temperatura da amostra no intervalo de 1.8 K até 400 K. Equipado com um forno especial, podendo atingir até 800 K. Isto requer controle do fluxo de calor no espaço da amostra e o controle constante de gás para prover potência de resfriamento.
2. Sistema de controle do campo magnético: A corrente de uma fonte de potência bipolar produz campos magnéticos de 0 Oe até  $\pm 50000$  Oe. O magneto longitudinal pode ser

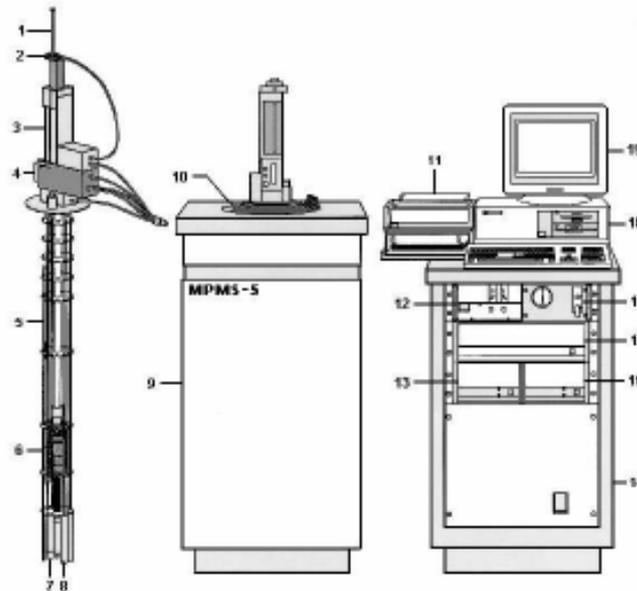


Figura 3.1 Esquema do magnetômetro SQUID contendo os seus principais componentes:  
 1 - Suporte de amostra; 2 - Mecanismo para girar a amostra; 3 - Mecanismo para o transporte da amostra; 4 - Visor; 5 - Sensor de nível de hélio; 6 - Magneto supercondutor; 7 - Impedância de fluxo (para controle de temperatura); 8 - Cápsula do sensor SQUID; 9 - Gabinete do Dewar; 10 - Dewar; 11 - Impressora; 12 - Fonte do Magneto; 13 - Controlador de temperatura; 14 - Gabinete; 15 - Unidade de distribuição de potência; 16 - Controlador Geral; 17 - Unidade de controle de fluxo de gás; 18 - Computador; 19 - Monitor. Fonte: adaptado de MPMS-5 System Manual, 1990.

**Figura 4.5** Desenho esquemático do magnetômetro SQUID MPMS-5 da Quantum Design. Adaptado de MPMS-5 System Manual, 1990

operado em modos persistentes ou não persistentes, e várias opções de carregar o campo podem ser selecionadas pelo usuário.

3. Sistema amplificador supercondutor SQUID: O detector SQUID RF é o dispositivo principal do sistema de detecção.
4. Sistema de manipulação de amostra: Esta facilidade permite movimentar a amostra através das bobinas de detecção.
5. Sistema operacional de computador: Todas as características operacionais do MPMS são automatizadas e controladas por um computador PC.

Um campo magnético externo,  $H = B/\mu_0$ , é aplicado ao circuito. Quando uma amostra é deslocada ao longo do eixo de uma bobina de detecção supercondutora, toda a variação de fluxo causada é detectada pelo sensor que a converte em sinal elétrico. A forma e a magnitude da curva de resposta são analisadas, por um computador, para se obter o momento magnético correspondente a amostra [81]. Assim, obtém-se as curvas de magnetização em função da temperatura ou em função do campo aplicado, além de conseguir informações sobre o tipo de ordenamento magnético do material estudado. As medidas magnéticas dc determinam o valor da magnetização de equilíbrio de uma amostra. Para frequências muito baixas, as medidas de magnetometria ac comportam-se de forma semelhante à magnetização dc. Neste caso, o momento magnético da amostra segue a curva  $M \times H$  que seria medido em um experimento dc. Em frequências mais altas, o momento magnético ac da amostra difere da curva de magnetização dc. Ele gera, a partir do valor da susceptibilidade magnética, duas grandezas: a magnitude da susceptibilidade (c) e a mudança de fase (j) em relação ao sinal fornecido, ou seja, mede-se na susceptibilidade uma parte real ( $\chi'$ ) idêntico à resposta numa medida dc, e uma componente imaginária ( $\chi''$ ), que indica os processos dissipativos na amostra [82].

As medidas de magnetização ac e dc foram realizadas com as amostras na forma de pó nas condições ZFC (Zero Field Cooling), em que o esfriamento para as medidas é feito sem campo magnético, e FC (Field Cooling) cujo esfriamento para a medida é realizado na presença de campo magnético. As medidas de magnetização dc foram efetuadas em campos de magnitudes 100 Oe e 10000 Oe

#### 4.2.5 Medidas de Transporte Elétrico

As medidas de resistividade em função da temperatura ( $\rho(T)$ ) nas amostras, foram feitas utilizando-se o método das quatro pontas. O contato dos quatro terminais com a amostra foi feito com tinta de prata. As medidas de  $\rho(T)$  foram realizadas utilizando-se um equipamento Keithley modelo 2400, que serviu como fonte e multímetro com tensão limite de 210 V. A temperatura da amostra foi medida por um termômetro de platina localizado logo abaixo da área em que a amostra foi depositada. Os dados sobre tensões (ddp e temperatura) foram registrados por um sistema para aquisição de dados utilizando o programa Labview. Medidas da pastilha (diâmetro, espessura e distância entre os terminais internos do quatro pontas) foram colhidas e registradas em planilha específica, a fim de serem calculada a area transversal da pastilha (A) e a distância entre terminais (l).

Aplicando-se uma corrente elétrica nos terminais externos e medindo-se a tensão entre os terminais internos, consegue-se obter o valor da resistência elétrica do material, através da

relação

$$R = \frac{V}{I} \quad (4.12)$$

sabendo-se que campo elétrico ( $E=V/l$ ) e densidade de corrente ( $J=I/A$ ) são grandezas microscópicas representativas do comportamento elétrico fundamental do material, obtém-se

$$R = \rho \frac{l}{A}, \quad (4.13)$$

onde  $\rho$  é a resistividade que é expressa por

$$\rho = \frac{E}{J} \quad (4.14)$$

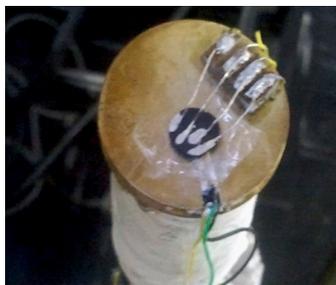
e  $A$  representa a área da seção transversal da amostra e  $l$  é a distância entre os terminais internos [104]. As medidas de resistividade em função da temperatura foram feitas dentro do intervalo entre 40 K e 300 K em um sistema de refrigeração de ciclo fechado modelo HC-2 da APD. Nas imagens da Figura 4.6 são apresentadas fotos do conjunto de equipamentos eletrônicos (fig 4.6a), do sistema HC-2 APD de resfriamento (Fig. 4.6b) e da amostra em contato com os terminais de quatro pontas.



(a)



(b)



(c)

**Figura 4.6** Imagens do sistema de medida (a), displex da APD (b) e amostra com os contatos (c).

## Resultados e Discussão

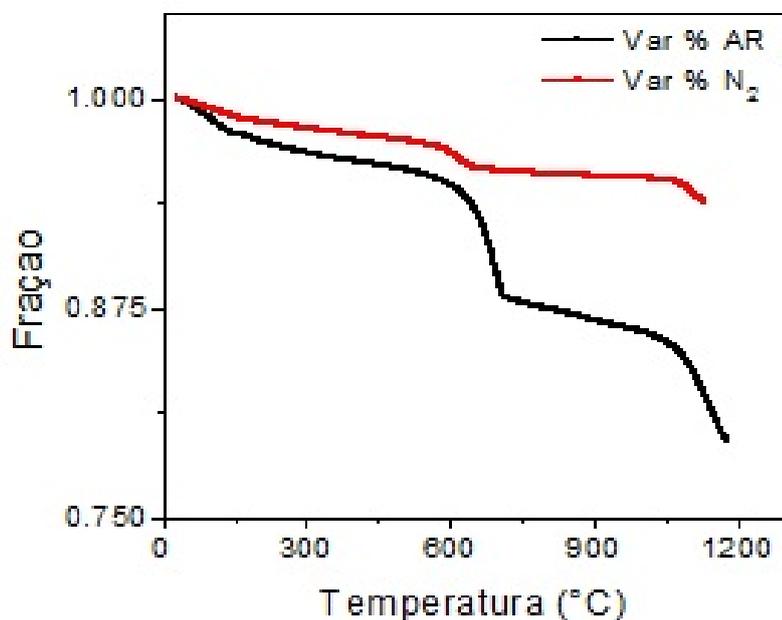
As amostras do composto  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ , preparadas pelo método da combustão, passaram pelas seguintes caracterizações:

1. Caracterização termogravimétrica
2. Caracterização estrutural e microestrutural
3. Caracterização magnética
4. Caracterização elétrica

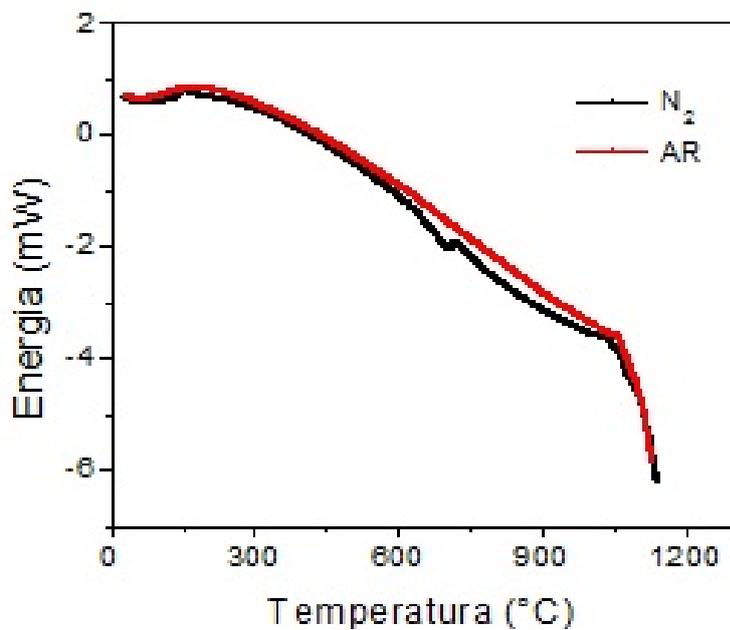
### 5.1 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas no material pós-combustão em uma quantidade de massa aproximada de 80mg. As amostras foram analisadas em fluxo de ar sintético e de  $\text{N}_2$ , no intervalo de temperatura entre  $25^\circ\text{C}$  e  $1200^\circ\text{C}$  e com uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Os resultados (Figura 5.1) mostram que o material ( $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ ) apresenta três eventos térmicos: a) a perda de massa próxima a  $100^\circ\text{C}$ , provavelmente devido a perda de água adsorvida no material; b) no intervalo entre  $550^\circ\text{C}$  e  $600^\circ\text{C}$ , a variação corresponde à decomposição dos restos de material orgânico deixado pela uréia, como  $\text{CO}_2$ ; e c) no intervalo de temperaturas próximas a  $1200^\circ\text{C}$  a perda é decorrente da liberação do oxigênio localizado nos octaedros dos metais de transição contidos na estrutura perovskita [83].

A Figura 5.2 mostra as curvas de DTA que ocorreram durante o processo de aquecimento do composto  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ . Sob o fluxo de  $\text{N}_2$  o material não mostrou variação endo ou exotérmica ao longo de todo o intervalo de temperatura estudado. Sob fluxo de AR observa-se um pico exotérmico próximo a  $200^\circ\text{C}$  que pode ser atribuído a um ajuste estrutural quando a água química é retirada da amostra, enquanto o evento endotérmico próximo a  $720^\circ\text{C}$  pode corresponder à transição estrutural romboédrico-monoclínico que acontece normalmente neste tipo de composto [38, 84].



**Figura 5.1** Variação da fração de massa do composto  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  preparado por combustão sob controle atmosférico em ambiente (linha preta) e  $\text{N}_2$  (linha vermelha), em função da temperatura, utilizando-se uma taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .



**Figura 5.2** Termogramas de Análise Térmica Diferencial (ATD) do composto  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  realizado em atmosfera ambiente (linha vermelha) e de  $\text{N}_2$  (linha preta).

Comparando-se o comportamento do material sob fluxos de AR e de N<sub>2</sub> (Figura 5.1), observa-se que a perda de massa referente a decomposição do CO<sub>2</sub>, é maior em fluxo de AR devido à quantidade de oxigênio na atmosfera ambiente e a uma provável transição estrutural. Em altas temperaturas a perda acontece devido a processos de redução que alteram o estado de valência nas amostras.

Através destes dados estabeleceu-se uma rotina de tratamento térmico a fim de identificar o ponto exato na qual a transição estrutural estivesse completamente terminada dentro do intervalo de temperatura entre 800°C e 1300°C.

## 5.2 Caracterização Estrutural e Microestrutural

### 5.2.1 Difração de raios-x - DRX

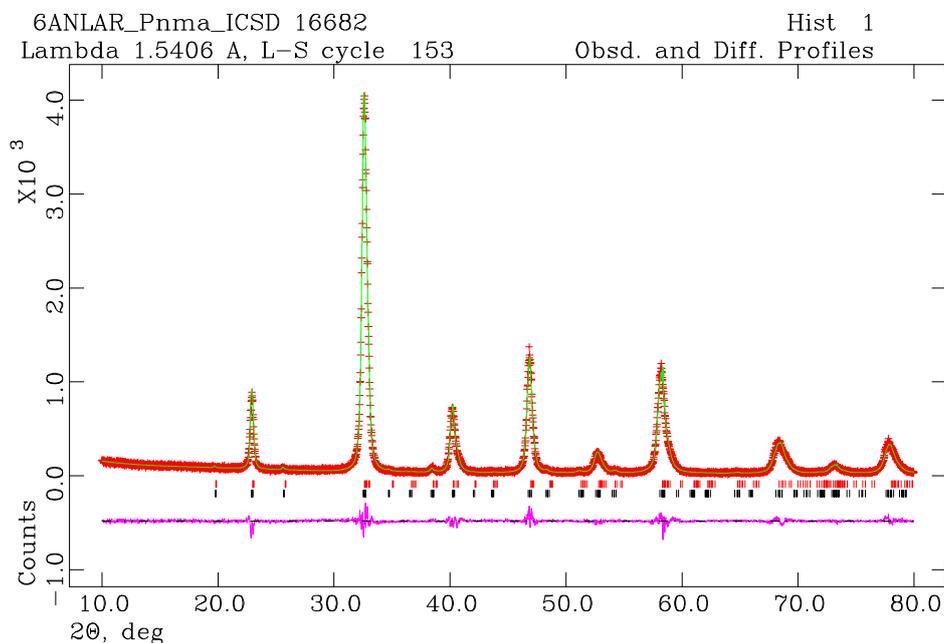
Os difratogramas de raios-X foram analisados pelo método Rietveld utilizando o programa GSAS [77] e comparados com os padrões disponíveis nos bancos de dados da Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) e da Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).

As análises indicaram que este material pode ser caracterizado basicamente pelas simetrias monoclinica (#14 P2<sub>1</sub>/n - ICSD 98240) [38], ortorrômbica (#62, Pnma - ICSD 016682) [88] ou romboédrica (#148, R $\bar{3}$ C - ICSD 98242) [38], dependendo das condições e temperaturas de tratamento térmico. Nas tabelas 5.1 e 5.2, são apresentados os parâmetros de rede e os parâmetros do ajuste Rietveld para todas as amostras preparadas neste trabalho.

A análise dos difratogramas mostrados nas Figuras 5.3 a 5.8 permitem concluir que os materiais são monofásicos e isentos de impurezas. Considerando que a presença de duas simetrias do mesmo composto não seja impureza, as amostras 6ANLAR e 13ANLARr, que foram tratadas termicamente sob condições de atmosfera ambiente e resfriadas no modo lento de resfriamento, e a amostra 13QCHAR que foram tratadas nas mesmas condições só que em modo rápido de resfriamento, apresentaram misturas de duas fases.

A amostra 6ANLAR (Figura 5.3), considerada como material de partida de nossa análise (material de pós-combustão e calcinado), mostra a coexistência de dois sistemas ortorrômbicos (Pnma) constituídos com os íons de metal de transição nas valências Co<sup>2+</sup>/Mn<sup>4+</sup> (63%) e Co<sup>3+</sup>/Mn<sup>3+</sup> (37%). As amostras tratadas termicamente em temperaturas que variaram entre 800°C por 16h e 1300°C por 2h, em atmosfera ambiente e resfriadas lenta (ANL) e rapidamente (QCH) tem seus difratogramas apresentados nas Figuras 5.4 e 5.5. A análise Rietveld nestes difratogramas revelou que estes materiais apresentam a coexistência de diferentes simetrias, ou seja a monoclinica (P2<sub>1</sub>/n) com a romboédrica (R $\bar{3}$ C) nas proporções de 65%-35% e 76%-24%

respectivamente, conforme registros na tabela 5.1.

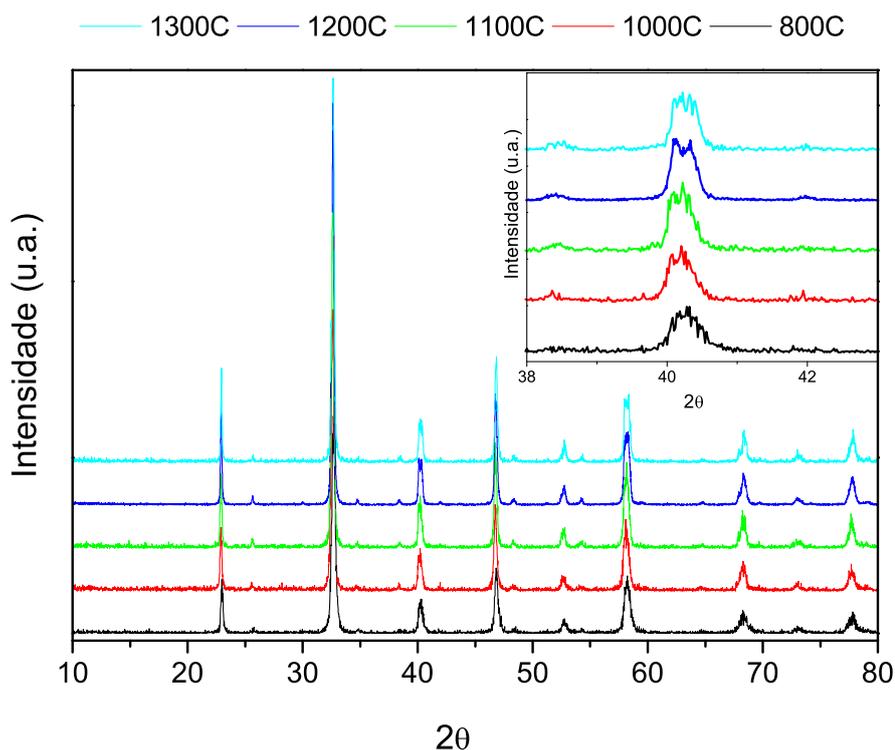


**Figura 5.3** Resultado do refinamento Rietveld feito no difratograma de raios-x do composto  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  pós-combustão (6ANLAR) tratado termicamente em atmosfera ambiente e resfriado no modo lento.

Utilizando padrões ortorrômbicos (#62-Pnma) nos pares de átomos de  $\text{Co}^{2+}\text{-Mn}^{4+}$  e  $\text{Co}^{3+}\text{-Mn}^{3+}$  foram alocados nas posições 4a e 4b (Wickoff), na simulação do padrão de difração feito pelo programa GSAS, foi possível realizar um melhor refinamento comparado ao ajuste apenas com o grupo de valência  $2+/4+$  ou  $3+/3+$  isoladamente. Desta maneira, um acompanhamento dos refinamentos nestas condições das valências dos metais de transição, entre as duas temperaturas de tratamento, mostrou que estas mudam de  $\text{Co}^{2+}\text{-Mn}^{4+}$  para uma mistura de  $\text{Co}^{2+}\text{-Mn}^{4+}$  +  $\text{Co}^{3+}\text{-Mn}^{3+}$ . Estes resultados estão em concordância com diversos autores [85, 86, 87, 37], os quais afirmam que as mudanças químicas servem para acomodar os fenômenos de ordem/desordem e as distorções nos octaedros ocorridos nestes materiais [1, 32] e que esta ocupação ocorre de maneira aleatória entre os sítios B e B'.

Os resultados da difração bem como do processo de refinamento na amostra pós-combustão (6ANLAR) estão apresentados na Figura 5.3. Este refinamento foi realizado empregando padrões ortorrômbicos nas valências individualizadas. Na Figura é possível observar na barra das fases abaixo do experimental, que as posições da fase ortorrômbica com valência  $\text{Co}^{3+}\text{-Mn}^{3+}$

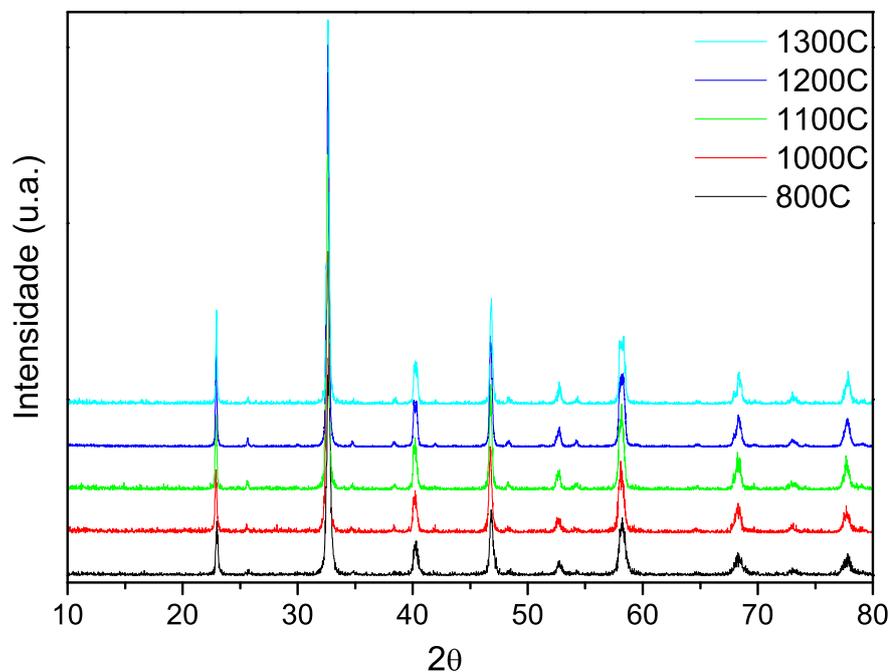
(pontos pretos) e da fase ortorrômbica com valência  $\text{Co}^{2+}$ - $\text{Mn}^{4+}$  (pontos vermelhos) estão contidos dentro das áreas dos picos, indicando que o pico estaria formado pela soma das duas fases. O afastamento para a esquerda é indicativo de um maior distanciamento interplanar, em virtude dos maiores raios iônicos provocados pela mudança na valência [67].



**Figura 5.4** Difratogramas de raios-x do composto  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  pós-combustão, tratado termicamente no intervalo de temperatura entre 800°C e 1300°C em forno de mufla sem controle atmosférico e com resfriamento lento. Em destaque expansão realizada na região de  $2\theta$  próxima a 40 graus

A Figura 5.4 mostra a sequência de difratogramas referentes ao resultado do tratamento térmico aplicado a uma amostra na forma de pó do material pós-combustão, no intervalo de temperatura entre 800°C e 1300°C, com resfriamento lento dentro do forno em atmosfera ambiente. No destaque desta Figura pode ser visto a divisão que acontece no pico próximo a 40 graus, que é uma assinatura da fase romboédrica a partir de 1200°C. Com exceção dos picos das estruturas discutidas aqui até o momento, picos de impurezas não são visualizados nos difratogramas. Este comportamento foi suficiente para orientar o tratamento futuro das amostras do composto nas temperaturas de 800°C e 1300°C. Na Figura 5.5 apresenta-se a sequência de difratogramas de raios-x referentes ao resultado do tratamento térmico aplicado com resfria-

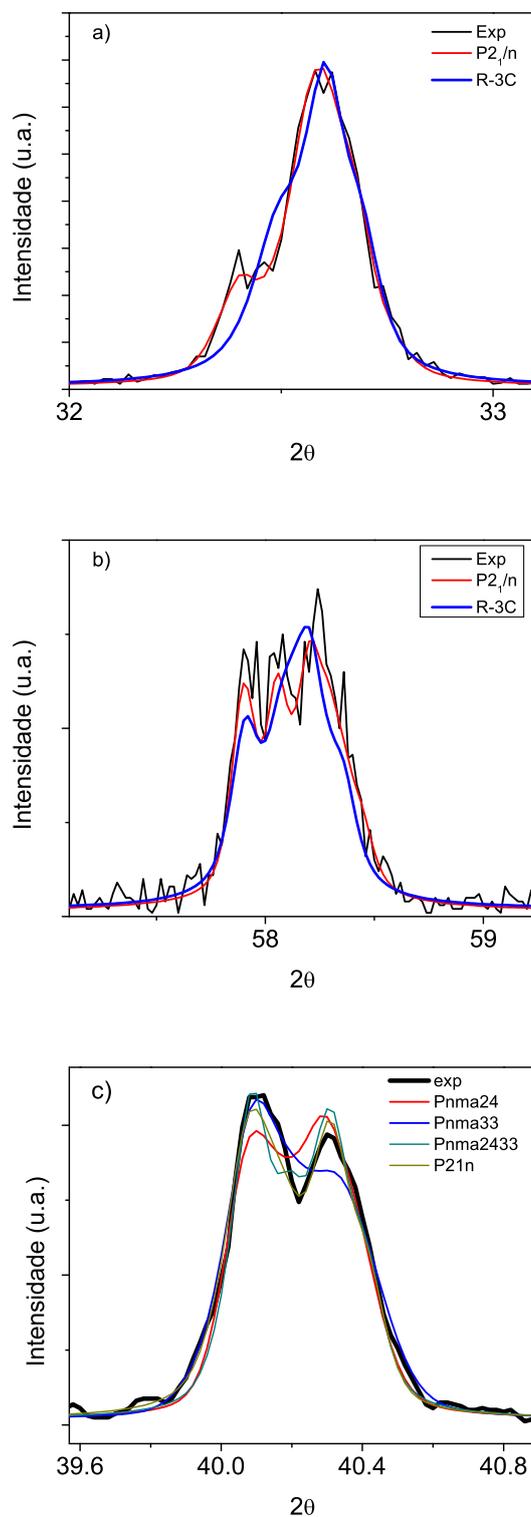
mento rápido e à atmosfera ambiente.



**Figura 5.5** Difratogramas do composto  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  pós-combustão, tratado termicamente no intervalo de temperatura entre  $800^\circ\text{C}$  e  $1300^\circ\text{C}$  em forno de mufla sem controle atmosférico e com resfriamento rápido

Basicamente, a caracterização estrutural de um mesmo composto entre formações de simetria como as ortorrômbicas, monoclinicas e romboédricas são prejudicadas devido as suas semelhanças cristalográficas. Os padrões de difração apresentam picos nas mesmas posições mas com padrões de divisões (splits) que os diferenciam. A Figura 5.6 mostra o processo de indexação aos padrões em função das valências alocadas nas posições representativas das respectivas simetrias estudadas. Partindo dos materiais com valências  $\text{Co}^{2+}\text{-Mn}^{4+}$  somente as estruturas monoclinicas e ortorrômbicas conseguem envolver os dois principais picos, localizados nas posições  $2\theta$  de  $32,7^\circ$  e  $57^\circ$ , conforme pode ser visto nas Figuras 5.6a e 5.6b.

Para verificar se ambas as fases possuíam ou não um único conjunto de valência, procedeu-se a análise Rietveld usando a fase monoclinica nas valências  $\text{Co}^{2+}\text{-Mn}^{4+}$ , as fases ortorrômbicas individualizadas com valências  $\text{Co}^{2+}\text{-Mn}^{4+}$  e  $\text{Co}^{3+}\text{-Mn}^{3+}$ , além da fase ortorrômbica com misturas de valências  $\text{Co}^{2+}\text{-Mn}^{4+} + \text{Co}^{3+}\text{-Mn}^{3+}$ . Com base nas Figuras 5.6 (a, b e c) pode ser



**Figura 5.6** Comparação entre os resultados experimentais e o ajuste teórico aos padrões estruturais em função do estado de valência dos íons envolvidos; (a) pico principal de difração de raios-x localizado em  $32,7^\circ$ , amostra 13ANLAR com valências  $2+/4+$  na fase monoclinica e valências  $3+/3+$  na fase romboédrica, (b) pico de difração localizado em  $58^\circ$  da amostra 13ANLAR com valências  $2+/4+$  na fase monoclinica e valências  $3+/3+$  na fase romboédrica; (c) refinamento do pico localizado em  $40^\circ$  na amostra 6ANLAR com padrões ajustados a simetrias ortorrômbricas e monoclinicas com valência individual de  $2+/4+$ ,  $3+/3+$  e com um misto de valências  $2+/4+$ ,  $3+/3+$ .

visto que nas amostras tratadas a 1300°C (a e b) as fases monoclinicas e romboédricas podem muito bem ser citadas na indexação, enquanto que para o material tratado a 600°C (Figura 5.6c) acontece a obtenção de um melhor ajuste com a simetria Pnma e a condição do estado misto de valências, conforme pode ser visto sobre o pico  $2\theta$  de 40°.

Considerando o fato de que houve uma mudança parcial no estado de valência dos metais de transição envolvidos na mistura (de  $\text{Co}^{3+}\text{-Mn}^{3+}$  para  $\text{Co}^{2+}\text{-Mn}^{4+}$ ), buscou-se verificar se isto já tinha sido relatado por outros autores. Foi constatado que alguns autores têm chegado a esta mesma conclusão [85, 86, 87, 37]. Neste trabalho constatou-se uma fração de 63,7% para a simetria Pnma com valência  $\text{Co}^{2+}\text{-Mn}^{4+}$  e 36,3% para a simetria com valência  $\text{Co}^{3+}\text{-Mn}^{3+}$ .

A mudança no modo de esfriamento de lento para rápido dentro do grupo de amostras tratadas a 800°C, na maioria das atmosferas, não provocou mudanças estruturais relevantes. Basicamente todas as amostras apresentaram estrutura monoclinica, a exceção da amostra tratada em atmosfera de nitrogênio, esfriada lentamente, que revelou possuir simetria ortorrômbica.

Informações				Parâmetro de Rede					
Material	Estrutura	Simetria	Fração (%)	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
6ANLAR	Orto (+2/+4)	Pnma	63	5,511	5,474	7,765	90,00	90,00	90,00
	Orto (+3/+3)	Pnma	37	5,437	5,472	7,750	90,00	90,00	90,00
8ANLAR	Mono	P21/n	100	5,511	5,482	7,757	90,00	89,91	90,00
8ANLO <sub>2</sub>	Mono	P21/n	100	5,512	5,476	7,771	90,00	89,91	90,00
8ANLN <sub>2</sub>	Orto	Pnma	100	5,514	5,477	7,771	90,00	90,00	90,00
8QCHAR	Mono	P21/n	100	5,505	5,486	7,758	90,00	89,80	90,00
8QCHO <sub>2</sub>	Mono	P21/n	100	5,511	5,483	7,753	90,00	89,91	90,00
8QCHN <sub>2</sub>	Mono	P21/n	100	5,504	5,485	7,759	90,00	89,94	90,00
13ANLAR	Mono	P21/n	65	5,516	5,474	7,756	90,00	89,98	90,00
	Romb	R $\bar{3}$ C	35	5,483	5,483	5,483	60,28	60,28	60,28
13ANLO <sub>2</sub>	Orto	Pnma	100	5,511	5,473	7,760	90,00	90,00	90,00
13ANLN <sub>2</sub>	Orto	Pnma	100	5,514	5,475	7,763	90,00	90,00	90,00
13QCHAR	Mono	P21/n	76	5,516	5,474	7,752	90,00	89,97	90,00
	Romb	R $\bar{3}$ C	24	5,504	5,504	5,504	59,75	59,75	59,75
13QCHO <sub>2</sub>	Mono	P21/n	100	5,517	5,474	7,755	90,00	90,01	90,00
13QCHN <sub>2</sub>	Orto	Pnma	100	5,508	5,478	7,767	90,00	90,00	90,00

**Tabela 5.1** Parâmetros estruturais da perovskita  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  em função da temperatura do tratamento térmico, modos de esfriamento e ambientes de preparo.

No grupo de amostras tratadas a 1300°C, as amostras tratadas em AR mostraram possuir dupla simetria (P2<sub>1</sub>/n e R $\bar{3}$ C) em frações de 65%, 76% da fase monoclinica e 35% - 24% da fase romboédrica quando mudamos o modo de esfriamento de lento para rápido, respectivamente.

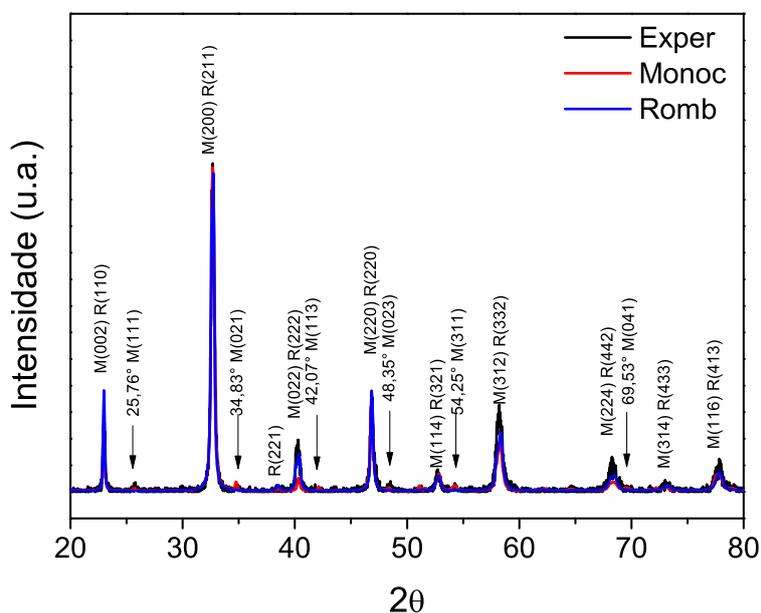
As amostras 13ANLO<sub>2</sub>, 13ANLN<sub>2</sub> e 13QCHN<sub>2</sub> mostraram estrutura ortorrômbica (Pnma), enquanto que as amostras 13QCHO<sub>2</sub> mostraram estrutura monoclinica. Na tabela 5.1 podem ser visualizadas as simetrias e os parâmetros de rede encontrados nas caracterizações de todas as amostras.

Informações			Parâmetro de Rede			Parâmetros Rietveld			
Material	Estrutura	Fração (%)	a	b	c	RF <sup>2</sup> (%)	$\chi^2$	Rwp (%)	Tam. Crist(nm)
6ANLAR	Orto(+2/+4)	63	5,5109	5,4739	7,7645	3,07	1,531	7,09	24,2
	Orto(+3/+3)	37	5,4372	5,4716	7,7501	—	—	—	—
8ANLAR	Mono	100	5,5110	5,4820	7,7568	7,63	1,817	5,49	47,8
8ANLO <sub>2</sub>	Mono	100	5,5116	5,4764	7,7706	4,67	2,064	6,85	39,1
8ANLN <sub>2</sub>	Orto	100	5,5142	5,4768	7,7706	6,27	2,149	6,46	42,5
8QCHAR	Mono	100	5,5048	5,4855	7,7582	5,74	1,782	5,61	39,0
8QCHO <sub>2</sub>	Mono	100	5,5108	5,4828	7,7531	11,71	1,946	6,04	38,0
8QCHN <sub>2</sub>	Mono	100	5,5043	5,4855	7,7591	11,01	1,710	5,43	37,2
13ANLAR	Mono	65	5,5159	5,4741	7,7558	3,66	1,272	9,43	54,0
	Romb	35	5,4826	5,4826	5,4826	—	—	—	—
13ANLO <sub>2</sub>	Orto	100	5,5114	5,4726	7,7604	14,48	3,144	10,55	39,3
13ANLN <sub>2</sub>	Orto	100	5,5136	5,4745	7,7626	9,46	2,526	8,33	49,0
13QCHAR	Mono	76	5,5162	5,4744	7,7521	10,83	1,449	7,77	45,7
	Romb	24	5,5039	5,5039	5,5039	—	—	—	—
13QCHO <sub>2</sub>	Mono	100	5,5170	5,4744	7,7549	19,17	2,360	7,65	56,5
13QCHN <sub>2</sub>	Orto	100	5,5080	5,4780	7,7670	25,93	3,011	9,87	32,7

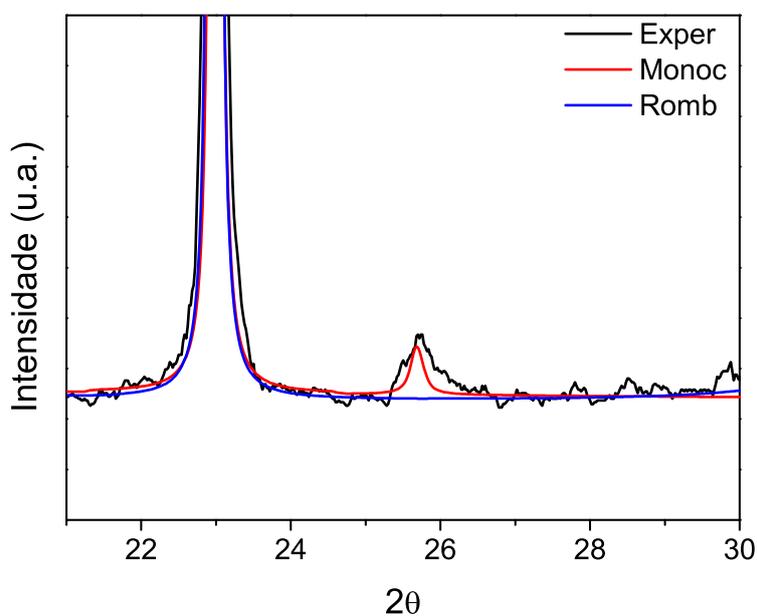
**Tabela 5.2** Parâmetros estruturais e de refinamento da perovskita La<sub>2</sub>CoMnO<sub>6</sub> em função da temperatura do tratamento térmico, modos de esfriamento e ambientes.

Os difratogramas das amostras de La<sub>2</sub>CoMnO<sub>6</sub> tratadas termicamente entre 1000°C e 1300°C por 2 h e sob resfriamento rápido (Figura 5.5) mostraram a presença de uma mistura de simetrias com valências individualizadas, ou seja, a fase monoclinica (#14-P2<sub>1</sub>/n) que possui seus metais de transição apenas com valências 2+/4+, enquanto que a fase romboédrica (#148-R $\bar{3}$ C) tem seus íons de metais de transição apenas no estado de valência 3+/3+, semelhante as amostras tratadas em temperaturas mais altas.

Com relação às proporções de fases no material tratado a 1300°C a estrutura monoclinica está presente quantitativamente em aproximadamente 65% quando resfriado no modo lento e 76% quando resfriado no modo rápido, enquanto que a estrutura (#148-R $\bar{3}$ C) está presente em 35% e 24%, respectivamente. Quanto aos dados estruturais a fase majoritária (monoclinica) possui parâmetros de rede em torno de a=5,5159Å, b=5,4741Å, c=7,7558Å com o ângulo  $\beta = 89,98^\circ$ , e a fase romboédrica a=5,4830Å e ângulos  $\alpha, \beta, \gamma = 60,28^\circ$ .



**Figura 5.7** Difratoograma de raios-x do material  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  tratado termicamente a  $1000^\circ\text{C}$  (linha preta) em atmosfera ambiente e resfriamento no modo lento. A sobreposição dos padrões monoclinicos (azul) e romboédricos (vermelho) servem como um guia para os olhos indicando os picos mais evidenciados das respectivas fases.



**Figura 5.8** Expansão do difratograma de raios-x da amostra 13ANLAR na região entre  $20^\circ$  e  $30^\circ$ .

Na Figura 5.7 estão identificados as reflexões atribuídas as fases monoclinica e romboédrica encontradas nas amostras tratadas a 1300°C. As reflexões localizadas nos ângulos  $2\theta$  (25.76Å, 34.83Å, 42.07Å, 48.35Å, 54.25Å, 69.53Å) só podem ser indexadas à fase monoclinica. A Figura 5.8, por sua vez mostra uma ampliação dos difratogramas de raios-x para ângulos no intervalo entre 21° e 30° mostrando claramente a cobertura da fase monoclinica em um pico que não é envolvido pelo padrão romboédrico.

Na Tabela 5.2 são listados os resultados obtidos para os parâmetros de rede e refinamento para as amostras tratadas termicamente em 800°C e 1300°C nesta série. Observa-se que a confiabilidade dos resultados pode ser considerada boa, em virtude dos baixos valores encontrados nos indicadores  $RF^2$  e  $\chi^2$ .

Com relação aos tamanhos dos cristalitos, estes foram calculados com base na equação de Scherrer. O tamanho do cristalito na amostra pós-combustão é da ordem de 25 nm, enquanto que durante o tratamento térmico a 800°C por 16 h, observa-se crescimento no tamanho dos cristalitos em média para 42nm, e que a alta temperatura (1300°C por 2 h) o crescimento foi para próximo de 44 nm (Tabela 5.2).

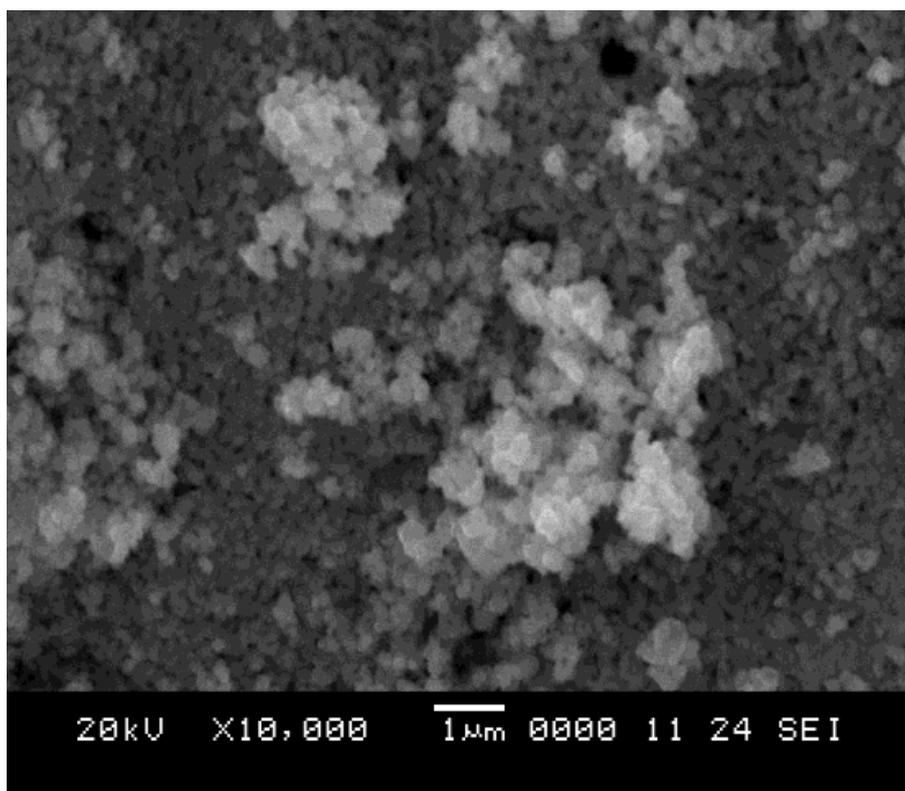
As Tabelas 5.1 e 5.2 resumem os resultados das caracterizações estruturais da perovskita dupla  $La_2CoMnO_6$ , com relação aos tratamentos térmicos a 800°C por um tempo de 16h e 1300°C por um tempo de 2h, em diferentes atmosferas (ambiente,  $O_2$  e  $N_2$ ) seguidos de resfriamentos lentos (ANL) e rápido (QCH).

### 5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

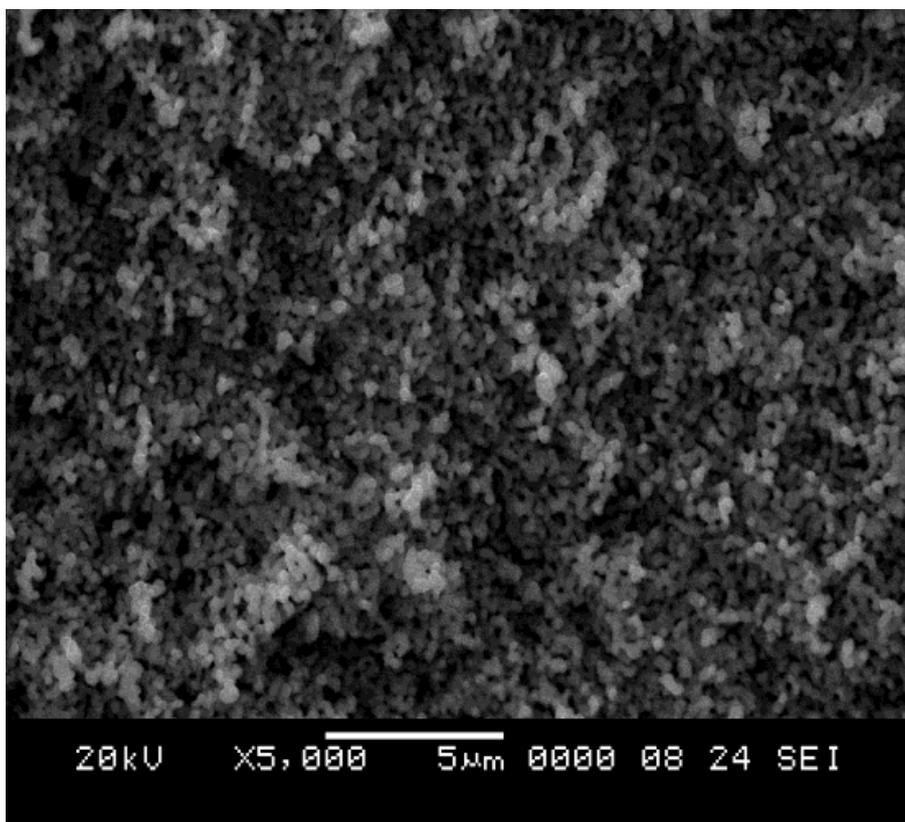
As Figuras 5.9 a 5.15 mostram as micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando-se elétrons secundários e retro-espalhados para caracterização microestrutural do material estudado. Foram analisadas amostras na forma de pó e na forma de pastilhas do composto  $La_2CoMnO_6$  tratados termicamente entre 800°C e 1300°C por 16 h e 2 h respectivamente, e resfriados lenta e rapidamente.

O material na forma de pó é formado de aglomerados de pequenos grãos (grumos) que chegam a medir 0,5  $\mu m$  em média quando tratados a temperatura de 800°C por 16 hs (Fig. 5.9a). Para temperaturas maiores que 1000°C (Fig. 5.9b) o tamanho médio aproxima-se de 1 micron. Na medida em que a temperatura de tratamento aumenta, o tamanho médio dos particulado cresce, com morfologias aciculares e tamanho aproximado de 500 nm para temperaturas de 1100°C (Fig. 5.10a) e maior que 1 micron para temperatura de 1200°C (Fig. 5.10b)

O sistema  $La_2CoMnO_6$  quando tratado termicamente a 800°C por 16h em atmosfera ambiente e resfriado lentamente foi visualizado na forma de pó (Fig. 5.12a). Os grãos apresentam

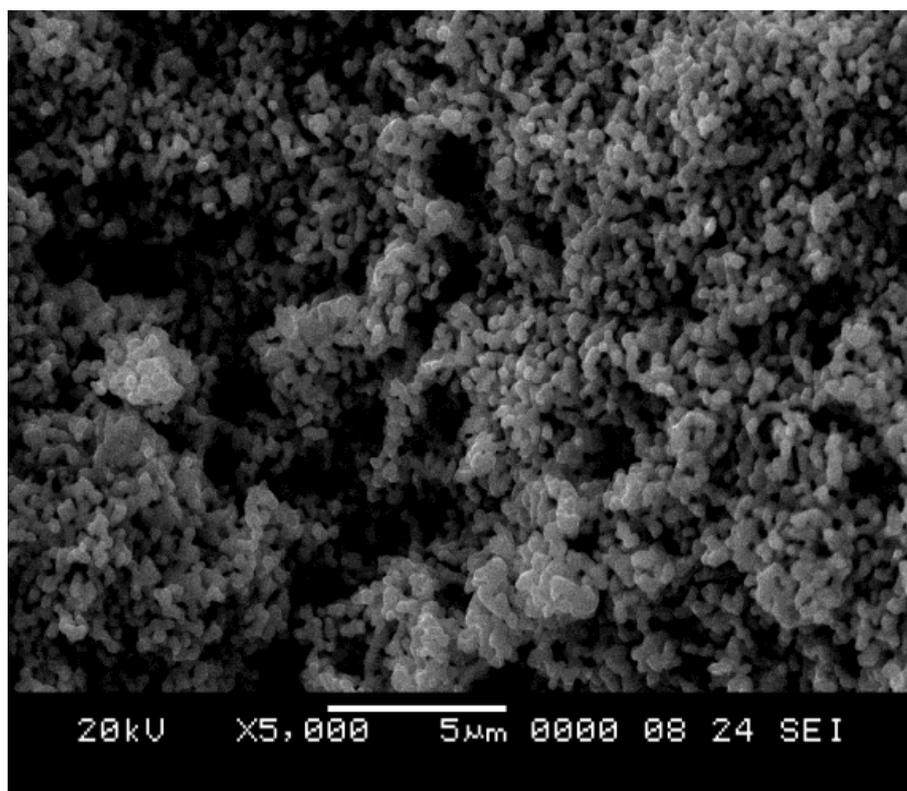


a)

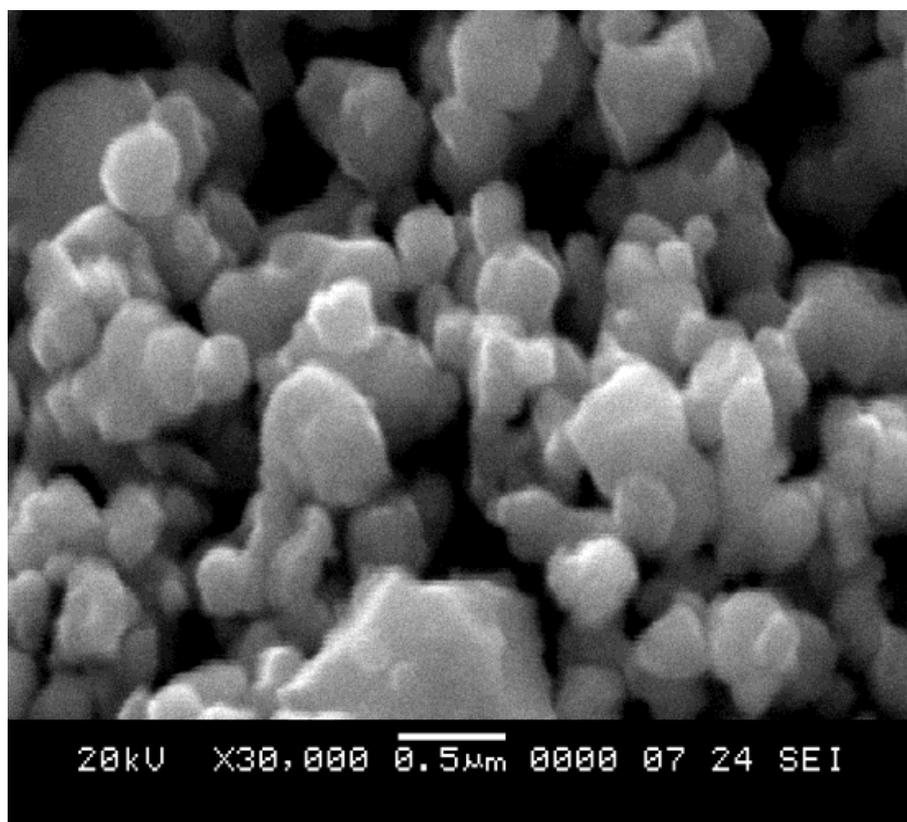


b)

**Figura 5.9** Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura obtida no modo elétron secundário da amostra em pó do composto  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  tratada termicamente a  $800^\circ\text{C}$  por 16h em atmosfera ambiente e resfriado lentamente - Magnificação 10.000x (a); e Amostra tratada a  $1000^\circ\text{C}$  por 2h - Magnificação 5.000x (b)

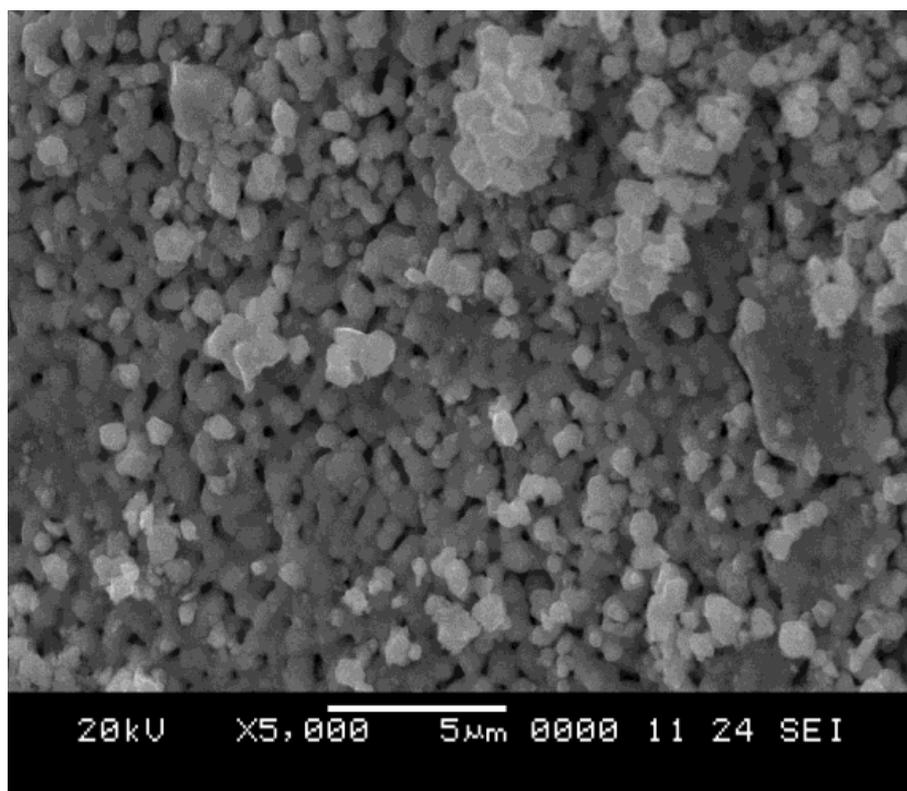


a)

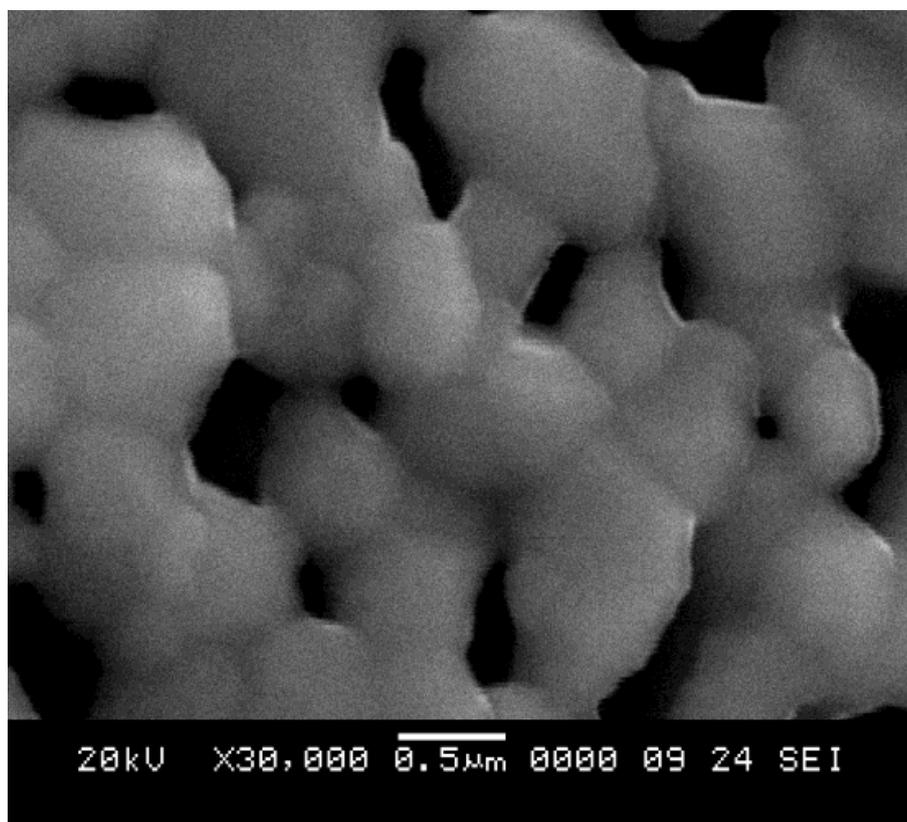


b)

**Figura 5.10** Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura obtida no modo elétron secundário da amostra em pó do composto  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  tratada termicamente a  $1100^\circ\text{C}$  por 2h em atmosfera ambiente e resfriado lentamente - Magnificação 5.000x (a); e a  $1200^\circ\text{C}$  por 2h - Magnificação 30.000x (b)

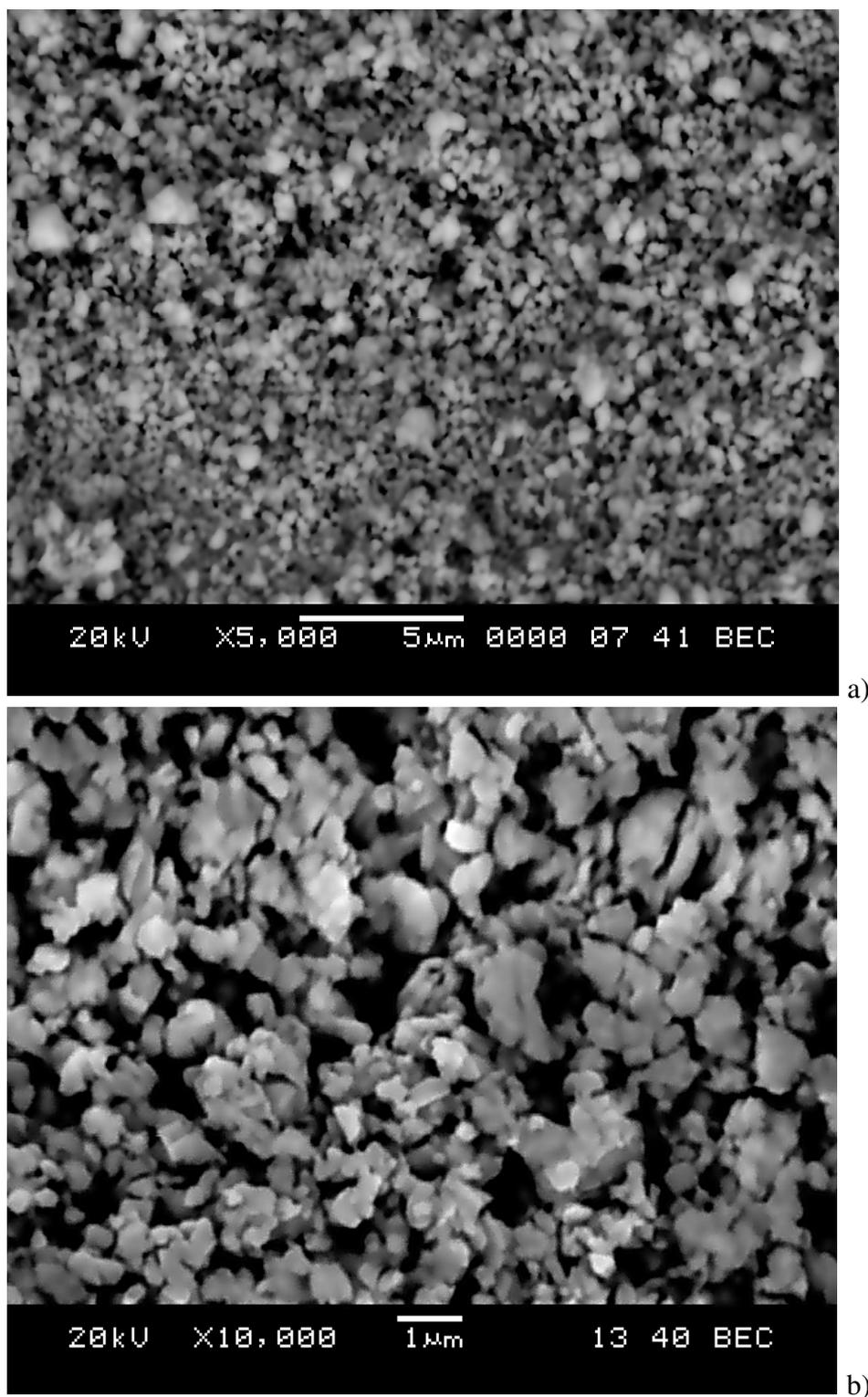


a)

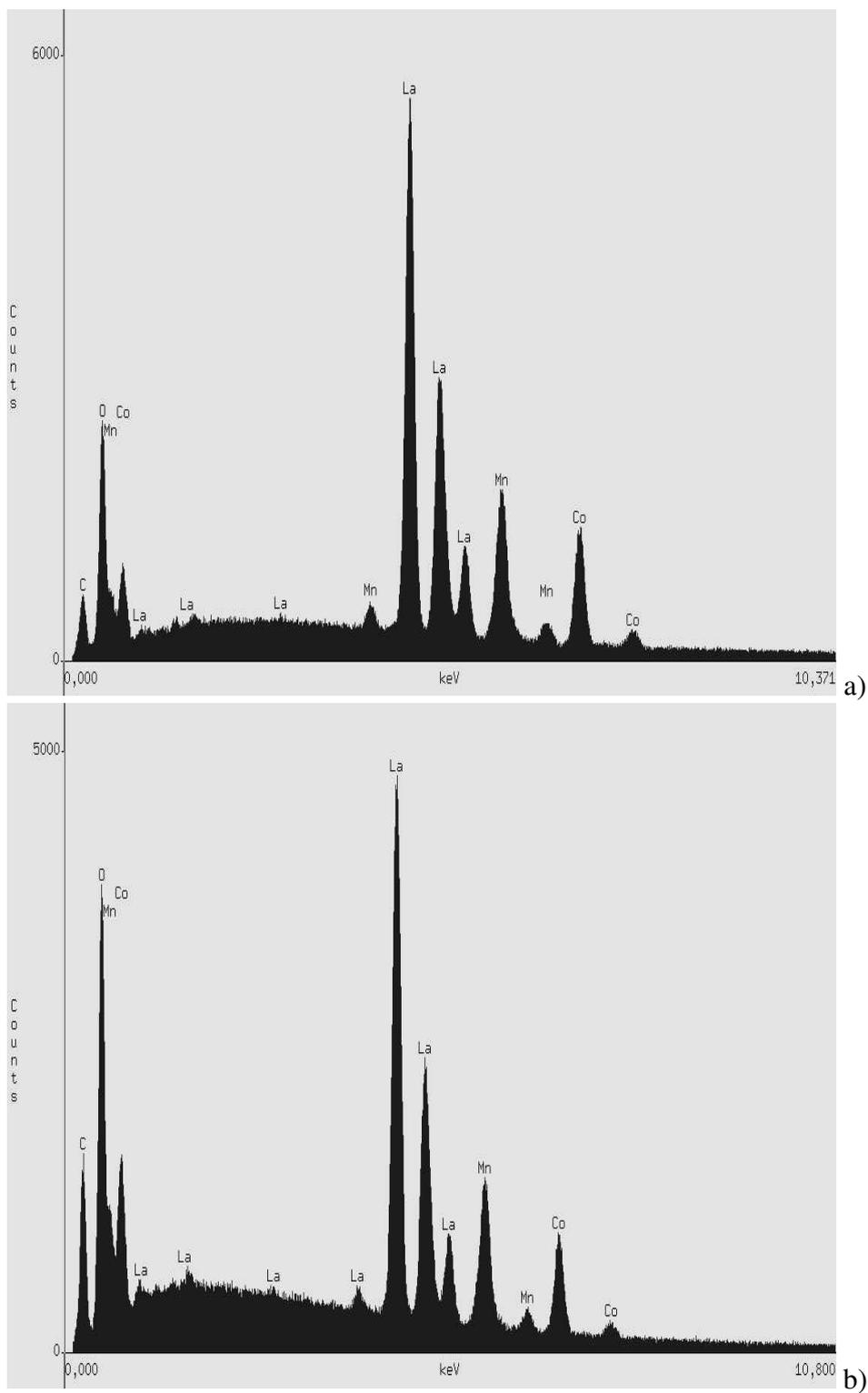


b)

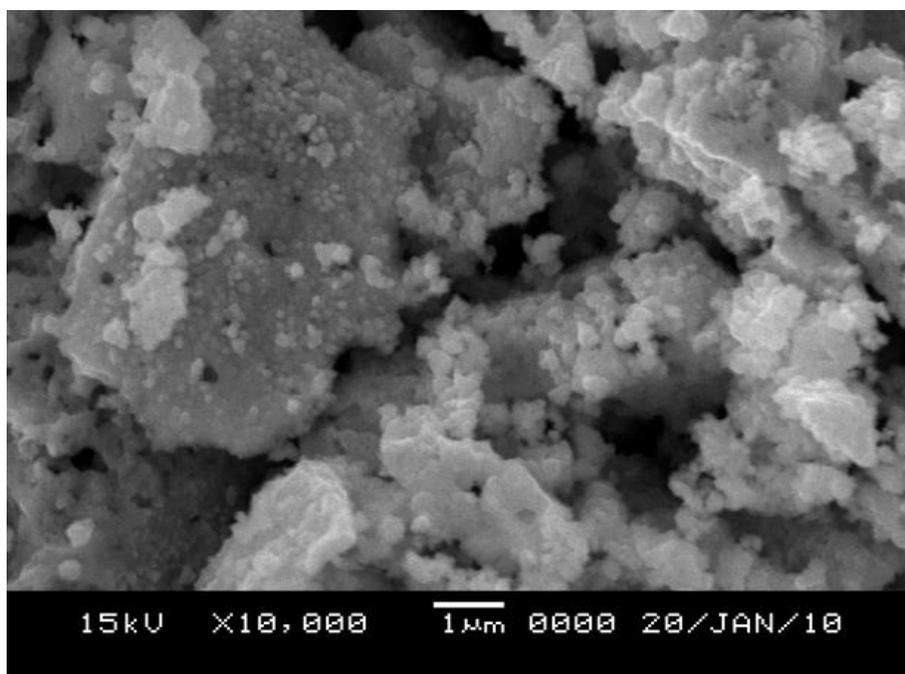
**Figura 5.11** Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura obtida no modo elétron secundário da pastilha do composto  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  tratada termicamente a  $1100^\circ\text{C}$  por 2h em atmosfera ambiente e resfriado lentamente - Magnificação 5.000x (a); e pastilha tratadas a  $1200^\circ\text{C}$  por 2h - Magnificação 30.000x (b)



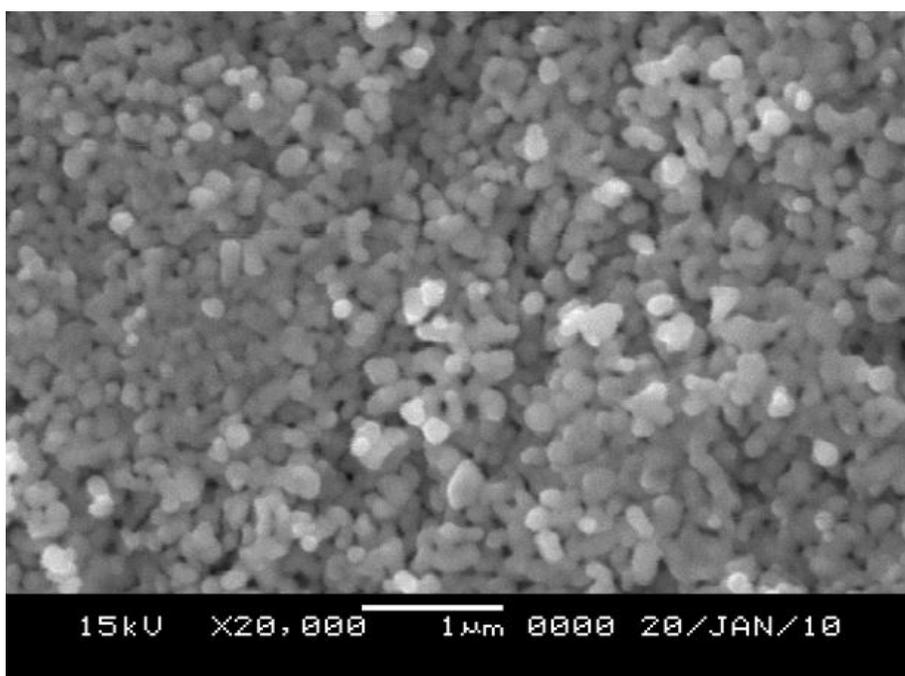
**Figura 5.12** Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura obtida no modo retro-espalhado da amostra em pó do composto  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  tratada termicamente a  $800^\circ\text{C}$  por 12h em atmosfera ambiente e resfriado rapidamente - Magnificação 5.000x (a); e a  $1300^\circ\text{C}$  por 2h em atmosfera ambiente e resfriado lentamente no forno - Magnificação 10.000x (b)



**Figura 5.13** Espectro de EDS da amostra das pastilhas do composto  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  tratada termicamente a  $800^\circ\text{C}$  por 12h em atmosfera ambiente e resfriado rapidamente (a); e a  $1300^\circ\text{C}$  por 2h em atmosfera ambiente e resfriado lentamente (b)

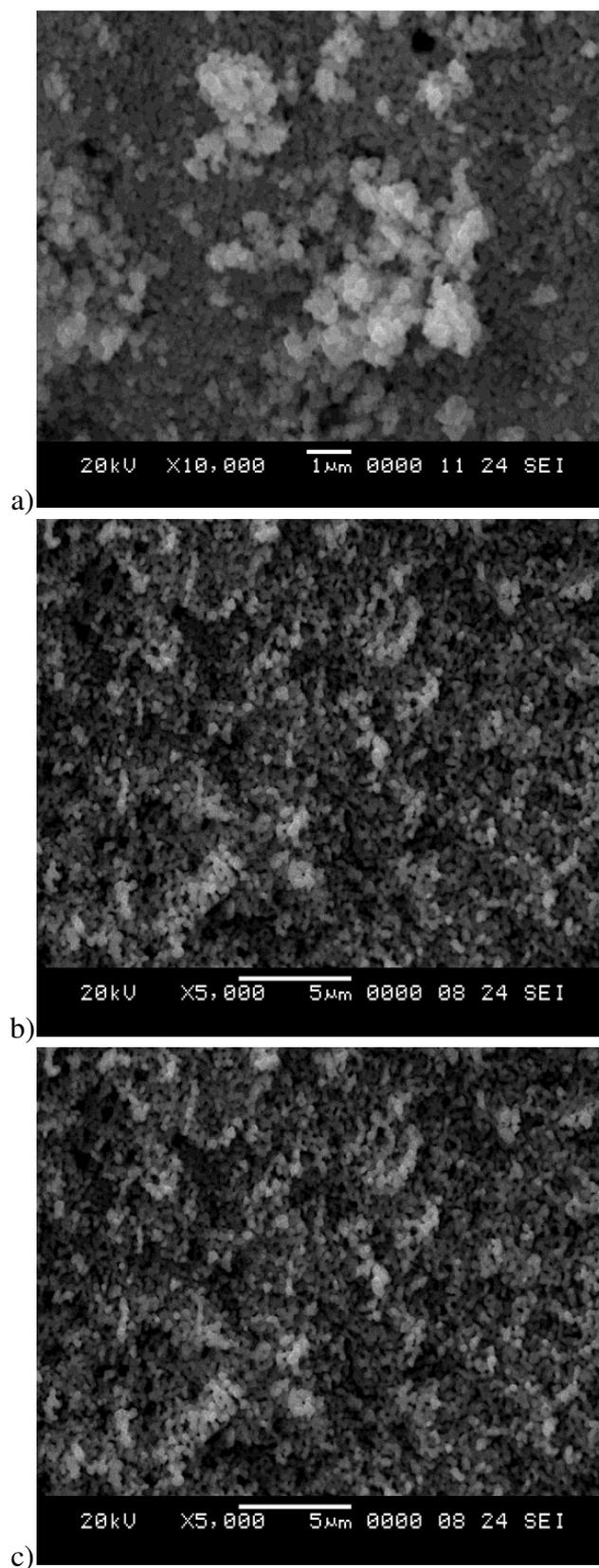


a)



b)

**Figura 5.14** Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura obtida no modo elétron secundário da amostra em pastilha do composto  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  tratada termicamente a  $800^\circ\text{C}$  por 16h em atmosfera ambiente e resfriado lentamente - Magnificação 10.000x (a); e a  $1300^\circ\text{C}$  por 16h em atmosfera ambiente e resfriado lentamente - Magnificação 20.000x (b)



**Figura 5.15** Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura obtida no modo elétron secundário da amostra da seção transversal da pastilha do composto  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  tratada termicamente a  $1300^\circ\text{C}$  por 2h em atmosfera ambiente e resfriado lentamente - Magnificação 10.000x (a); a  $1300^\circ\text{C}$  por 8h - Magnificação 5.500x (b); e a  $1300^\circ\text{C}$  por 14h - Magnificação 5.500x (c);

um tamanho médio inferior a  $1 \mu\text{m}$ , aproximadamente. Quando este mesmo material tem sua temperatura aumentada para  $1300^\circ\text{C}$  por 2h, o tamanho médio cresce para valores aproximados a  $1 \mu\text{m}$ .

As imagens de MEV mostra a morfologia das partículas do composto observada no modo SEI (elétrons secundários) para condições de sinterização em  $1100^\circ\text{C}$  por 2 h e  $1200^\circ\text{C}$  por 2 h. As amostras apresentam grãos com morfologia acicular com tamanhos próximos a  $1 \mu\text{m}$ . Grãos maiores que 1,5 microns são mostradas nas imagens 5.11a e 5.11b. Nas análises utilizando elétrons retro-espalhados, não foram verificadas diferenças nos contrastes que mostrassem divergências de composição no material nas amostras 8QCHAR e 13ANLAR (Figuras 5.12a e 5.12b). As análises de EDS (Figuras 5.13a e 5.13b), mostram que o material apresenta apenas os elementos constituintes do composto, com frações aproximadas à estequiometria.

As imagens das Figuras 5.14 (a e b) mostram como morfologia dos grãos em uma secção da pastilha da amostra tratada a  $800^\circ\text{C}$  em atmosfera ambiente e resfriada lentamente, observadas no modo de elétrons secundários. É possível perceber que os grãos vão assumindo uma forma mais arredondadas quando o material tem sua densificação aumentada em função do aumento da temperatura, enquanto que os grãos aumentam de  $100 \mu\text{m}$  para próximo de  $200 \mu\text{m}$ .

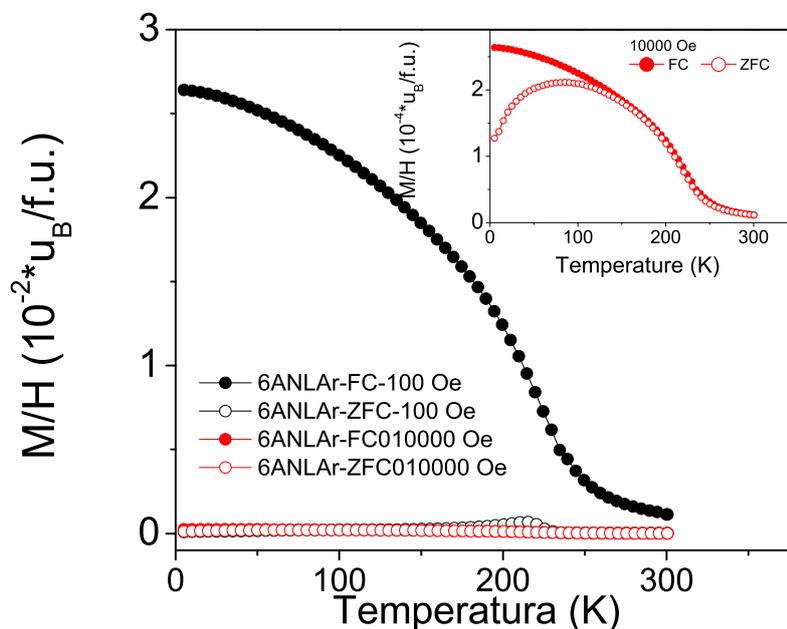
Na forma de pastilhas (Fig. 5.15) as amostras tratadas a  $1300^\circ\text{C}$  por 2 h (a), 8 h (b) e 14 h (c), mostraram a mesma morfologia acicular com tamanhos médios na escala sub-micrométrica. Mostrou-se também que porosidade é reduzida em função da permanência na temperatura de tratamento. Análises de energia dispersiva não revelaram a presença de elementos distintos dos da fórmula estrutural do composto.

### 5.3 Caracterização Magnética

Nesta seção são apresentados os resultados das medidas de magnetização dc e ac em função da temperatura realizadas em amostras na forma de pó nos modos ZFC (Zero Field Cooling), em que o esfriamento para as medidas é feito sem campo magnético, e FC (Field Cooling) cujo esfriamento para a medida é realizado na presença de campo magnético, utilizando-se inicialmente campos de 100 Oe e 10000 Oe no intervalo de temperatura entre 5 K e 300 K, enquanto que nas medidas ac foram utilizados campos de até 4 Oe e frequências que variaram de 1 Hz a 1500 Hz.

A análise das propriedades magnéticas dos materiais foi feita com base na comparação com as medidas da amostra precursora na condição pós-combustão calcinada (6ANLAR), objetivando verificar a influência das atmosferas ( $\text{AR}$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{N}_2$ ), dos tratamentos térmicos e dos

modos de resfriamento lento (ANL) e rápido (QCH) nas propriedades magnéticas do material.

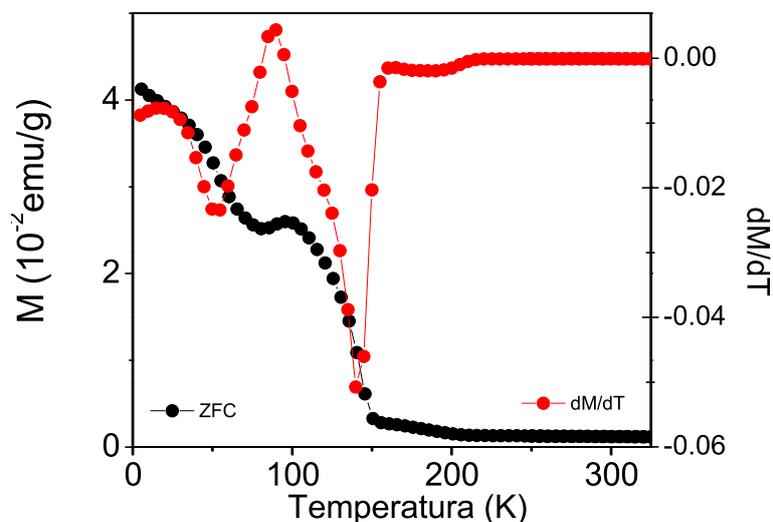


**Figura 5.16** Dependência da magnetização com a temperatura e campo da amostra 6ANLAR nos modos ZFC (círculo vazio) e FC (círculo cheio) para campos de 100 Oe. Na inserção visualiza-se a resposta magnética para campos de 10000 Oe.

A resposta magnética da amostra 6ANLAR, em campo de 100 Oe e no modo ZFC, mostrou uma anomalia no comportamento magnético com uma cúspide centrada em 215K. Na curva FC observa-se uma mudança no ordenamento magnético próximo a 225K e uma tênue inflexão entre 100K e 150K, além de um comportamento irreversível desde a temperatura de 300K. De acordo com [37], a inflexão da curva em baixa temperatura pode ser atribuída a um surgimento de fase com característica "desordenada", enquanto que o de alta temperatura pode ser atribuído a uma fase de característica ordenada.

Acima de 226 K o material encontra-se no estado paramagnético (PM) e abaixo desta temperatura acontece uma mudança para o ordenamento ferrimagnético (FeM) até a temperatura de 173 K, segundo ajustes com a Lei de Curie-Weiss modificada, conforme demonstrado mais adiante na Fig.5.19a. A partir desta temperatura o estado ferromagnético começa a prevalecer.

Para campos de 10000 Oe, (inserção na Figura 5.16), a irreversibilidade é mantida para temperaturas maiores que 300K, enquanto que a temperatura de ordenamento (de acordo com o método das derivadas, não mostrado aqui) é de 229 K. As temperaturas de ordenamento magnético  $T_C$ ,  $T_f$  e  $T_{irr}$  para campos de 100 Oe e 10000 Oe são mostrados na Tabela 5.3.



**Figura 5.17** Dependência da resposta magnética da amostra 13ANLAR a campo nulo no modo ZFC após esfriamento sem campo.

Por apresentar uma mistura estrutural de simetrias as propriedades magnéticas da amostra 13ANLAR a campo nulo foram medidas, após ter sido executada a rotina de esfriamento sem campo (ZFC). O objetivo deste experimento foi o de identificar se o material poderia demonstrar algum tipo de magnetização espontânea em função da temperatura, e em caso positivo qual ou quais seriam as temperaturas de ordenamento. Os resultados mostraram que o material apresentou uma dependência da magnetização bastante significativa, conforme pode ser constatado na Figura 5.17 (curva com pontos pretos). Nesta Figura percebe-se que curva ZFC apresenta três anomalias no intervalo de temperatura, localizadas em 90K, 160K e 225K, e que foram determinadas pela derivada da magnetização em função da temperatura (curva com pontos vermelhos).

Uma explicação para estas anomalias na curva ZFC podem estar atreladas a deficiências de oxigênio no material [85, 89, 37, 90, 91]. As respostas em baixa temperatura (90K) acontecem porque os íons de cobalto encontram-se no estado de valência 3+, em configuração de spin não-magnética, o que não lhe permite participar de um acoplamento do tipo spin-spin [92]. Existem também muitos clusters  $\text{Co}^{3+}\text{-O-Mn}^{3+}$  de fases desordenadas, neste caso a estrutura romboédrica, interagindo com clusters de fases ordenadas  $\text{Co}^{2+}\text{-O-Mn}^{4+}$ , por exemplo a estrutura monoclinica [91]. A presença destas duas fases provoca a existência de interfaces onde surgem defeitos tipo anti-fase (que podem ser considerados regiões de contorno de grão) e anti-sítios (que poderiam ser considerados vizinhanças entre elementos iguais mas de valências

diferentes), provocando interações antiferromagnéticas (AFM) no material.

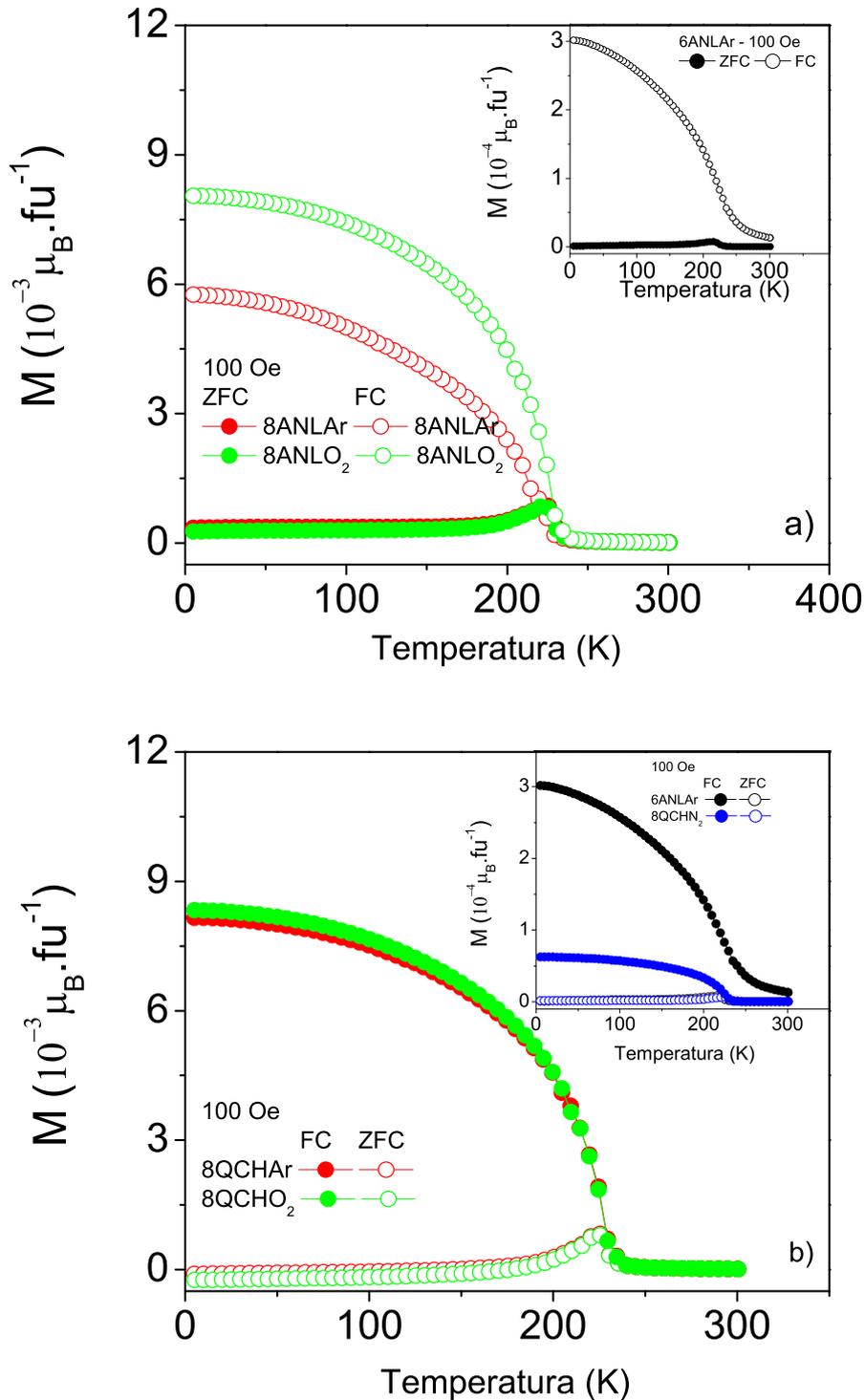
Com o aumento da temperatura para 150K, na fase desordenada começa a haver ordenamento, provocado por saltos de elétrons dos íons  $\text{Co}^{3+}$  que participam das ligações  $\text{Co}^{3+}\text{-O-Mn}^{3+}$ . Isto condiciona uma mudança do estado de valência nos metais de transição para  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$ , que indiretamente começa a provocar interações de dupla-troca, ocasionando o estado ferromagnético. Nos íons de  $\text{Co}^{3+}$  remanescentes acontece a mudança para configuração de spin intermediária e os octaedros de  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$  sofrem distorções do tipo Jahn-Teller [37]. Em 225 K todo o material encontra-se ordenado, ou seja as ligações M-O-M acontecem com os íons de Co e Mn estando nos estados de valência 2+/4+ e as interações magnéticas de super-troca prevalecem, fazendo com que os spins assumam orientações aleatórias, dando característica de estado paramagnético.

Na Figura 5.18a é mostrada a dependência da magnetização com a temperatura em campos de 100 Oe para as amostras sinterizadas a 800°C por 16 h e esfriadas lentamente em atmosfera ambiente (8ANLAR) e  $\text{O}_2$  (8ANLO2). Para comparação com os resultados destas amostras, a curva  $MxT$  da amostra calcinada-6ANLAR foi colocada em destaque na Fig. 5.18a. Na Figura 5.18b estão apresentados os resultados das amostras tratadas a 800°C por 16 h, resfriadas rapidamente em atmosfera ambiente (8QCHAR) e  $\text{O}_2$  (8QCHO2), enquanto que as amostras 6ANLAR e 8QCHN2 são mostradas no destaque.

Os materiais tratados a 800°C em atmosfera ambiente, oxigênio e nitrogênio, resfriados lenta ou rapidamente mostraram aumentos nas suas temperaturas de ordenamento  $T_C$ , (ver Figura 5.18), comparados a amostra 6ANLAR em valores compreendidos entre 227K e 238K comparados a amostra precursora (226K), isto provavelmente devido a um maior grau de ordenamento com relação à fase monoclínica no material, provocado pelo tratamento térmico, que possibilitou também o crescimento dos grãos [85].

Comparado ao material calcinado, para ambos os grupos de amostras contidas nas Figura 5.18, independente da atmosfera, todas elas demonstraram um comportamento paramagnético (PM) dentro do intervalo de temperatura entre 227K e 300K. A temperatura de irreversibilidade é reduzida em torno de 50K em todas as amostras, enquanto que a temperatura da cúspide das anomalias nas curvas ZFC, nas amostras ANL e QCH é aumentada para 225K e 220K, respectivamente.

Com relação à dependência da curva FC com a temperatura, o tratamento térmico a 800°C, duplicou a resposta magnética do material, comparado ao material apenas calcinado. A mudança na atmosfera de ambiente para oxigênio, para o material resfriado lentamente, mostrou um aumento considerável comparado a amostra tratada em atmosfera ambiente. As amostras resfriadas rapidamente, tanto na atmosfera ambiente como na rica em oxigênio, não apresen-



**Figura 5.18** Dependência da magnetização com a temperatura, campo (100 Oe) e modo (ZFC - ponto cheio, FC - ponto vazio) das amostras tratadas a 800°C, resfriadas lentamente em atmosferas ambiente e oxigênio (a); e resfriadas rapidamente em atmosferas ambiente, oxigênio e nitrogênio (inserção) (b) 6ANLAR nos ZFC (círculo vazio) e FC (círculo cheio) para campos de 100 Oe. Nas inserções visualiza-se também a resposta magnética da amostra 6ANLAR.

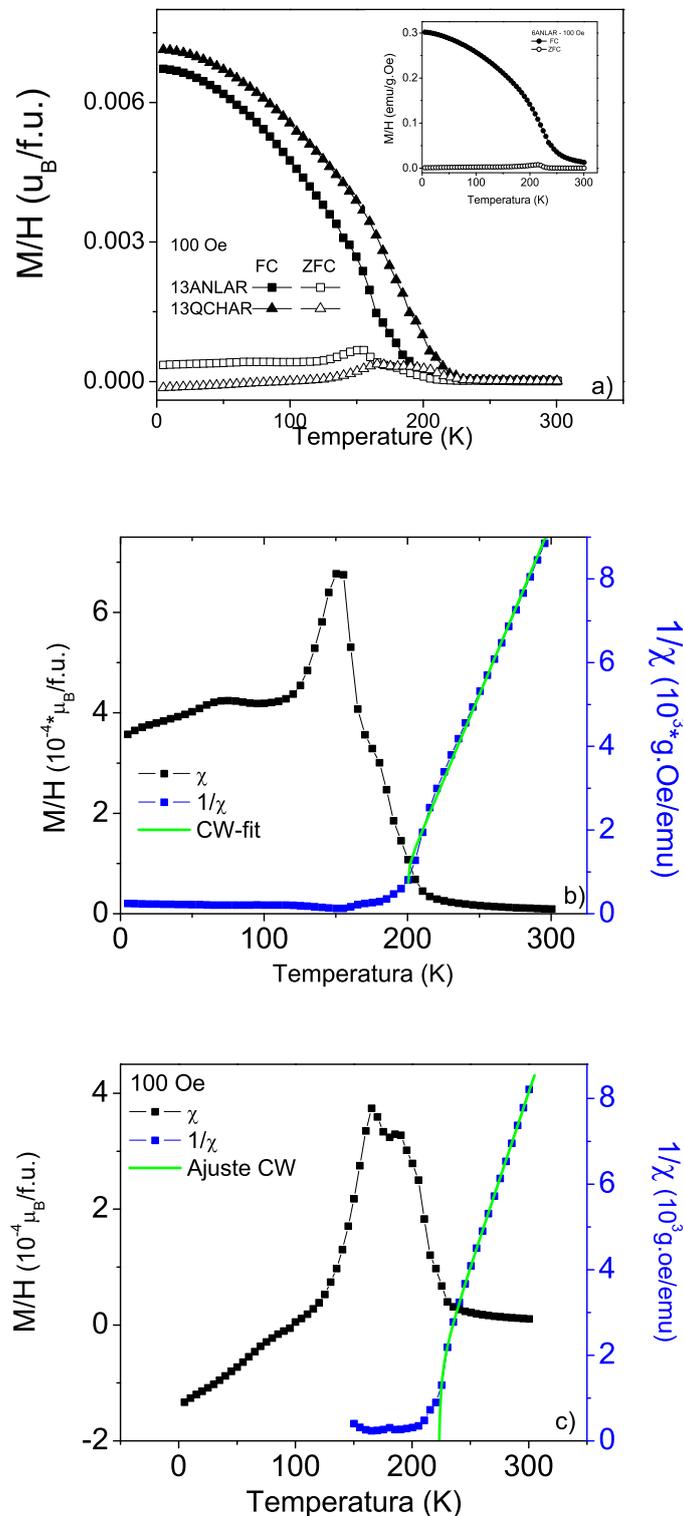
taram diferenças em suas amplitudes, mas foram três vezes maiores (Fig.5.18b) comparado à amostra 6ANLAR. Em atmosfera redutora ( $N_2$ ), a resposta magnética do material resfriado rapidamente é reduzida a quase um decimo da magnitude da amostra calcinada (ver destaque na Fig. 5.18b).

A redução na magnitude da resposta magnética neste material, pode estar atrelado ao fato de que em um ambiente redutor, os saltos são mais dificultados em função da redução na quantidade de átomos de oxigênio que desequilibram o estado eletrônico dos íons e aumentam o tamanho da barreira energética, fazendo com que os íons de  $Co^{3+}$  permaneçam na sua condição não magnética, conforme [92]. Já o ambiente rico em oxigênio deve propiciar o salto a partir dos íons de  $Co^{3+}$  aumentando a interação e a fração ferromagnética no material, independente do modo de resfriamento. Uma observação a ser feita na amostra 8QCHAR, é que a resposta FC apresenta uma pequena anomalia próxima a 140K, assemelhando-se a resposta da amostra medida a campo nulo.

A temperatura de irreversibilidade e o comportamento vidro de spin são outras características mostradas pelas amostras sinterizadas  $800^\circ C$ . Na primeira, referenciadas pelo ponto em que ZFC e FC se separam, inicialmente estão próximas a temperatura de ordenamento ( $T_C$ ) tanto para as amostras esfriadas lentamente como rapidamente. Na segunda, aponta-se a pequena região da anomalia ao longo da curva ZFC que se estende até o ponto de colapsamento entre as curvas, semelhante aos dados encontrados por [93].

As amostras resfriadas rapidamente, independente da atmosfera de tratamento, apresentam uma magnetização inicial negativa nas medidas do modo ZFC em baixa temperatura, comparadas às amostras resfriadas lentamente. Inicialmente pensou-se que poderia ser influência do campo remanente na bobina, mas esta idéia foi descartada porque as amostras 8QCH foram medidas logo após um tempo muito grande em que o SQUID permaneceu "aquecido/inativo" à temperatura ambiente, não demonstrando esse tipo de comportamento. Assim, partindo das idéias defendidas por Burnus e colaboradores [92], é possível afirmar que as amostras resfriadas rapidamente retém boa parte de seus íons de cobalto no estado não magnético ou intermediário, provocando interações entre planos ferromagnéticos contrários com momentos diferenciados.

São mostradas na Figura 5.19a a dependência da susceptibilidade magnética e do inverso da susceptibilidade com a temperatura a campos de 100 Oe nos modos ZFC e FC dos materiais tratados a  $1300^\circ C$  e resfriados lenta e rapidamente em atmosfera ambiente. Nas Figuras 5.19b e c estão demonstradas apenas as dependências da susceptibilidade magnética e do inverso da susceptibilidade com a temperatura a campos de 100 Oe nos modos ZFC das amostras 13ANLAR e 13QCHAR. Conforme pode ser visto na Figura 5.19c a amostra 13QCHAR apresenta um resposta magnética negativa no intervalo de temperatura entre 5K e 100K, diferentemente



**Figura 5.19** (a) Dependência da susceptibilidade e do inverso da susceptibilidade com a temperatura a campos de 100 Oe para os materiais tratados a 1300°C em atmosfera ambiente, resfriados lenta (triângulos) e rapidamente (quadrados) e nos modos ZFC (vazios) e FC (cheios), comparados a amostra precursora (6ANLAR) em destaque (a). Dependência da susceptibilidade e do inverso da susceptibilidade com a temperatura da amostra 13ANLAR (b); Dependência da susceptibilidade e do inverso da susceptibilidade com a temperatura da amostra 13QCHAR (c). As curvas em vermelho nas Figuras b e c são expansões (zoom) nas curvas do inverso da susceptibilidade destas amostras na região de temperatura entre 125 K e 225 K.

da amostra 13ANLAR. Estruturalmente estes materiais apresentam frações de fases com simetrias distintas, na proporção de 76% e 65% de monoclinica e 24% e 35% de romboédrica, para as amostras ANL e QCH respectivamente. Como a fase monoclinica é considerada ordenada, apresentando elementos ( $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$ ), e a fase romboédrica (desordenada) apresentando elementos ( $\text{Co}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{3+}$ ) [?, 37, 90], essa fração de  $\text{Co}^{3+}$  pode ter sido a responsável por este tipo de comportamento.

O material 13ANLAR mostra uma mudança no ordenamento em função da temperatura, passando do estado paramagnético-PM para o ferrimagnético-FeM ( $T_C$ ) próximo a 200K, terminando em aproximadamente 175K (dados extraídos do ajuste com a Lei de Curie-Weiss), com a mudança ferrimagnético para ferromagnético-FM (de acordo com a curva de  $\chi xT$ ). A amostra 13QCHAR apresenta a mudança no ordenamento para o estado FeM com  $\theta_p$  em 221K e  $\theta_f$  próximo a 205K, de acordo com os ajustes a Lei de Curie-Weiss (Fig. 5.19c), sendo que os dois materiais mostram um comportamento anômalo na ZFC com um pico principal de cúspide centrado em 150K e 175K (Fig. 5.19a), respectivamente.

Observando-se isoladamente a curva  $\chi xT$  da amostra 13ANLAR (Fig. 5.19b) percebe-se que existe um comportamento de frustração magnética, com três picos de anomalias ao longo da curva de aquecimento centrados em 80K, 150K e 175K. Comparando com as curvas  $1/\chi xT$  e de sua expansão (zoom) (ver ponto de inflexão e de mínimo), pode ser visto que estas temperaturas coincidem com as temperaturas de "descongelamento" da fase ferrimagnética (175K) e o  $T_C$  da fase ferromagnética (150K). Curvas de  $dM/dT$  (não demonstradas aqui) revelam dois picos de mínimo que coincidem com estas temperaturas.

O decaimento da intensidade de resposta na magnetização, da primeira amostra (Fig. 5.19b e Fig. 5.19c), podem ser atribuídos a coexistência de dois domínios FeM, demonstrados segundo os ajustes da CW-modificado aplicado (linha verde nas respectivas figuras). Desta maneira, ao se analisar os resultados das duas amostras, verifica-se que enquanto o primeiro domínio FeM se extingue em 180K e 198 K, o segundo, na amostra 13ANLAR se extingue próximo a  $T_N$  (150K). Na amostra 13QCHAR isto não pode ser percebido, pois um conjunto de outros estados magnéticos parecem coexistir, traduzindo-se na forma de uma frustração magnética do material, que precisaria ser melhor investigado através de outros tipos de medidas magnéticas. O tipo de transição de estado magnético, o valor da constante de Curie, as temperaturas de congelamento obtidas no ajuste FeM, a temperatura de ordenamento magnético ( $T_C$ ), do momento magnético efetivo, além das temperaturas de irreversibilidade para os dois campos magnéticos, estão demonstrados na tabela 5.3.

As curvas FC nos dois materiais distanciam-se em aproximadamente 30K, e em ambas as curvas duas inflexões aparecem, em 80K e 150K para o material 13ANLAR, e 80K e 180K

aproximadamente, para o material 13QCHAR. As temperaturas de irreversibilidade para os dois materiais, são de 215 K e 235 K, respectivamente.

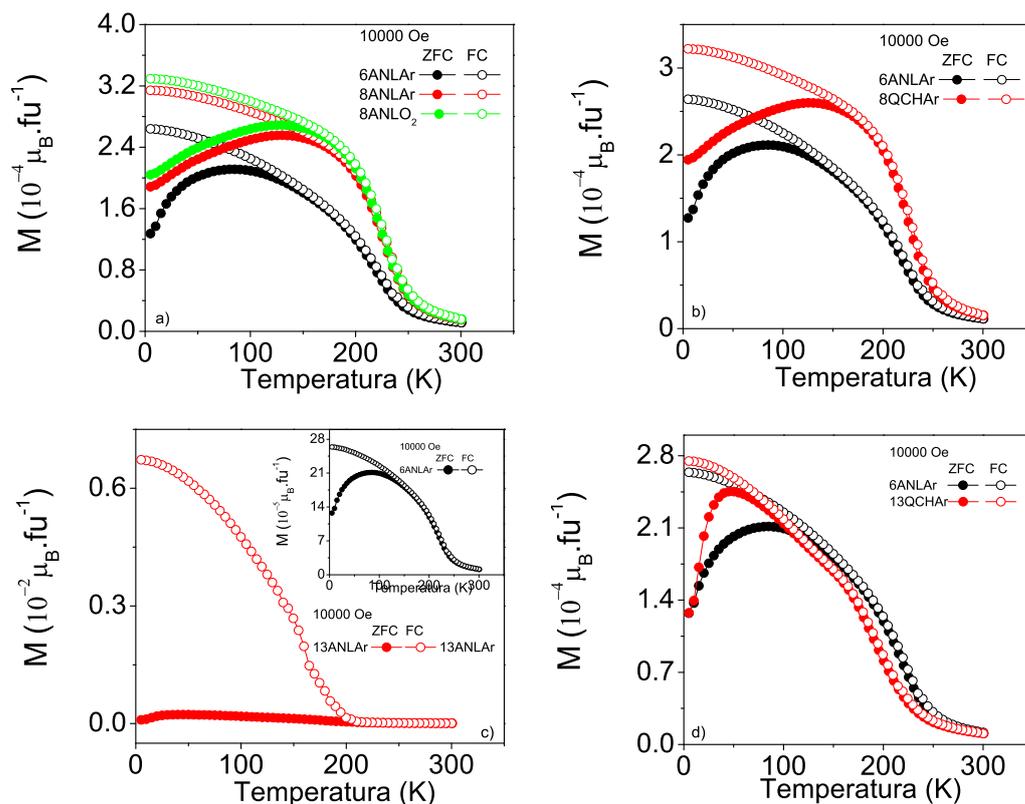
Quando as amostras tratadas a 1300°C são submetidas a campos magnéticos de 100 Oe (Fig. 15.19) as temperaturas de transição ( $T_C$ ,  $\theta_p$  e  $\theta_f$ ) e de irreversibilidade ( $T_{Irr}$ ) são reduzidas com relação às temperaturas registradas pelo material tratado a 800°C.

A dependência das curvas de magnetização com a temperatura nas amostras tratadas a 1300°C (Fig. 15.19a), no modo ZFC e campos de 100 Oe, revelam características distintas. Todas elas apresentam uma anomalia que se assemelha ao comportamento de vidro de spin semelhante à amostra de 800°C [93, 96, 97]. A amostra resfriada rapidamente, apresenta desde 5K, uma resposta magnética negativa. No ajuste, a partir do ponto em 100K, para temperaturas menores (não demonstrado), a curva do inverso da susceptibilidade decai abruptamente, podendo revelar uma mudança na interação entre as fases FM paralelas, mas de momentos contrários e distintos [95].

A aplicação de um campo magnético de 10000 Oe (Fig. 15.20 a, b, c e d) nas amostras analisadas provocou um aumento nas temperaturas de irreversibilidade na maioria dos materiais estudados.

A amostra 13ANLAR foi a única a demonstrar uma mudança de estado PM para FM em temperaturas próximas a 200K (Fig. 15.20c) enquanto que as demais respostas ficaram próximas a 220K. As temperaturas de irreversibilidade foram aumentadas em 50K na média.

De acordo com os comentários feitos aos resultados das amostras 800°C e 1300°C a baixos campos, a região de anomalia nas curvas ZFC em altos campos são expandidas. A amplitude das magnetizações para campos de 10000 Oe, comparado à magnetização da amostra 6ANLAR, neste mesmo campo, é menor com relação ao sinal magnético das amostras tratadas a 800°C. Enquanto que a resposta magnética da amostra 8ANLAR para campos de 100 Oe é de  $8 \times 10^{-3} \mu_B/\text{f.u.}$ , para campos de 10000 Oe a resposta da amostra 8ANLAR é de aproximadamente  $3 \times 10^{-4} \mu_B/\text{f.u.}$ . Enquanto que as amostras tratadas a 800°C, independente da atmosfera e do modo de resfriamento, mostram respostas na ordem de  $3 \times 10^{-4} \mu_B/\text{f.u.}$ , a resposta da amostra tratada a 1300°C em atmosfera ambiente e resfriada lentamente é de  $7 \times 10^{-3} \mu_B/\text{f.u.}$ , igual aos resultados do material de 800°C. Já a resposta do material resfriado rapidamente em atmosfera ambiente mediu aproximadamente  $3 \times 10^{-4} \mu_B/\text{f.u.}$  As temperaturas de ordenamento nas amostras medidas em alto campo (10000 Oe) estão dentro do intervalo entre 221K e 226K, para as amostras 8ANLAR, 8ANLO2, 8QCHAR e 13QCHAR. Já a temperatura para a amostra 13ANLAR foi de 200K. A diferença de quase 20K pode ser atribuída a um maior grau de ordenamento do material, já que o mesmo apresenta (de acordo com os resultados da caracterização estrutural), cerca de 76 pontos percentuais de fase monoclinica, contra 65 pontos percentuais

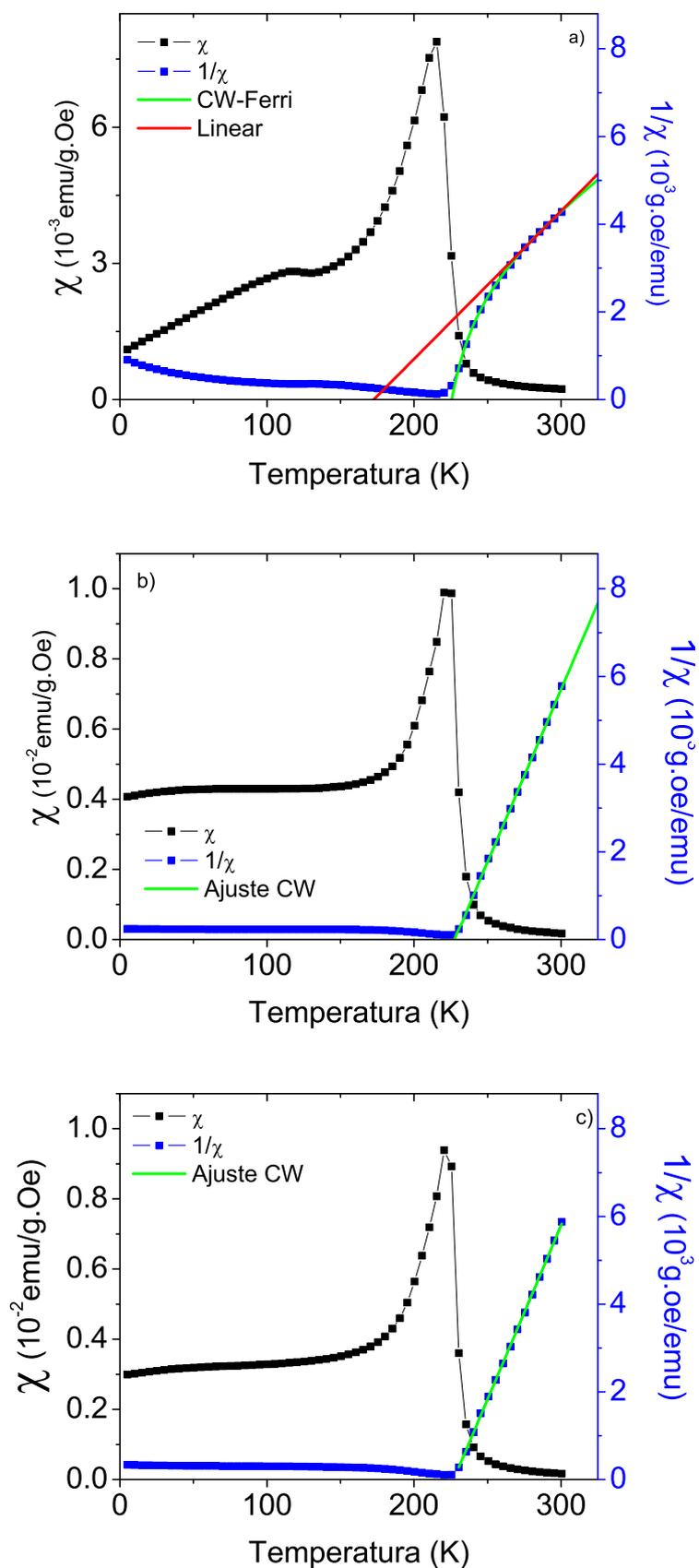


**Figura 5.20** Dependência da susceptibilidade e do inverso da susceptibilidade com a temperatura em campos de 10000 Oe para os materiais tratados a 800°C e 1300°C comparados a amostra precursora (6ANLAR) em destaque na Figura 5.20a. No modo de esfriamento lento em atmosfera ambiente encontra-se as amostra 6ANLAR, 8ANLAR e 8ANLO<sub>2</sub> (a); a amostra 8QCHAR é comparada ao material precursor; na Figura (c) acontece a mesma comparação com a amostra 13ANLAR; e na Figura (d) a amostra 13QCHAR é comparada

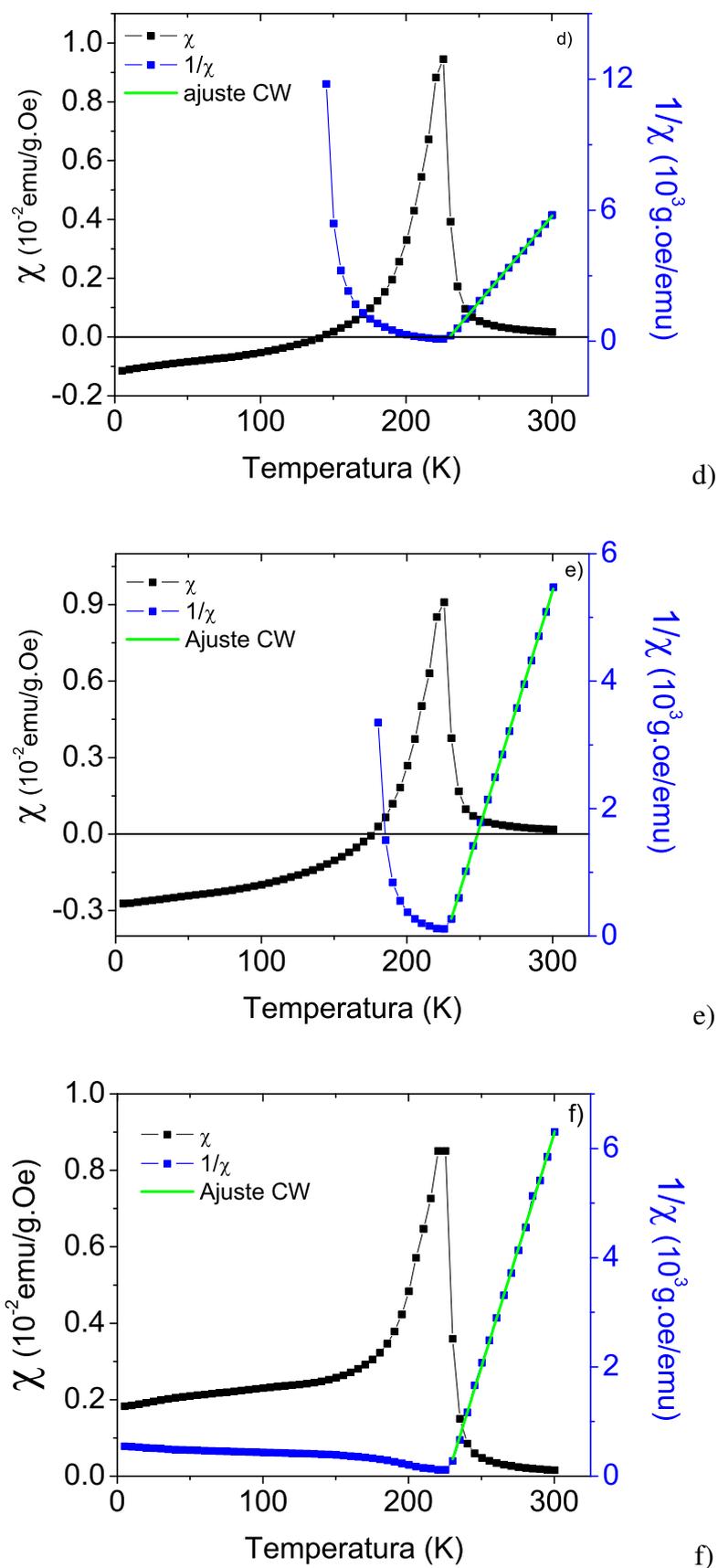
do material tratado rapidamente.

Estas anomalias são consideradas por alguns autores [96, 97] como resultado da presença do alto grau de desordem e de frustração magnética, ocasionado pela aleatoriedade de posições dos spins em formas de clusters, da combinação de processos aleatórios e da competição de interações ferromagnéticas e antiferromagnéticas nos materiais, tudo isto devido ao estado misto de valências nos sítios de manganês.

Estes resultados estão de acordo com os dados do ajuste feitos às curvas da recíproca da susceptibilidade, onde foram aplicadas às Leis de Curie-Weiss (equação 5.1) e Curie-Weiss modificado para o ajuste com o estado ferrimagnético (equação 5.2). Desta maneira, procedeu-se com os cálculos para elaboração da tabela 5.3.



**Figura 5.21** Dependência da susceptibilidade e do inverso da susceptibilidade com a temperatura para os materiais tratados a  $800^{\circ}\text{C}$  resfriado lentamente e em atmosfera ambiente a) 6ANLAR, b) 8ANLAR, e 8ANLO2 c).



**Figura 5.22** Dependência da susceptibilidade e do inverso da susceptibilidade com a temperatura para os materiais tratados a 800°C com resfriamento rápido e em atmosfera ambiente (d) 8QCHAR, (e) 8QCHO2 e (f) 8QCHN2.

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{(T - \theta)} \quad (5.1)$$

$$\chi_M = \frac{((T - (\chi_o)))}{C} - \frac{B}{((T - (\theta)))} \quad (5.2)$$

A utilização da Lei de Curie-Weiss permite determinar a região de domínio do estado paramagnético. Durante a redução da temperatura e após o ponto em que a curva do inverso da susceptibilidade diverge da linha do ajuste, o sinal interpretado espelha o ordenamento magnética que o material pode demonstrar.

Amostra	Transição de Estado	C (emu/mol.K)	$\theta_f$	$\theta$ ou $T_C$	$\mu_{Eff}$ ( $\mu_B$ )	$T_{Irr}$ 100 Oe	$T_{Irr}$ 1T
6ANLAR	PM-FeM	4,26767	173K	226K	5,7760	>300K	>300K
8ANLAR	PM-FM	0,92036		228K	4,9900	245K	>300K
8ANLO2	PM-FM	0,18162		228K	5,6976	245K	>300K
8ANLN2	-ND-	-ND-	-ND-	-ND-	-ND-	-ND-	-ND-
8QCHAR	PM-FM	0,18364		229K	5,8614	250K	300K
8QCHO2	PM-FM	1,97180		238K	6,0732	250K	
8QCHN2	PM-FM	1,68229		227K	5,9221	235K	
13ANLAR	PM-FeM	1,56707	180K	200K	5,4606	215K	225K
13ANLO2	-ND-	-ND-	-ND-	-ND-	-ND-	-ND-	-ND-
13ANLN2	-ND-	-ND-	-ND-	-ND-	-ND-	-ND-	-ND-
13QCHAR	PM-FeM	1,79032	198K	221K	5,2829	235K	300K
13QCHO2	-ND-	-ND-	-ND-	-ND-	-ND-	-ND-	-ND-
13QCHN2	-ND-	-ND-	-ND-	-ND-	-ND-	-ND-	-ND-

**Tabela 5.3** Parâmetros do ajuste à Lei de Curie-Weiss e Curie-Weiss modificada para as amostras tratadas a 800°C e 1300°C. A título de nota, ND significa dados não disponíveis.

A amostra 6ANLAR (Fig.5.21a) e as amostras 13ANLAR-13QCHAR (Fig. 5.19b e c) revelam uma mudança de ordenamento do estado paramagnético para o ferrimagnético, de acordo com os modelos descritos pela equação 5.2. Os resultados da constante de Curie (C), temperatura de Curie-Weiss ( $\theta_{CW}$ ), temperaturas de congelamento ( $\theta_f$ ) e de descongelamento ( $\theta_p$ ), o valor do momento efetivo ( $\mu_{Eff}$ ) e a temperatura de irreversibilidade ( $T_{Irr}$ ), para os ajustes realizados nas amostras tratadas a 800°C e 1300°C, encontram-se registrados na tabela 5.3. Dois blocos de Figuras (5.21 e 5.22), permitem que sejam visualizados os resultados dos ajustes da Lei de Curie-Weiss para as amostras 6ANLAR, 8ANLAR e 8ANLO2 (Figuras 5.21a,b e c), enquanto que nas Fig.5.22a, b e c, estão registrados os ajustes das amostras de 8QCHAR, 8QCHO2 e 8QCHN2.

O estado ferrimagnético (FeM) apresentado nas amostras 6ANLAR, 13ANLAR, 13QCHAR, pode ser entendido como a interação entre duas fases ferromagnéticas de momentos contrários entre planos, em fases ou simetrias distintas, de acordo [95]. Esta afirmação baseia-se no fato de que estas amostras apresentaram uma caracterização estrutural com dupla simetria. Enquanto que o material precursor (6ANLAR) revelou a presença de estruturas ortorrômbicas (Pnma) em diferentes estados de valência  $\text{Co}^{2+}\text{-O-Mn}^{4+}$  (63%) e  $\text{Co}^{3+}\text{-O-Mn}^{3+}$  (37%), sendo a primeira de característica ordenada e a segunda desordenada, com relação a distribuição dos íons na rede cristalina. As amostras 13ANLAR e 13QCHAR mostraram que são constituídas de fase monoclinica-ordenada ( $\text{Co}^{2+}\text{-O-Mn}^{4+}$ ) nas proporções de 76%-65% e da fase romboédrica-desordenada ( $\text{Co}^{3+}\text{-O-Mn}^{3+}$ ) nas proporções 24%-35%. O material com fase ordenada, segundo [?, 37] apresenta temperatura de ordenamento magnético em 225 K ( $T_C$ ), e a desordenada 150K ( $T_C$ ).

O momento efetivo, extrapolado do ajuste pela Lei de Curie-Weiss e Curie-Weiss modificado (equação 5.1 e 5.2) é estimado em  $5,77\mu_B$  e um cálculo do momento efetivo teórico para as configurações  $\text{Co}^{II}\text{ LS} + \text{Mn}^{IV}\text{ HS}$  e  $\text{Co}^{III}\text{ HS } 3d4 + \text{Mn}^{III}\text{ LS}$  é de  $5,75\mu_B$ , demonstrando assim uma boa concordância entre os resultados e a teoria. Os termos HS e LS comentados neste parágrafo serve para exprimir o significado para alto e spin e baixo spin respectivamente.

Para servir de parâmetro de guia de orientação para comparação foi construída a tabela 5.4 a fim demonstrar os valores dos momentos efetivos teóricos das simetrias envolvidas neste estudo em função dos prováveis estados de valência encontrado nos metais de transição aqui empregados, utilizando-se para os cálculos as equações 5.3. Vale a pena ressaltar que essa extrapolação dos dados surge a partir dos seguintes fatos:

1. Os metais de transição possuem configurações de spin diferenciados:  $\text{Co}^{II}$  (LS e HS),  $\text{Co}^{III}$  (LS, IS e HS),  $\text{Mn}^{III}$  (LS e HS) e  $\text{Mn}^{IV}$  (LS e HS) [67];
2. A simetria  $P2_1/n$  só admite elementos com valência 2+ e 4+ [?, 37, 91];
3. A simetria  $R\bar{3}C$  só admite elementos com valência 3+ [?, 37, 91];
4. A simetria Pnma pode admitir as valências 2+, 3+ e 4+;

Comparando os momentos magnéticos efetivo e o teórico do composto ( $6\mu_B$ ), as amostras têm demonstrado valores aproximados (ver Tabela 5.3) ficando o destaque para as amostras 8ANLAR e 8QCHO2 que apresentaram momentos efetivos de  $4.99\mu_B$  e  $6.07\mu_B$ , respectivamente. Partindo da informação contida na Tabela 5.2 e sabendo de ante-mão que as amostras 8ANLAR e 8QCHO2 são monoclinicas ( $P2_1/n$ ) com seus elementos na configuração  $\text{Co}^{2+}$  e

Simetria	Elementos	$\mu_{Teo} (\mu_B)$
Monoclínica	Co <sup>II</sup> (HS)+Mn <sup>IV</sup> (HS)	6,2089
Monoclínica	Co <sup>II</sup> (LS)+Mn <sup>IV</sup> (HS)	5,0050
Monoclínica	Co <sup>II</sup> (HS)+Mn <sup>IV</sup> (LS)	6,2089
Monoclínica	Co <sup>II</sup> (LS)+Mn <sup>IV</sup> (LS)	5,0050
Ortorrômbica	Co <sup>II</sup> (HS)+Mn <sup>IV</sup> (HS)	6,2089
Ortorrômbica	Co <sup>II</sup> (LS)+Mn <sup>IV</sup> (HS)	5,0050
Ortorrômbica	Co <sup>II</sup> (HS)+Mn <sup>IV</sup> (LS)	6,2089
Ortorrômbica	Co <sup>II</sup> (LS)+Mn <sup>IV</sup> (LS)	5,0050
Ortorrômbica	Co <sup>III</sup> (HS)3d <sup>6</sup> +Mn <sup>III</sup> (HS)	8,1166
Ortorrômbica	Co <sup>III</sup> (HS)3d <sup>5</sup> +Mn <sup>III</sup> (HS)	9,1477
Ortorrômbica	Co <sup>III</sup> (HS)3d <sup>4</sup> +Mn <sup>III</sup> (HS)	8,8182
Ortorrômbica	Co <sup>III</sup> (LS)3d <sup>5</sup> +Mn <sup>III</sup> (HS)	6,5361
Ortorrômbica	Co <sup>III</sup> (HS)3d <sup>6</sup> +Mn <sup>III</sup> (LS)	6,3214
Ortorrômbica	Co <sup>III</sup> (HS)3d <sup>5</sup> +Mn <sup>III</sup> (LS)	7,6000
Ortorrômbica	Co <sup>II</sup> (HS)3d <sup>4</sup> +Mn <sup>III</sup> (LS)	7,2000
Ortorrômbica	Co <sup>III</sup> (LS)3d <sup>5</sup> +Mn <sup>III</sup> (LS)	4,0988
Romboédrica	Co <sup>III</sup> (HS)3d <sup>5</sup> +Mn <sup>III</sup> (HS)	19,9319
Romboédrica	Co <sup>III</sup> (HS)3d <sup>5</sup> +Mn <sup>III</sup> (LS)	19,2707
Romboédrica	Co <sup>III</sup> (IS)3d <sup>6</sup> +Mn <sup>III</sup> (HS)	15,9650
Romboédrica	Co <sup>III</sup> (IS)3d <sup>6</sup> +Mn <sup>III</sup> (HS)	15,1314
Romboédrica	Co <sup>III</sup> (LS)3d <sup>5</sup> +Mn <sup>III</sup> (HS)	8,3427
Romboédrica	Co <sup>III</sup> (LS)3d <sup>5</sup> +Mn <sup>III</sup> (LS)	6,6091

**Tabela 5.4** Parâmetros da magnetização calculada para as simetrias monoclínica, ortorrômbica e romboédrica em função das configurações de spin disponíveis para os átomos de cobalto e manganês.

Mn<sup>4+</sup>, podemos assumir que este material teria duas possíveis configurações: de HS (High Spin) (para ambos os elementos), com momento efetivo teórico de 6,2089  $\mu_B$  ou LS (Low Spin)+HS (para o cobalto e o manganês, respectivamente), com momento efetivo teórico de 5,0  $\mu_B$ .

Desta maneira é possível atribuir às amostras 8ANLAR e 8QCHAR as características de LS+HS e de HS, respectivamente. O momento efetivo paramagnético foi calculado com base na equação 5.3 [94],

$$\mu_{eff} = \sqrt{(\mu_{eff}^{Teo}(B))^2 + (\mu_{eff}^{Teo}(B'))^2} \quad (5.3)$$

De acordo com a Tabela 5.4 o cobalto no estado de valência 2+, pode apresentar configurações de estados de spin do tipo HS e LS (High e Low), enquanto que no estado de valência 3+, pode apresentar configurações HS, IS e LS (High, Intermediate, Low). O manganês no estado de valência 3+ e 4+, pode apresentar somente as configurações HS e LS (High e Low)

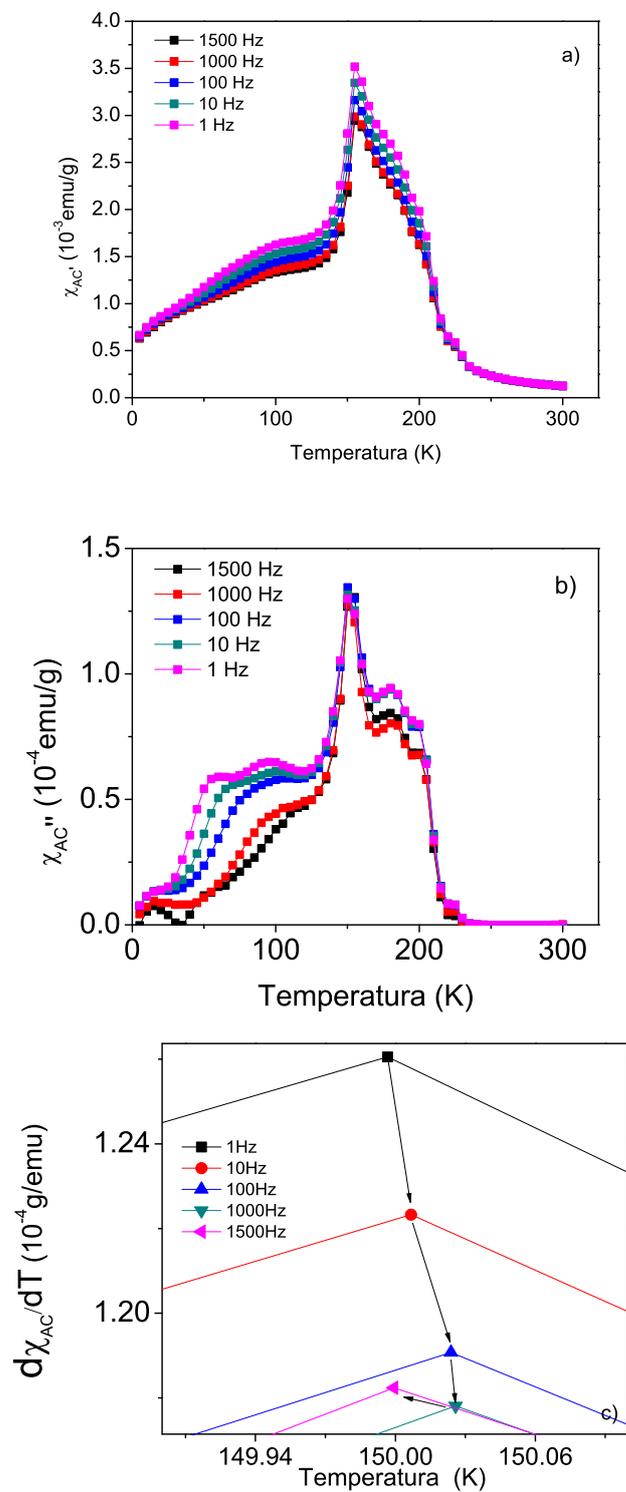
neste tipo de composto. Fazendo a simulação da combinação dos estados de spin em função da valência que cada fase pode acomodar, a fase monoclinica pode apresentar apenas comportamentos HS+HS (1) ou LS+HS (2) para os elementos ( $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$ ), a fase romboédrica pode admitir apenas o comportamento LS+LS (3) ou LS+HS (4) para os elementos ( $\text{Co}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{3+}$ ), e a ortorrômbica pode admitir o comportamento HS+HS, LS+HS, HS+LS e LS+HS conforme demonstra a Tabela 5.4. Os valores do momento efetivo teórico calculado com base na equação 5.4, para todas as possibilidades de configuração de:  $6,20\mu_B$  (1),  $5,00\mu_B$  (2),  $8,34\mu_B$  (3) e  $6,60\mu_B$  (4). Vale ressaltar que as demais configurações que a fase romboédrica poderia aceitar não foram aqui comentadas porque o material apresentou baixos valores de magnetização efetiva.

Admitindo-se o fracionamento das fases, os valores do momento efetivo calculado para as amostras 13ANLAR e 13QCHAR são de  $5,46\mu_B$  e  $5,28\mu_B$  em que pese, que as amostras apresentem as frações de fase, os valores teóricos fracionados são de  $5,43\mu_B$  e  $5,62\mu_B$ . Desta maneira, considera-se que as amostras 8ANLAR e 8QCHAR assumem um comportamento onde o estado mais indicado é o de LS+HS na estrutura monoclinica e LS+LS na estrutura romboédrica.

Ainda em função da temperatura, medidas de susceptibilidade ac foram realizadas na amostra 6ANLAR a fim de podermos inferir sobre a existência ou não do estado vidro de spin neste tipo de material. Embora existam indicativos deste tipo de ordem magnética, em virtude do deslocamento da temperatura de irreversibilidade e da existência de uma cúspide na curva ZFC na medida de  $MxT$ , a dependência da susceptibilidade com a frequência, vem a corroborar com os resultados aqui comentados. Medidas de  $\chi_{ac}$  em função da temperatura e da frequência (Figura 5.23) mostram uma discreta dependência da susceptibilidade com a frequência. Tanto a componente real (Figura 5.23a) como a imaginária (Figura 5.23b) mostram uma certa dispersão em temperaturas próximas a 100 K e 150 K. Na Figura 5.23c está mostrada a tenue variação da temperatura em função da frequência no pico principal da componente real.

Na Figura 5.24 são apresentadas as medidas de magnetização em função do campo magnético e da função da temperatura, para as amostras 8ANLAR e 8QCHAR. Em baixa temperatura percebe-se uma forte característica ferromagnética que vai sendo suprimida até a temperatura ambiente, chegando a um fraco ferromagnetismo. Dentro do intervalo de 10 K a 300 K todos os materiais mostraram este tipo de comportamento, onde nos respectivos destaques das Figuras 5.24 (a e b) e 5.24 (a e b) exhibe-se uma expansão das curvas de histerese à temperatura ambiente (300 K) demonstrando assim que o material não é paramagnético nesta temperatura e sim portador de um fraco ferromagnetismo.

Na Figura 5.25 são apresentados as medidas de magnetização em função do campo mag-



**Figura 5.23** Dependência da componente real e imaginária da susceptibilidade ac (a e b) com a temperatura e a dependência da Temperatura dos Picos da derivada  $d\chi'_{AC}/dT$  em função da Freq

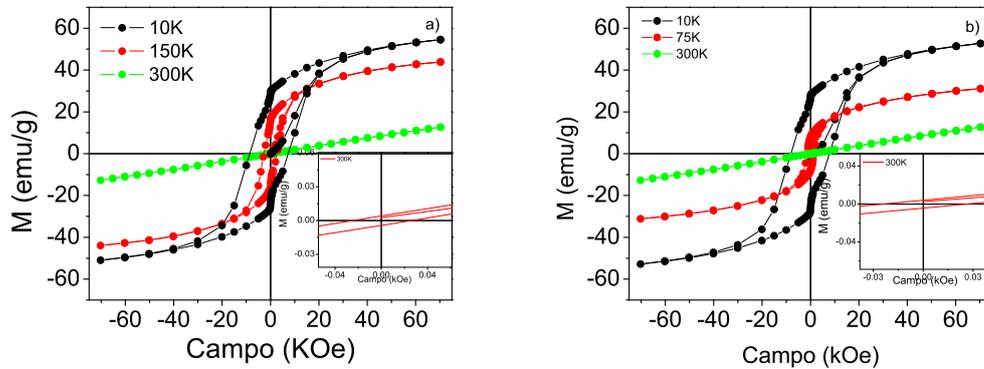
nético e da função da temperatura, para as amostras 13ANLAR e 13QCHAR. Uma observação feita nestas curvas mostra um comportamento diferente das amostras tratadas a 800°C, sendo que nestas amostras o comportamento ferromagnético é maior em baixas temperaturas e diminui com o aumento na temperatura. Com o aumento na temperatura de tratamento térmico, na amostra resfriada no modo lento a resposta do comportamento ferromagnético é pequena em baixa temperatura, aumenta até 100 K e diminui até o estado paramagnético em temperatura ambiente, sendo que a resposta a 100 K acontece em campos de até 1 kOe. Já a amostra resfriada no modo rápido, o material responde para campos de até 1 kOe, com um comportamento histerético que aumenta como o aumento da temperatura até 100 K, diminuindo até a temperatura ambiente.

As informações dos valores do campo coercitivo ( $H_c$ ) e da magnetização remanente ( $M_r$ ) foram obtidas nas medidas das amostras tratadas a 800°C em atmosfera ambiente, resfriada lentamente nas temperaturas de 10 K, 150 K e 300 K; e na amostra resfriada rapidamente nas temperaturas de 10K, 100K e 300K; e nas amostras tratadas a 1300°C em atmosfera ambiente e resfriada lentamente, nas temperaturas de 100K e 300K, enquanto que na amostra resfriada rapidamente foram medidas nas temperaturas de 10 K, 100 K e 300 K. Estes dados são apresentados nos gráficos da Figura 5.26 para a sequência descrita acima e na ordem crescente dos pontos de medição com relação à temperatura.

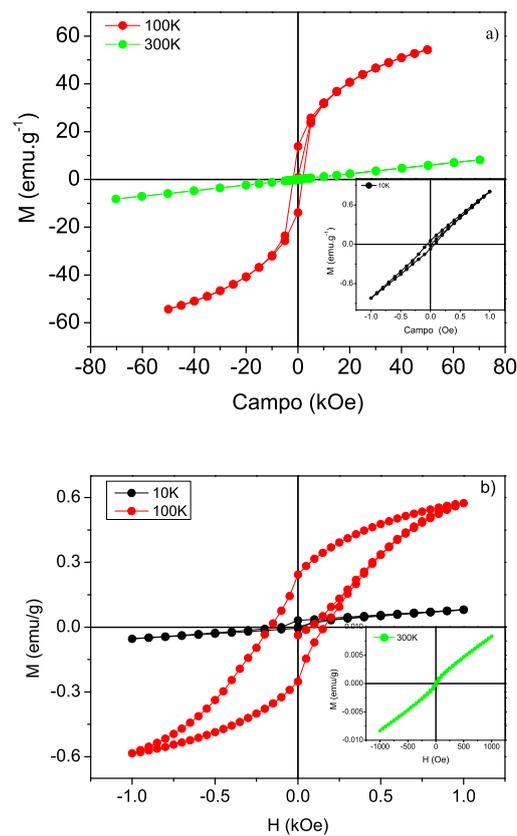
Em cada amostra três pontos de medidas foram coletados até a temperatura ambiente. Conforme pode ser visto nas Figuras 5.25 (a e b), nas amostras do grupo de 800°C, tanto  $H_c$  como  $M_r$  diminuem com o aumento da temperatura, o que pode demonstrar um provável processo de relaxação dos spins indicado pela dependência de  $M_r$  com a temperatura, ou por um processo de freezing dos clusters FM provocado pela desordem nos íons de Co e Mn. Para alguns autores, isto está correlacionado a um comportamento de estado de vidro de spin [18, 89].

Um aumento na temperatura de tratamento térmico provocou uma redução no valor dos campos coercitivos, tornando este tipo de material mais facilmente controlado por menores campos. Já nas amostras de 1300°C (Figura 5.26 (c e d)), entre 10 k e a temperatura intermediária existe um aumento nos valores, para em seguida haver uma queda, demonstrando assim que neste tipo de tratamento os clusters ferromagnéticos não são congelados até a ponto intermediário de temperatura, perdendo força para os clusters AFM.

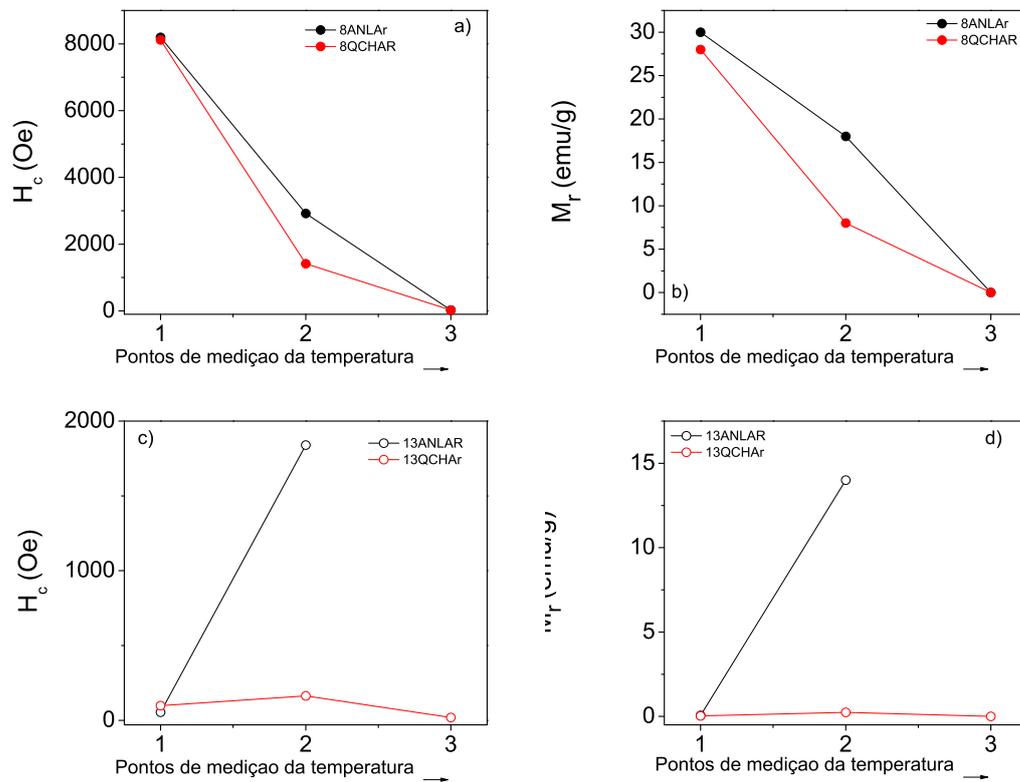
Enquanto as amostras tratadas a 800°C aparentemente demonstram ter seus spins mais "rígidos" pois necessitam de um campo coercitivo em torno de até 5 kOe para reverter seus spins, as amostras tratadas a 1300°C necessitam de campos na ordem de algumas centenas de Oersted, cerca de 2 kOe em média. Isto pode ser verificado comparando-se a Figura 5.26a com a 5.26c. Nelas pode ser visto que o campo que controla os loops de histerese diminuem com



**Figura 5.24** Dependência da magnetização com o campo magnético aplicado externamente na amostra 8ANLAR e em temperaturas de 10 K, 150 K e 300 K (a) e na amostra 8QCHAR também em temperaturas de 10 K, 75 K e 300 K (b)



**Figura 5.25** Dependência da magnetização com o campo magnético aplicado externamente na amostra 13ANLAR em temperaturas de 10 K, 100 K e 300 K (a) e na amostra 13QCHAR (b)



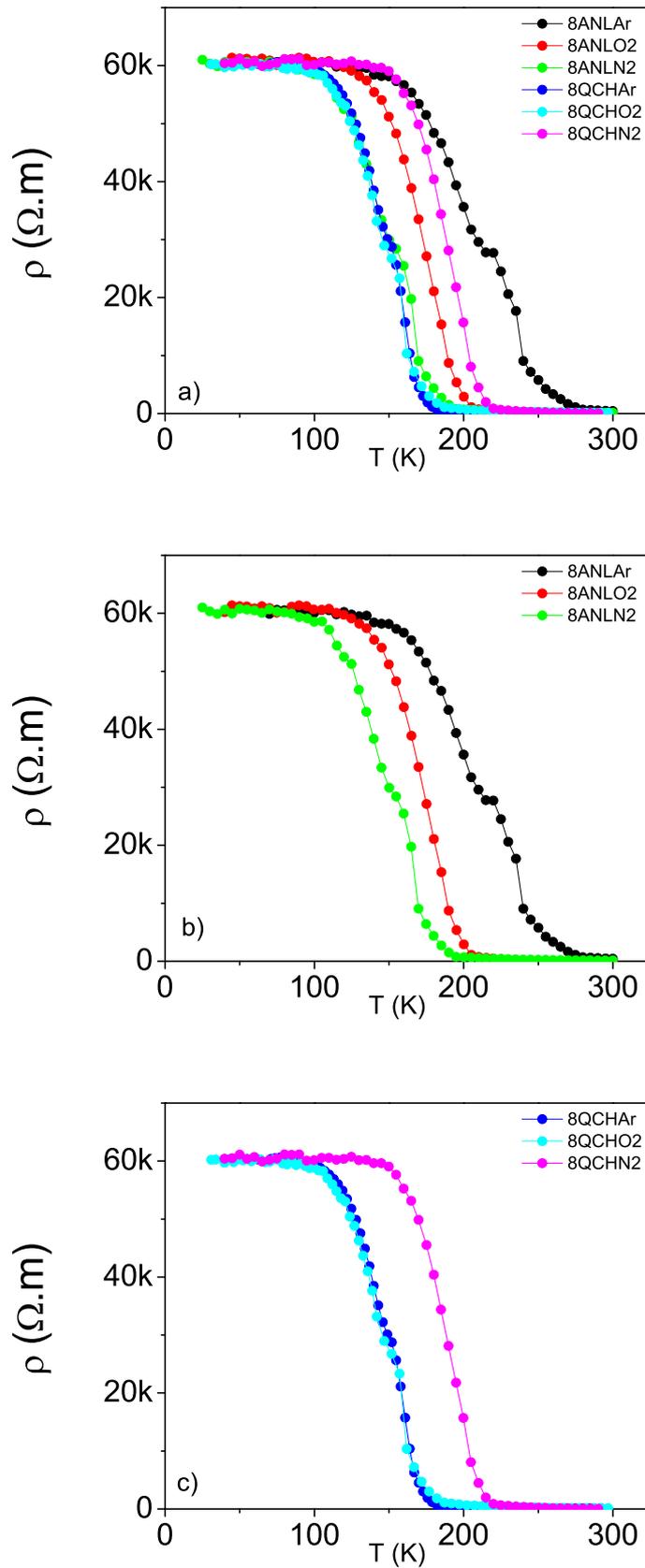
**Figura 5.26** Medidas extrapoladas da dependência da magnetização com campo. Resultados de Campo Coercitivo ( $H_c$ ) e Magnetização Remanente ( $M_r$ ) das amostras de 800°C (a e b) e 1300°C (c e d) para os pontos sequenciados de temperatura, onde (1) é a menor temperatura, (2) é a temperatura intermediária e (3) é a maior temperatura.

o aumento da temperatura de tratamento e o modo de resfriamento, onde amostras esfriadas rapidamente utilizam campos menores de 10 kOe para ter sua histerese completada.

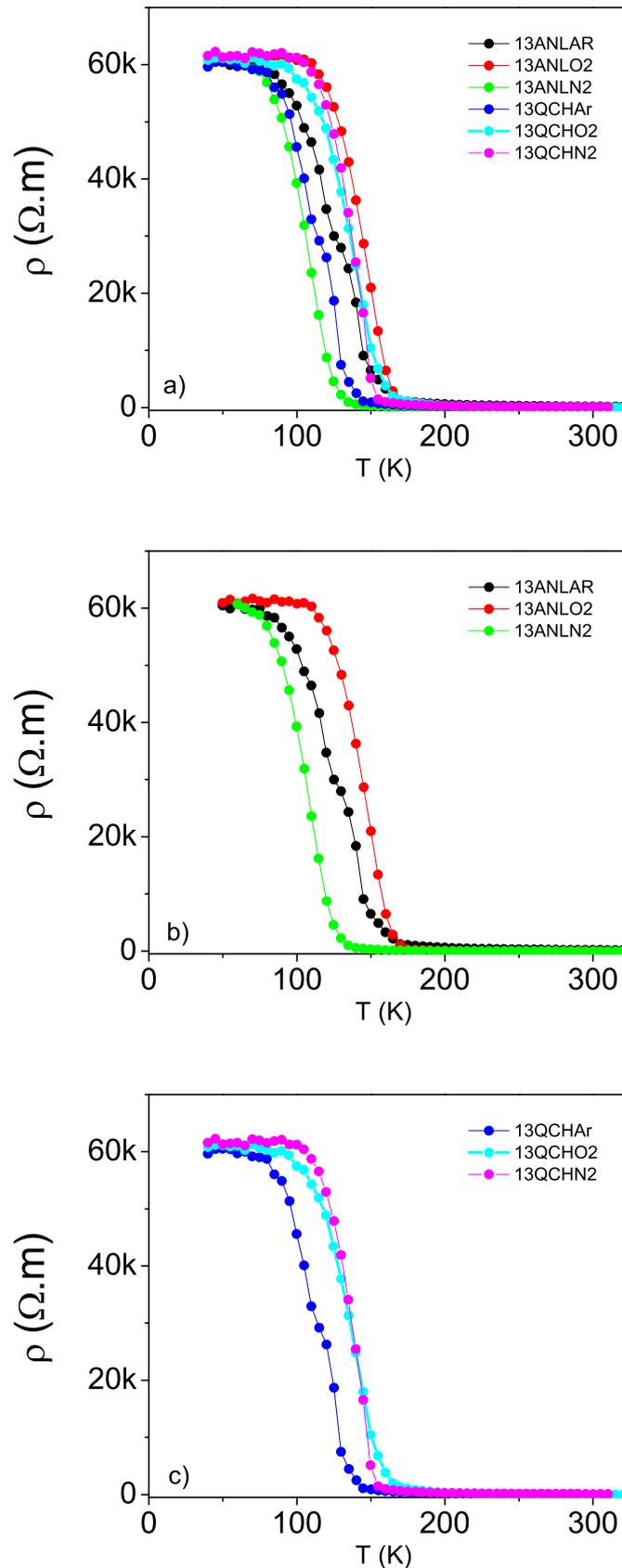
## 5.4 Caracterização Elétrica

Nesta seção são apresentados os resultados das medidas de resistividade em função da temperatura, de campo magnético e dos tipos de tratamento térmico no sistema LCM. Os estudos das propriedades magnéticas e elétricas nas manganitas foram iniciados com os trabalhos de Van Santen (1950) [99] e Jonker (1956) [101]. As manganitas puras são AFM-Isolantes e quando dopadas acima de 25% começam a mostrar transição metal-isolante e comportamento ferromagnético.

A substituição de elementos divalentes nos sítios do lantânio (elemento trivalente) dentro



**Figura 5.27** Dependência da resistividade com a temperatura ( $\rho \times T$ ) a) para as amostras tratadas a  $800^\circ\text{C}$ , b) esfriadas lentamente, e c) esfriadas rapidamente



**Figura 5.28** Dependência da resistividade com a temperatura ( $\rho \times T$ ) a) para as amostras tratadas a  $1300^\circ C$ , b) esfriadas lentamente, e c) esfriadas rapidamente

da estrutura  $\text{LaMnO}_3$  [103], provoca o aparecimento de íons tetravalentes de manganês que são criados na mesma proporção. Com a mudança da valência acreditava-se que o comportamento magnético fosse devido à interação  $\text{Mn}^{III}\text{-O-Mn}^{IV}$ . Entretanto, a partir das interações de dupla-troca descobriu-se mais tarde que uma forte interação positiva (FM) acontece quando íons de manganês com valências diferentes interagem, já uma fraca interação positiva (FM) acontece quando íons de  $\text{Mn}^{3+}$  interagem neste mesmo mecanismo. Por sua vez, interações entre íons de  $\text{Mn}^{4+}$  provocam interação AFM (negativa) por mecanismos de super-troca (SE).

As medidas de transporte elétrico neste tipo de material podem apresentar comportamento atípico com a temperatura, onde o máximo da resposta acontece em temperaturas próximas à temperatura de Curie. Até então, acreditava-se também que o ferromagnetismo estaria sempre associado aos elétrons de condução, que estavam presentes apenas nas ligações com  $\text{Mn}^{3+}$ . Nestes íons a configuração dos elétrons está distribuída na forma  $t^3_{2g}\text{-}e^1_g$ . Nos íons de  $\text{Mn}^{4+}$  esta distribuição é  $t^3_{2g}\text{-}e^0_g$ . Mais tarde Zener [100] mostrou que este tipo de material era na verdade um semicondutor, onde a interação indireta (DE) responsável pelo ferromagnetismo, tinha uma certa relação com a condutividade elétrica.

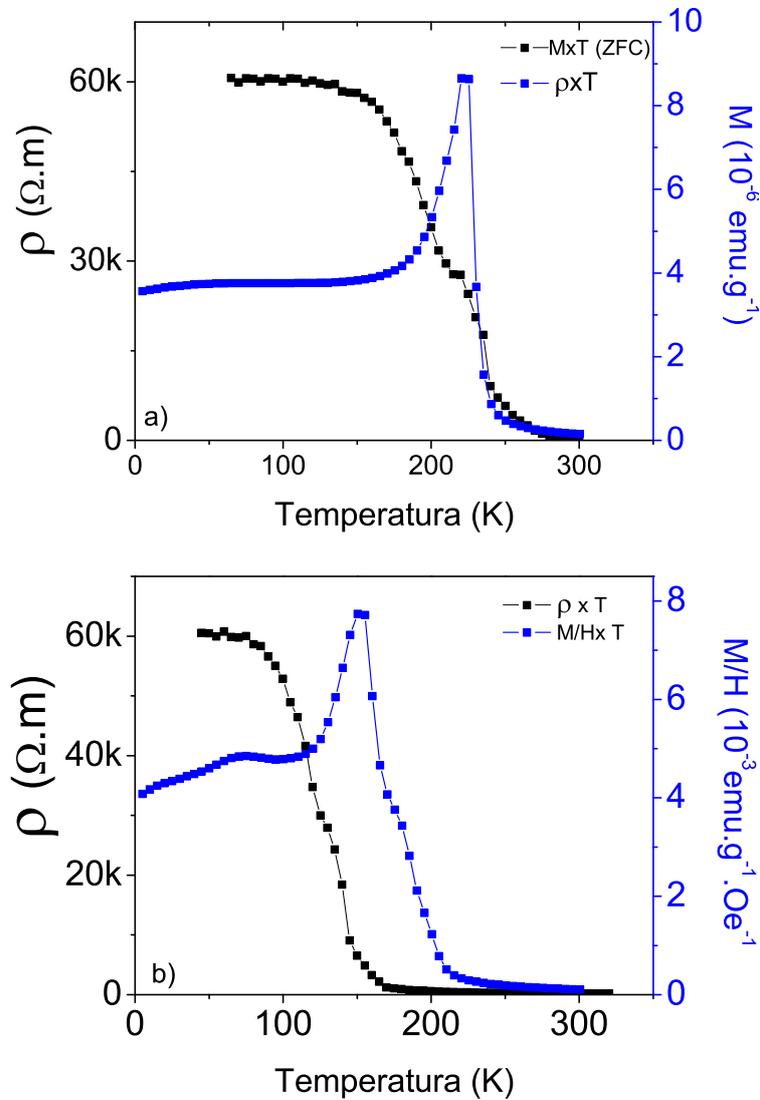
A diferença básica entre a supertroca e dupla-troca reside no fato de que na supertroca apenas os estados excitados ( $e_g$ ) são degenerados, enquanto que na dupla-troca os dois estados fundamentais ( $t_{2g}$  e  $e_g$ ) são degenerados, de forma que há uma mobilidade espacial de carga [100]. Além disso, a dupla-troca favorece o ferromagnetismo, enquanto que a supertroca favorece o antiferromagnetismo.

As Figuras 5.27 e 5.28 (a, b e c) apresentam as medidas de transporte elétrico em função da temperatura para as diversas amostras estudadas. Os resultados para as amostras tratadas a  $800^\circ\text{C}$  são mostrados na Figura 5.27 enquanto que as amostras tratadas a  $1300^\circ\text{C}$  são mostrados da Figura 5.28.

Os resultados apresentados foram obtidos às temperaturas dentro do intervalo de 40 K a 300 K. Para os dois grupos de amostras, independente da atmosfera aplicada e em campo nulo, a resistividade apresenta um decréscimo abrupto de um patamar de  $60\text{k}\Omega\cdot\text{m}^{-1}$  para valores próximos a algumas centenas de Ohms, dependendo da atmosfera. A dispersão entre as temperaturas de mudança de resistividade é maior no grupo tratado a  $800^\circ\text{C}$ , na faixa entre 110 K e 280 K aproximadamente, e a dispersão entre as temperaturas das amostras tratadas a  $1300^\circ\text{C}$  ficou dentro do intervalo de 80 K a 180 K aproximadamente.

É possível observar que a queda na resistividade acontece de maneira abrupta e em algumas amostras, percebe-se uma anomalia neste comportamento. Malaivelusamy (2010) [102] sugere que esse tipo de anomalia não podia estar relacionado a algum tipo de transição estrutural, mas que poderia ser verdadeiro como sendo um ordenamento metal-ferromagneto, devido ao

movimento dos octaedros na estrutura do material.



**Figura 5.29** Dependência da resistividade ( $\rho \times T$ ) e da susceptibilidade ( $\chi \times T$ ) com a temperatura para a amostra tratada a 800°C (a) e a 1300°C (b) em atmosfera ambiente sendo ambas esfriadas lentamente.

A partir deste momento procurou-se então, verificar qual a interação entre os comportamentos elétricos e magnéticos nas amostras 8ANL e 13ANL tratadas em atmosfera ambiente responsáveis por esse comportamento. As Figuras 5.29 (a e b) mostram as relações entre as propriedades elétricas e magnéticas nas amostras citadas.

As dependências da resistividade e da resposta magnética com a temperatura, mostram que na amostra de 800°C a anomalia percebida na curva  $\rho \times T$  coincide com a mudança para o

ordenamento ferromagnético. Na amostra 13ANLAR (Figura 5.29b) percebe-se que poderia existir neste material duas regiões com estados ferromagnéticos, um em temperatura próxima a 80 K e outro a aproximadamente 170 K. Assim, a anomalia poderia existir em função da primeira fase que demonstrou o estado FM. Vale ressaltar que ambas as medidas foram feitas durante o aquecimento do material, e que a medida de transporte foi realizada a campo nulo.

O comportamento da resistividade nas manganitas pode ter origem no comportamento ferromagnético-metálico (FMM) a baixas temperaturas, o qual é explicado pelo mecanismo de dupla-troca (DE). Já um isolante paramagnético (PMI) em temperatura alta é explicado pela formação de pólarons de Jahn-Teller devido à distorção dos octaedros  $MnO_6$  acima de  $T_C$  [106].

As propriedades de transporte elétrico nas manganitas estão correlacionadas às propriedades magnéticas e estruturais [96, 105]. Identificam-se claramente três intervalos com distintos comportamentos nas propriedades de transporte: a) na região do patamar em baixa temperatura, onde a condutividade esta associada a um mecanismo de saltos de pequenos pólarons [106, 107]; b) na região de declividade da curva entre o patamar superior e inferior, na qual o mecanismo de condução acontece devido a saltos de pequenos pólarons magnetizados pelos momentos magnéticos dos íons circunvizinhos envolvidos nas interações magnéticas espontâneas [109] ; e c) na região do patamar inferior em alta temperatura onde mecanismo de condução pode acontecer por saltos diretos dos elétrons ativados termicamente [108].

O modelo de Emin & Holstein (1969)[107], foi utilizado para explicar o fenômeno de saltos dos pequenos pólarons em baixa temperatura expresso pela equação 5.4

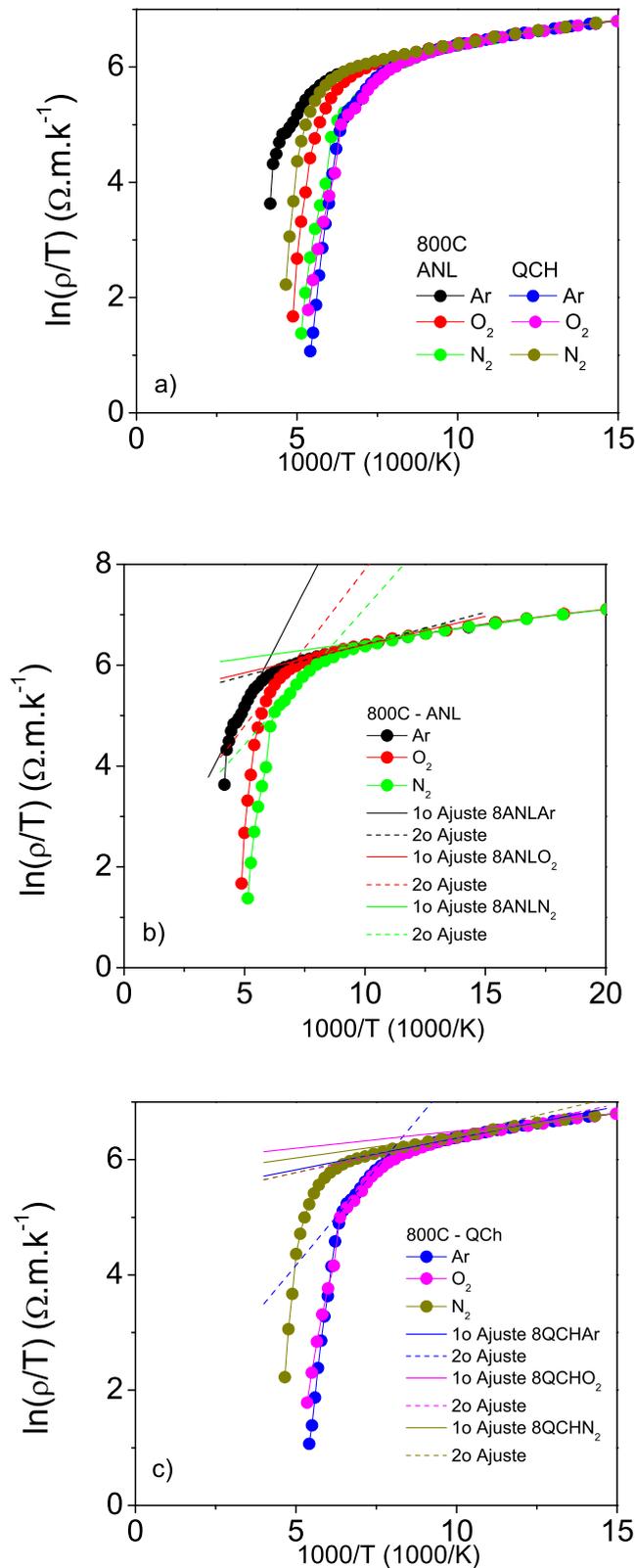
$$\rho = A T \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (5.4)$$

onde  $A$  é uma constante dependente da temperatura ( $T$ ),  $E_a$  é a energia de ativação e  $k_B$  é a constante de Boltzmann. Já o modelo de salto de elétrons com amplitudes variáveis (VRH, do inglês Variable Range Hopping)[108], foi utilizado para explicar a resistividade em alta temperatura e pode ser expresso pela equação 5.5.

$$\rho = \rho_\infty \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (5.5)$$

onde  $\rho_\infty$  representa a resistividade quando a temperatura se aproxima de zero e  $T_0$  é temperatura em que acontece os saltos.

Desta maneira, parece que em baixa temperatura poderia estar existindo dois mecanismos de saltos de pequenos pólarons neste tipo de sistema. O primeiro começando próximo a 50K, enquanto que o segundo acontece próximo a 85 K, prolongando-se até aproximadamente 130 K. Entretanto, apenas com as medidas neste tipo de dispositivo não é possível concluir este



**Figura 5.30** Dependência do logaritmo da razão resistividade/temperatura com o inverso da temperatura ( $\log(\rho/T) \times (1000/T)$ ) para o agrupamento de amostras tratadas a 800°C e esfriadas lentamente (8ANL) e rapidamente (8QCH) em todos os tipos de ambiente (a); ajuste utilizando o modelo de pequenos pólarons sobre as curvas de ( $\log(\rho/T) \times (1000/T)$ ) para as amostras tratadas a 800°C e esfriadas lentamente (b); e nas amostras esfriadas rapidamente (c).

resultado. Indicamos como trabalho futuro um acompanhamento da dependência da resistividade com a temperatura e campos magnéticos, a fim de poder inferir sobre estes diferentes mecanismos.

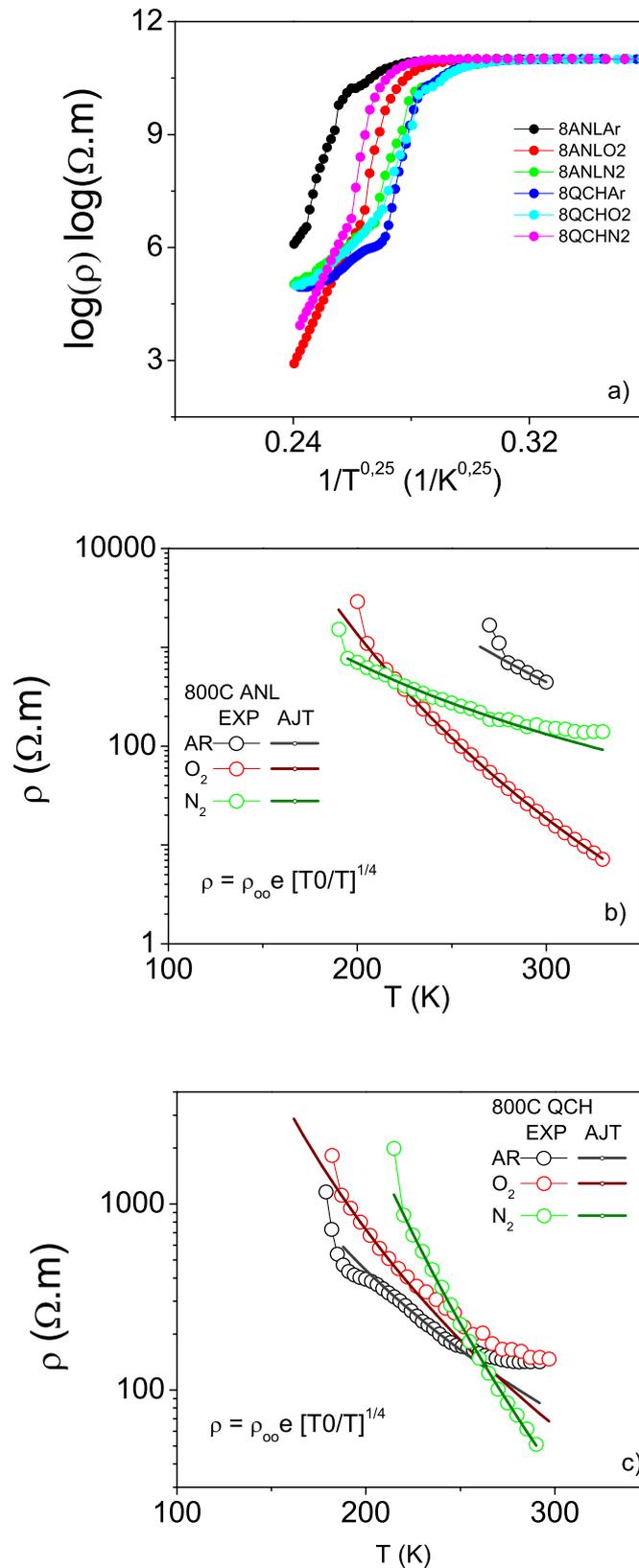
Nas Figuras 5.30 (a, b e c) é mostrada a dependência do logaritmo da  $\rho/T$  pelo inverso da temperatura ( $\log(\rho/T) \times (1000/T)$ ), empregadas para explicar o comportamento da resistividade pelo modelo de saltos de pequenos pólarons, onde podem ser visualizadas as curvas agrupadas (Fig. 5.30a), ou por modo de resfriamento, lento (Fig. 5.30b) e rápido (Fig. 5.30c). Nas curvas foram feitos dois ajustes, representados pelos dois segmentos de reta que espelham momentos diferentes em termos de energia para os saltos dos pólarons. Na Tabela 5.5 estes correspondem aos superíndices 1 e 2 na primeira coluna enquanto que os valores das respectivas energias encontram-se registrados na terceira coluna da tabela.

Na Figura 5.31 (a, b e c) são mostradas a dependência do logaritmo da resistividade com o inverso da temperatura ( $\log(\rho) \times (1/T^{0.25})$ ) empregadas para explicar o comportamento da resistividade pelo modelo de salto de elétrons com amplitudes variáveis (VRH), nas amostras tratadas a 800°C em diferentes ambientes e nos modos ANL e QCH. São mostradas também as sobreposições dos ajustes baseados nos respectivos modelos, dividindo-se os grupos em ANL (Figura 5.30b e 5.30c) e QCH (Figura 5.31b e Figura 5.31c), realizando-se independentemente os ajustes. Os parâmetros da constante  $A$  e da energia de ativação ( $E_a$ ) encontram-se lançados na Tabela 5.4.

Na Figura 5.32 (a, b e c) são mostradas as curvas de  $\rho/T$  pelo inverso da temperatura ( $\log(\rho/T) \times (1000/T)$ ), empregadas para explicar o comportamento da resistividade pelo modelo de saltos de pequenos pólarons.

Na Figura 5.33 (a, b e c) é mostrada a dependência do logaritmo da resistividade com o inverso da temperatura ( $\log(\rho) \times (1/T^{0.25})$ ) empregadas para explicar o comportamento da resistividade pelo modelo de salto de elétrons de amplitudes variáveis (VRH), nas amostras tratadas a 1300°C em diferentes ambientes e nos modos ANL e QCH. São mostradas também as sobreposições dos ajustes baseados nos respectivos modelos, dividindo-se os grupos em ANL (Figura 5.32b e 5.32c) e QCH (Figura 5.33b e Figura 5.33c), realizando-se independentemente os ajustes. Os parâmetros das constantes  $\rho_\infty$  e  $T_0$  encontram-se também registrados na Tabela 5.4.

Foi feito um ajuste no regime de baixa temperatura nas curvas de  $\rho(T)$  com o modelo de Emin-Holstein para saltos de  $n$  pequenos pólarons. Os valores da energia de ativação obtidos a partir do ajuste são apresentados na Figura 5.32, onde os materiais do grupo ANLAR mostram uma energia de ativação em torno de 11meV e 15meV nas temperaturas de 800°C e 1300°C. A mudança da atmosfera para O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> respectivamente, diminui a energia de ativação para



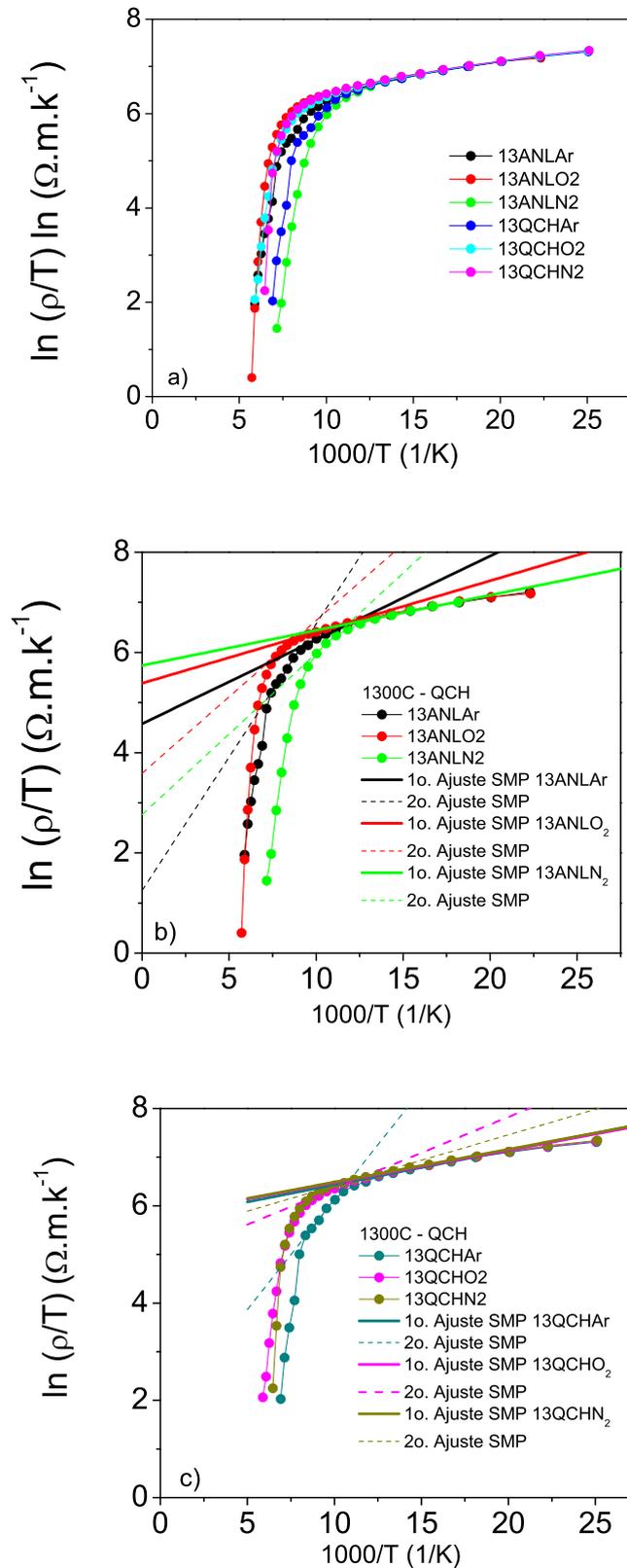
**Figura 5.31** Comportamento da dependência do logaritmo da resistividade com o inverso da temperatura ( $\log(\rho) \times (1/T^{0.25})$ ) para o agrupamento de amostras tratadas a 800°C e esfriadas lentamente (8ANL) e rapidamente (8QCH) (a); ajuste do modelo de salto de amplitude variável sobre as curvas de ( $\log(\rho) \times T$ ) para as amostras tratadas a 800°C e esfriadas lentamente (b) e rapidamente (c).

Amostra	Pequenos Pólarons			Mecanismo de Saltos		
	A ( $\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{k}^{-1}$ )	Ea (meV)	R <sup>2</sup>	$\rho_{\infty}$	T <sub>0</sub>	R <sup>2</sup>
6ANLAR	ND	ND	ND	ND	ND	ND
8ANLAR <sup>1</sup>	1,73E-03	10,895	0,989	5,49E-10	1,69E+08	0,9949
8ANLAR <sup>2</sup>	1,70E-05	80,114	0,994			
8ANLO <sub>2</sub> <sup>1</sup>	2,67E-03	9,668	0,995	6,43E-17	7,84E+08	0,9998
8ANLO <sub>2</sub> <sup>2</sup>	5,42E-05	53,542	0,957			
8ANLN <sub>2</sub> <sup>1</sup>	3,33E-03	5,668	0,993	2,52E-05	1,72E+07	0,9968
8ANLN <sub>2</sub> <sup>2</sup>	5,59E-05	46,649	0,991			
8QCHAR <sup>1</sup>	1,95E-03	9,469	0,990	5,37E-06	2,21E+07	0,9990
8QCHAR <sup>2</sup>	2,28E-05	57,757	0,997			
8QCHO <sub>2</sub> <sup>1</sup>	3,64E-03	5,167	0,991	8,08E-09	8,10E+07	0,9993
8QCHO <sub>2</sub> <sup>2</sup>	1,77E-03	10,314	0,991			
8QCHN <sub>2</sub> <sup>1</sup>	2,81E-03	5,167	0,988	2,49E-16	7,32E+08	0,9993
8QCHN <sub>2</sub> <sup>2</sup>	1,67E-03	11,382	0,994			
13ANLAR <sup>1</sup>	9,71E-04	14,454	0,992	5,72E-05	1,37E+07	0,9970
13ANLAR <sup>2</sup>	3,49E-05	45,903	0,991			
13ANLO <sub>2</sub> <sup>1</sup>	2,18E-03	8,828	0,992	2,17E-17	6,62E+08	0,9994
13ANLO <sub>2</sub> <sup>2</sup>	3,62E-04	26,303	0,975			
13ANLN <sub>2</sub> <sup>1</sup>	3,11E-03	6,055	0,992	1,98E-14	2,92E+08	0,9994
13ANLN <sub>2</sub> <sup>2</sup>	1,59E-04	27,732	0,991			
13QCHAR <sup>1</sup>	3,07E-03	6,099	0,995	1,02E-05	1,62E+07	0,9990
13QCHAR <sup>2</sup>	5,00E-05	38,970	0,994			
13QCHO <sub>2</sub> <sup>1</sup>	3,31E-03	5,770	0,999	2,72E-13	2,92E+08	0,9990
13QCHO <sub>2</sub> <sup>2</sup>	1,31E-03	12,732	0,990			
13QCHN <sub>2</sub> <sup>1</sup>	3,35E-03	5,812	0,991	5,81E-05	1,14E+07	0,9995
13QCHN <sub>2</sub> <sup>2</sup>	2,14E-03	9,024	0,993			

**Tabela 5.5** Parâmetros dos ajustes nas curvas de resistividade

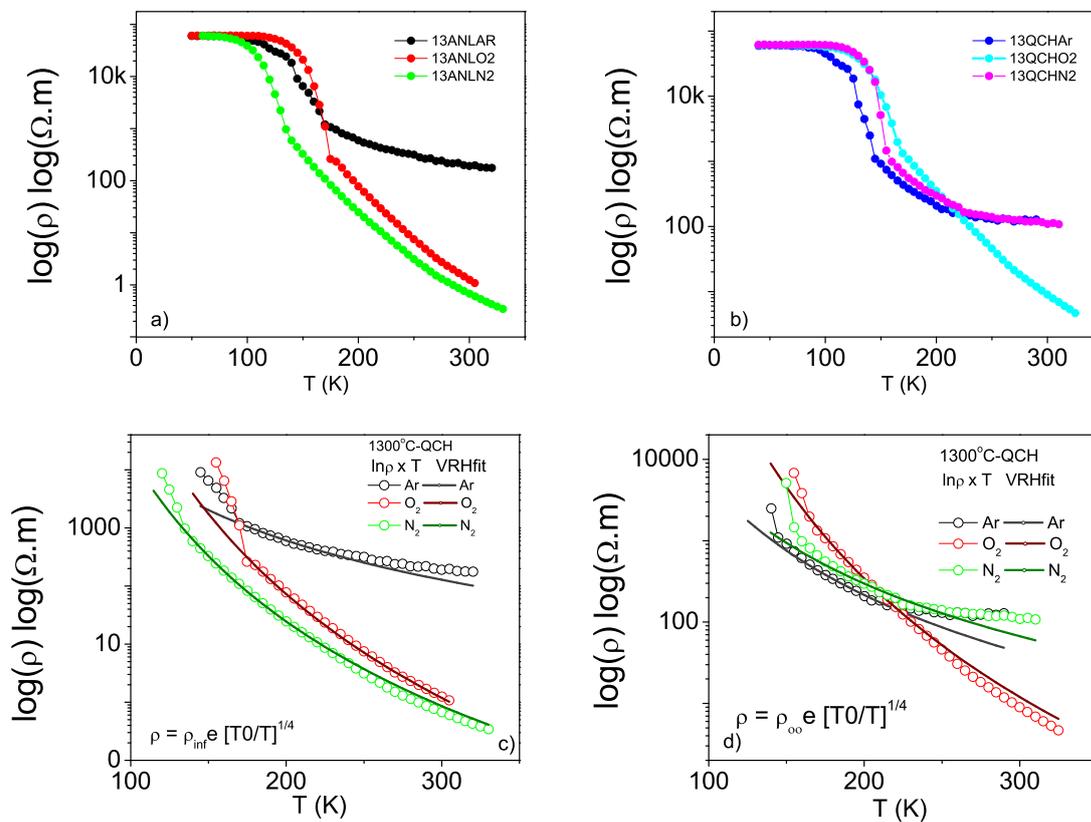
próximo a 5 meV e 6 meV para os mesmos sistemas. Assim a energia de ativação diminui com a substituição da atmosfera, indicando que a mudança enfraquece os pólarons de Jahn-Teller, este resultado esta de acordo com K. Malaivelusamy (2010)[102].

A Figura 5.34 mostra a dependência da energia de ativação com relação ao ambiente e à temperatura de tratamento. Conforme pode ser verificado, as amostras tratadas em 800°C e 1300°C tem valores distintos. As energias de ativação do grupo resfriado rapidamente mostraram menores valores comparados ao grupo que recebeu tratamento de resfriamento lento. Isto demonstra que a homogeneidade do material pode ser melhor obtida com este modo de resfriamento.



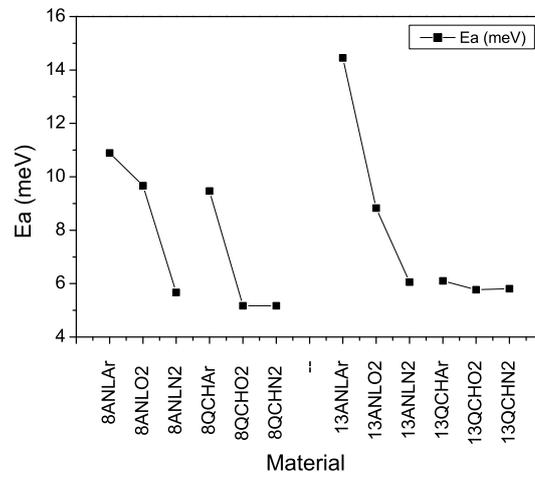
**Figura 5.32** Dependência do logaritmo resistividade/temperatura ( $\log(\rho/T) \times (1000/T)$ ) para o agrupamento de amostras tratadas a 1300°C e esfriadas lentamente (13ANL) e rapidamente (13QCH) (a); ajuste ao modelo de Pequenos Pólarons sobre as curvas de ( $\log(\rho/T) \times (1000/T)$ ) para as amostras esfriadas lentamente (a) e rapidamente (c).

Nas Figuras 5.35 (a e b) estão mostrados exemplos do ajuste com uma lei de potência de acordo com a equação  $\rho = \rho_0 + FT^2$  que exprime uma maneira de avaliar o comportamento de magnons que influenciam a resposta da resistividade nas amostras. De acordo com Zhao e colaboradores (2000) [109], os mecanismos de resistividade nas manganitas em virtude das interações entre as propriedades magnéticas e de transporte podem alterar a característica dos pólarons envolvidos nas distorções dos octaedros. A magnetização criada pela interação entre os spins pode fornecer energia para os pólarons saltarem ou tunelarem a barreira de energia. As Figuras 5.35 mostram que o intervalo da medida de resistividade entre os patamares se ajusta perfeitamente à lei de potência, onde valor do expoente que controla a temperatura está compreendido entre 1,5 e 2,0 caracterizando assim o efeito de magnons neste tipo de material.

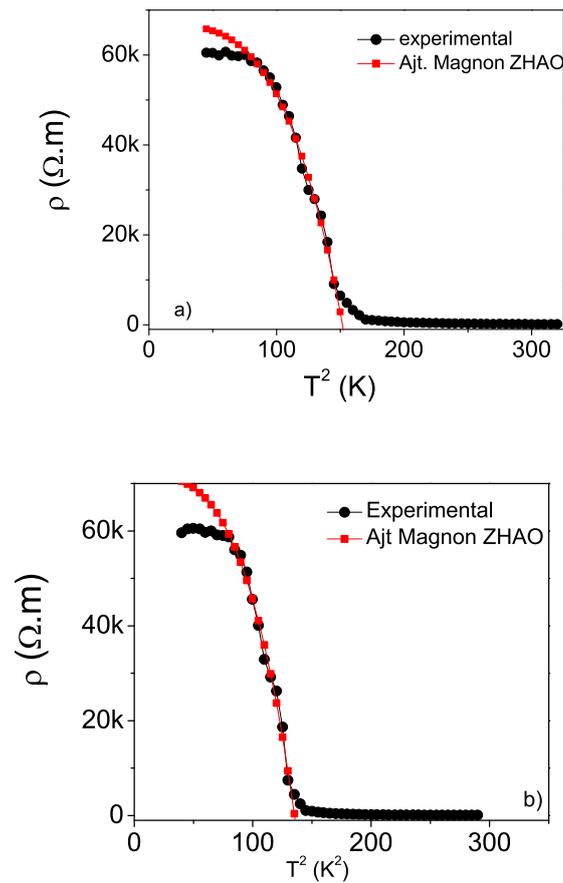


**Figura 5.33** Dependência do logaritmo da resistividade com a temperatura ( $\log(\rho) \times T$ ) para o agrupamento de amostras tratadas a 1300°C e esfriadas lenta (a) e rapidamente (b); ajuste do modelo de salto de elétrons de amplitude variável sobre as curvas de ( $\log(\rho) \times T$ ) para as amostras tratadas a 1300°C e esfriadas lentamente (c); e ajuste do modelo de salto de elétrons sobre as curvas de ( $\log(\rho) \times T$ ) para as amostras tratadas a 1300°C esfriadas rapidamente (d)

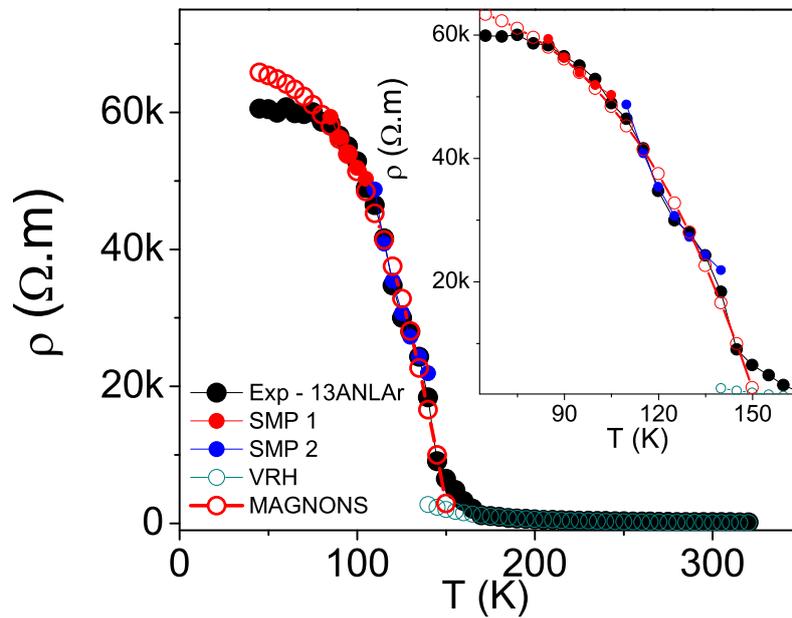
Já a Figura 5.36 revela que todo o processo de transporte de carga nas amostras estudadas



**Figura 5.34** Dependência da energia de ativação com relação ao ambiente e a temperatura de tratamento



**Figura 5.35** Ajuste dos dados experimentais utilizando-se o modelo de magnons sobre a curva de  $\rho \times T$  das amostras 13ANLAR (a) e 13QCHAR (b)



**Figura 5.36** Ajustes para os modelos de pequenos pólarons, magnons e salto de elétrons com amplitudes variáveis sobre a curva de  $\rho \times T$  da amostra

podem ser ajustados ao modelo de Emim-Holmstein para pequenos pólarons em baixa temperatura [107]; a uma lei de potência para o ajuste com o modelo de magnons entre os dois patamares de resistividade [109]; e com o modelo de saltos de amplitude variável de Mott (VRH), através do modelo de salto de elétrons [108].

## Considerações Finais

A proposta do presente trabalho foi a de produzir a perovskita dupla de  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  pelo método da combustão e estudar a influência dos modos de resfriamento (lento-ANL e rápido-QCH) e das atmosferas (ambiente-AR,  $\text{O}_2$  e  $\text{N}_2$ ) nas propriedades magnéticas e elétricas. Foram preparadas amostras na forma de pó e pastilhas que foram caracterizadas estrutural, microestrutural, magnética e em termos de propriedades de transporte elétrico.

A técnica da combustão apresentou a vantagem de preparar os materiais mais rapidamente e em menores temperaturas, o que a torna mais eficiente em termos de preparo, pois economiza tempo e energia quando necessita sinterizar as amostras. No processo de calcinação foi necessário apenas 16 h a  $600^\circ\text{C}$  (denominado aqui de material pós-combustão) para limpar o material de todo o material orgânico empregado pelos materiais precursores, enquanto que a sinterização foi feita a temperatura de  $800^\circ\text{C}$  por 16 h e a temperatura de  $1300^\circ\text{C}$  por 2 h, para poder acompanhar as transições estruturais ortorrômbica-monoclínica-romboédrica reportadas na literatura [38, 84, 88, 37].

Os resultados das análises termogravimétricas mostraram evoluções que culminaram em perdas de massa em temperaturas próximas a  $700^\circ\text{C}$  e  $1200^\circ\text{C}$  e em eventos exotérmicos próximos a  $200^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  e  $1200^\circ\text{C}$ . Estes eventos foram atribuídos a fases estruturais tipo  $\text{Pnma}$ - $\text{P2}_1/\text{n}$  (monoclínica) em baixa temperatura, com início da transição  $\text{P2}_1/\text{n}$ - $\text{R}\bar{3}\text{C}$  (romboédrica) em temperatura próxima a  $700^\circ\text{C}$  e a continuação da transição para  $\text{R}\bar{3}\text{C}$  a  $1200^\circ\text{C}$ , que provoca o incremento na perda de massa. Todos estes resultados estão em concordância com [38, 84]. A amostra pós-combustão, tratada a  $600^\circ\text{C}$  por 16 h mostrou a fase precursora ortorrômbica ( $\text{Pnma}$ ) formada em baixíssima temperatura e que se transforma em monoclínica ( $\text{P2}_1/\text{n}$ ) a partir de  $200^\circ\text{C}$ .

De uma maneira geral as análises através do método de Rietveld garantem que a perovskita  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  preparada pela técnica da combustão pode ser considerada isenta de impurezas, com a amostra precursora (6ANLAR) sendo caracterizada como ortorrômbica (EG#62- $\text{Pnma}$  ICSD 016682 [88]) apresentando uma mistura de fração de duas fases com valências diferenciadas  $\text{Co}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$  em 63% e  $\text{Co}^{3+}/\text{Mn}^{3+}$  em 37%.

Com o aumento da temperatura de tratamento térmico para  $800^\circ\text{C}$  a grande maioria das

amostras preparadas em função do modo de resfriamento e atmosfera, revelou que o material constituiu-se basicamente da fase monoclinica ( $P2_1/n$ ), com exceção da amostra 8ANLN2 que mostrou a presença da simetria ortorrômbica ( $Pnma$ ).

Quando tratadas a  $1300^\circ\text{C}$  a manganita dupla composta revelou uma diversidade de condições estruturais. As amostras tratadas em atmosfera ambiente (13ANLAR e 13QCHAR) mostraram-se bifásicas ( $P2_1/n+R\bar{3}C$ ) em frações que variaram entre 65% a 76% para a simetria monoclinica (EG#14  $P2_1/n$ -ICSD 98240 [38]) e 35% a 24%, para a simetria romboédrica (EG#148  $R\bar{3}C$ -ICSD 98242) [38]), respectivamente. Nestas amostras cada fase mostrou um único de conjunto de valências, ou seja, a monoclinica apresentou seus metais de transição  $\text{Co}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$  e a simetria romboédrica com  $\text{Co}^{3+}/\text{Mn}^{3+}$ . Com relação as amostras ANL e QCH na atmosfera de oxigênio as simetrias formadas foram ortorrômbica ( $Pnma$ ) e monoclinica ( $P2_1/n$ ), enquanto que na atmosfera de nitrogênio, os dois materiais mostraram simetrias ortorrômbicas ( $Pnma$ ). Desta maneira, é possível concluir que sob atmosferas puras ( $\text{O}_2$  ou  $\text{N}_2$ ) as fases pós combustão não conseguem ser atingidas com esse tempo de tratamento, independente do modo de resfriamento praticado [1, 32, 37, 85, 86, 87].

Em termos de propriedades magnéticas, o composto  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ , quando analisado na forma de pó apresentou temperaturas diferenciadas de ordenamento ferromagnético ou ferrimagnético que variaram entre 198 K e 238 K, dependendo da temperatura de tratamento térmico, do modo de resfriamento e da atmosfera de tratamento.

Quando o material é constituído apenas de simetrias consideradas ordenadas (monoclinica ou ortorrômbica) ambas na valência  $\text{Co}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ ), este mostra  $T_C$  em torno de 225 K. Quando o material é constituído de simetrias consideradas desordenadas (romboédricas ou ortorrômbicas) com valências do tipo  $\text{Co}^{3+}/\text{Mn}^{3+}$ , as temperaturas estão em torno de 150 K. E quando apresentam uma mistura de fases ordenadas e desordenadas, sejam elas  $P2_1/n-R\bar{3}C$  ou  $Pnma$  com mistura de valências  $\text{Co}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$  com  $\text{Co}^{3+}/\text{Mn}^{3+}$ , as duas temperaturas são evidenciadas nas medidas de magnetização, estando de acordo com resultados encontrados por [32, ?, 86, 87, 37, 85].

As medidas de magnetização nas amostras tratadas a  $800^\circ\text{C}$ , independente do modo resfriamento e das condições de atmosferas mostraram ordenamento do tipo ferromagnético, enquanto que as amostras tratadas em alta temperatura devido ao caráter bifásico do material mostram ordenamento ferrimagnético, semelhante ao comportamento apresentado pelo material precursor. Existem indícios de que as amostras quando aquecidas em baixos campos mostram um comportamento de vidro de spin, em virtude da frustração magnética apresentada pelas fases. Medidas complementares de calorimetria e de susceptibilidade-ac devem ser conduzidas em todos os grupos de amostras para confirmar este tipo de comportamento.

Os valores da magnetização efetiva, independente dos fatores de preparação das amostras, estiveram dentro do intervalo entre  $4,99 \mu_B$  e  $6,27 \mu_B$ , o que está muito próximo do valor teórico para o composto, que é de  $6 \mu_B$ . Para materiais que apresentam apenas a característica de fase ordenada, verificou-se que quando a amostra apresenta valores de magnetização efetiva próximo a  $5 \mu_B$ , os íons de  $\text{Co}^{2+}$  e o  $\text{Mn}^{4+}$  encontram-se na condição de Low-Spin (LS) e High-Spin (HS), respectivamente. Quando o valor da magnetização efetiva se aproxima de  $6 \mu_B$  ambos os metais de transição encontram-se no estado High-Spin. Nos materiais em que a presença bifásica é constatada, a fase ordenada apresenta  $\text{Co}^{2+}$ -LS e  $\text{Mn}^{4+}$ -HS enquanto que a fase desordenada apresenta  $\text{Co}^{3+}$ -LS e  $\text{Mn}^{3+}$ -LS.

A dependência da magnetização com o campo magnético (realizada em algumas amostras) revelou uma redução de escala na medida do comportamento ferromagnético com o incremento da temperatura. Analisando-se o comportamento da amostra tratada a  $800^\circ\text{C}$  e  $1300^\circ\text{C}$ , ambas na atmosfera ambiente, é possível perceber que a mudança no modo de esfriamento de lento para rápido faz com que o material se torne magneticamente mais mole.

Através das medidas de  $\text{MxH}$ , nas amostras tratadas a  $800^\circ\text{C}$ , percebe-se que a característica ferromagnética é reduzida com o incremento da temperatura da medida. Nas amostras tratadas a  $1300^\circ\text{C}$  elas inicialmente crescem até a temperatura de 100 K para depois decaírem até a temperatura ambiente.

As medidas de resistividade em função da temperatura mostraram que todas as amostras possuem o mesmo comportamento semicondutor a partir de 120K para o tratamento a  $800^\circ\text{C}$  e a partir de 90K para o tratamento a  $1300^\circ\text{C}$ . Diferentemente dos resultados de magnetização, tanto o modo de resfriamento como a atmosfera de tratamento demonstraram suas influências nos resultados. Além do fato da redução das temperaturas de mudança no ordenamento, nas amostras resfriadas no modo lento as temperaturas de transição semicondutora são diminuídas, enquanto que na maioria das amostras tratadas no modo rápido estas temperaturas são aumentadas.

Em todas as amostras tratadas em atmosferas ambiente e oxigênio a transição semicondutora ocorre com um comportamento anômalo na região central da transição, enquanto que a transição nas amostras sob atmosfera de nitrogênio essa transição ocorre de maneira suave. Isto pode ser um indício de que uma atmosfera rica em oxigênio poderia ter provocado uma transição metal-isolante neste tipo de material.

Com relação a uma possível influência de campos magnéticos espontâneos, uma comparação entre a dependência das curvas de magnetização e das curvas de resistividade a campo nulo com a temperatura, revelou que as amostras que apresentaram um comportamento anômalo nas curvas de resistividade, apresentaram também uma mudança de ordenamento FM-PM próximo

as temperaturas de transição.

Uma caracterização do mecanismo que controla a condutividade neste tipo de material, revelou que as respostas elétricas são controladas inicialmente em baixa temperatura por um processo de salto de pequenos pólarons, explicado pelo modelo de Emin-Holmstein, que muda para um mecanismo de mágnons controlado por uma lei de potência com escala entre 1,5 e 2,0 provavelmente induzido pela magnetização espontânea de alguns íons, concluindo para o mecanismo de salto de elétrons descritos pela Lei de Mott para salto de elétrons em distancias aleatórias.

## Trabalhos Futuros

Os desafios para entender completamente os comportamentos, os efeitos e as propriedades deste tipo de material são enormes, aliado aos problemas de equipamentos, insumos e mão-de-obra especializada. Apontamos como necessidades de respostas os temas abaixo relacionados, que no meu ponto de vista podem gerar grandes resultados, que poderiam ainda ser convertidos em assuntos para novas dissertações, teses e artigos até agora não realizados.

- Estudar o comportamento magnetoelétrico;
- Estudar a influência do ordenamento de longo alcance nos sítios com metais de transição (B e B') na magnetização ;
- Estudar a influência dos metais de transição nas propriedades ferroelétricas;
- Estudar o efeito magnetoelétrico destes multiferróicos;
- Estudar o comportamento do efeito magnetoelétrico em presença de campo elétrico e magnético externos;
- Estudar as influências da temperatura e dos campos externos aplicados no acoplamento magnetoelétrico;
- Estudar as características das ligações químicas neste sistema em virtude de ser efetuada a troca das valências nos metais de transição.

## CAPÍTULO 8

# Trabalhos Publicados

- 2012 J Superconductivity and Novel Magnetism, DOI 10.1007/s10948-012-1689-8 Structural and Magnetic Properties of  $\text{Ln}_2\text{CoMnO}_6$  (Ln = Dy and La) Produced by Combustion Synthesis Pedro Linhares C. Filho, Petrucio Barrozo, D. A. Landinez-Tellez, R. F. Jardim, W. M. Azevedo, J. Albino Aguiar.

CAPÍTULO 9

# Referências

## Referências Bibliográficas

- [1] M. W. Lufaso; P. W. Barnes,; P. M. Woodward. *Acta Cryst*, 62 (2006) 397;
- [2] J. B. Goodenough; *Phys. Rev.*, 100 (2) (1955) 564;
- [3] R. Dhahri, M. Bejar, M. Hajlaoui, N. Sdiri, M.A. Valente, E. Dhahri. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, (2009), 001;
- [4] Z. J. Huang, Y. Cao, Y. Y. Sun, Y. Y. Xue, and C. W. Chu. *Physical Review B*, 56, (1997), 2623;
- [5] M. Fiebig, Th. Lottermoser, D. Frohlich, A. V. Goltsev, R. V. Pisarev. *Nature*, 419, (2002), 818;
- [6] Nicola A. Hill, Alessio Filippetti. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 242-245, (2002), 976;
- [7] Eiichi Hanamura, Katsumi Hagita, Yukito Tanabe. *J. Phys.: Condens. Matter*, 15, (2003), L103;
- [8] T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, Y. Tokura. *Physical Review B*, 67, (2003), 0001;
- [9] T. Katsufuji S. Mori, M. Masaki, Y. Moritomo, N. Yamamoto, H. Takagi. *Physical Review B*, 64, (2001), 001;
- [10] I. A. Sergienko, E. Dagotto. *Physical Review B*, 73, (2006), 0001;
- [11] Nicola A. Spaldin and Manfred Fiebig. *Science*, 309, (2005), 391;
- [12] D.I. Khomskii. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 306, (2006), 0001;
- [13] E. L. Nagaev. *Physics Reports*, 346, (2001), 387;
- [14] Y. Tokura. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310, (2007), 1145;

- [15] G. Alvarez, J. Heiras, M. Castellanos, R. Valenzuela. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320 (2008), e117;
- [16] M. Neumann, K. Kuepper. *Surface Science*, 603, (2009), 1613;
- [17] Antonio F. Moreira dos Santos, Anthony, K. ChWei Tian, Xiaoqing Panetham, Yunfa Jia, Nathan J. Murphy, James Lettieri, Darrell G. Schlomb. *Applied Physics Letters*, 84, (2004), 91;
- [18] J. Wang, J. B. Neato, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh. *SCIENCE*, 299, (2003), 1719;
- [19] Ying-Hao Chu, Lane W. Martin, Mikel B. Holcomb, Ramamoorthy Ramesh. *Materials Today*, 10, (2007), 16;
- [20] Maxim Mostovoy. *Physical Review Letters*, 96, (2006), 0001;
- [21] G. Lawes, A. P. Ramirez, C.M. Varma, M. A. Subramanian. *Physical Review Letters*, 91-25,(2003), 0001;
- [22] W. Erenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott. *Nature*, 442, (2006), 759;
- [23] J. F. Scott. *Science* 315, (2007) 954;
- [24] Wikipédia - Acessado em 15/07/2009. <http://en.wikipedia.org/wiki/Perovskite>,(2009);
- [25] F. Galasso, L. Katz, R. Ward. *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 820-823;
- [26] L. H. Brixner. *Mat. Res. Bull.* 9 (1974) 1041-1044;
- [27] G. J. Blasse. *Inorg. Nucl. Chem.* 38 (1976) 2126-2127;
- [28] A. W. Sleight, R. Ward. *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 1088-1090;
- [29] V. M. Goldschmidt, I. *Mat. Naturv. KL* (1926) 8;
- [30] Nicola A. Hill. *J. Phys. Chem. B*, 104, (2000),6694;
- [31] Claude Ederer, Nicola A. Spaldin. *Physical Review B*, 71, (2005), 0001;
- [32] M. P. Singh, W. Prellier, L. Mechin, Ch. Simon, B. Raveau. *Thin Solid Films*, 515, (2007), 6526;

- [33] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, K. Samwer. *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 2331;
- [34] J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lopes, M. T. Casais. *Physical Review B*, 61-3, (2000), 1756;
- [35] C. L. Bull, R. Mortimer, G. Sankar, D. Gleeson, C. R. A. Catlow, I. G. Wood, G. D. Price. *Synthetic Metal*, 121, (2001), 1467;
- [36] V. L. Joseph Joly, P. A. Joy, S. K. Date. *Physical Review B*, 65, (2002), 001;
- [37] R. I. Dass, J. B. Goodenough. *Physical Review B*, 67, (2003), 0001;
- [38] C. L. Bull, D. Gleeson, K. S. Knight. *J. Phys.: Condens. Matter*, 15, (2003), 4927;
- [39] Craig L. Bull, Paul F. McMillan. *Journal of Solid State Chemistry*, 177, (2004), 2323;
- [40] Sumio Kato, Daisuke Kikawa, Masataka Ogasawara, Yoshio Moriya, Mikio Sugai, Shinichi Nakata. *Solid State Ionics*, 176, (2005), 1377;
- [41] Hena Das, Umesh V. Waghmare, T. Saha-Dasgupta, D. D. Sarma. *Physical Review Letters*, 100, (2008), 001;
- [42] A. K. Eriksson, S. G. Eriksson, S. A. Ivanov, C. S. Knee, J. Eriksen, H. Rundlöf, M. Tseggai. *Materials Research Bulletin*, 41, (2006), 144;
- [43] R. E. Cohen, H. Krakauer. *Physical Review B*, 42, (1990), 6416;
- [44] H. Wiegmann, A. A. Stepanov, I. M. Vitebsky, A. G. M. Jansen, P. Wyder. *Physical Review B*, 49,(1994), 39;
- [45] Sang-Wook Cheong. *Nature Materials*, 6,(2007), 927;
- [46] J. F. Karpus, R. Gupta, H. Barath, S. L. Cooper, G. Cao. *Physical Review Letters*, 93 16, (2004), 0001;
- [47] Beth S. Guiton, Peter K. Davies. *Nature*, 6, (2007), 586;
- [48] M. Mouallem-Bahout, T. Roisnel, G. Andre, C. Moure, O. Pen. *Journal of Solid State Chemistry*, 180, (2007), 1737;
- [49] Casey Israel, María José Calderón, Neil D. Mathur. *Materials Today*, 10, (2007), 24;

- [50] O. Peña, M. Guilloux-Viry, A.B. Antunes, Wei Peng, Yanwei Ma, Zhaoshun Gao, C. Moure. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321, (2009), 1723;
- [51] M. Gateshki, L. Suescun, S. Kolesnik, J. Mais, K. Świerczek, S. Short, B. Dabrowski. *Journal of Solid State Chemistry*, 181, (2008), 1833;
- [52] R. N. P. Choudhary, Dillip K. Pradhan, G. E. Bonilla, R. S. Katiyar. *Journal of Alloys and Compounds*, 437, (2007), 220;
- [53] W. Kleemann, P. Borisov, V. V. Shvartsman, S. Bedanta, A. Tkach, M. Vilarinho. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, (2009), 001;
- [54] Chun-Lin Jia, Valanoor Nagarajan, Jia-Qing He, Lothar Houben, Tong Zhao, Ramamoorthy Ramesh, Knut Urban, Rainer Waser. *Nature*, 6, (2007), 64;
- [55] N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guha, S. W. Cheong. *Nature*, 429, (2004), 392;
- [56] T. A. Tyson, Z. Chen, M. A. De Leon, S. Yoong, S. W. Cheong. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, (2009), 001;
- [57] Paul Muralt. *Nature Materials*, 6, (2007), 008-009;
- [58] A. P. Sazonov, I. O. Troyanchuk, D. P. Kozlenko, A. M. Balagurov, V. V. Sikolenko. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 302, (2006), 443-447;
- [59] S. Yeo, Y. Horibe, S. Mori, C. M. Tseng, C. H. Chen, A. G. Khachatryan, C. L. Zhang, S. W. Cheong. *Applied Physics Letters*, 89, (2006), 1;
- [60] A. Sundaresan, C. N. R. Rao. *Nano Today*, 4, (2009), 096;
- [61] M. E. Bolivar Guarin, J. Albino Aguiar, D. A. Landinez Tellez, J. Roa-Rojas. *Physica C*, 408-410, (2004), 394;
- [62] Claude Ederer, Nicola A. Spaldin. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 9, (2005), 128;
- [63] R. Ramesh, Nicola A. Spaldin. *Nature Materials*, 6, (2007), 021;
- [64] Manfred Fiebig. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 38, (2005), R123;

- [65] W. D. Callister, Jr. *Ciência e Engenharia de materiais uma introdução*. LTC - Livros Técnicos e Científicos - 7a. Ed., (2008);
- [66] R. E. Cohen, H. Krakauer. *Physical Review B*, 42, (1990), 6416;
- [67] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. 7th. Ed. John Wiley and Sons. New York. 1996;
- [68] A. G. Merzhanov. *Ceramics International*, 21, (1995), 371-379;
- [69] D. Rubi, J. Nogues, J. S. Munoz, J. Fontcuberta. *Materials Science and Engineering B*, 126, (2006), 279;
- [70] A. G. Merzhanov. *Journal of Materials Processing Technology*, 56, (1996), 222-241;
- [71] Kashinath C. Patil, Singanahally T. Aruna, Sambandan Ekambaram. *Solid State and Materials Science*, 2, (1997), 156;
- [72] R. H. G. A. Kiminami, D. C. Folz, D. E. Clarck. *Ceramic Bulletin*, 3, (2000), 63;
- [73] A. M. Segadães, M. R. Morelli, R. G. A. Kiminami. *Journal of the European Ceramic Society*, 18,(1998), 771;
- [74] S. R. Jain, K. C. Adiga, V. Pai Verneker. *Combustion and Flame*, 40, (1981), 71;
- [75] A. F. PADILHA, *Materiais de engenharia*. São Paulo: Hemus, 1997;
- [76] H.M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65;
- [77] A. G. Larson, R. von Dreele, *GSAS Manual*, Los Alamos Report No LA-UR-86-748 (1987);
- [78] B. D. Cullity, C. D. Graham. *Introduction to Magnetic Materials*. John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey,(1978);
- [79] TA Nr 16 -May 1983 - SII Tecnology Inc.. SII NanoTecnology Inc.(1983);
- [80] Lauren da Cunha Duarte, Pedro Luiz Juchem, Gênova Maria Pulz, Tânia Mara Martini Brum, Nelson Chodur, Antonio Liccardo, Adriane Comin Fischer, Roberta Bonatto Acauan. *Pesquisas em Geociências*, 30, (2003),42064;
- [81] J. Clarke and A. I. Braginski, *The SQUID Handbook: Fundamentals and technology of SQUIDS and SQUID systems*, volume 1, Wiley-VCH, (2004);

- [82] D. Martien, Introduction to: ac susceptibility, Quantum Design, Disponível em: <<http://www.qdusa.com/products/mpms.html>>, Acessado em: 10/02/2012;
- [83] H. El Shinawi, A. Bertha, J. Hadermann, T. Herranz, B. Santos, J.F. Marco, F.J. Berry, C. Greaves. *Journal of Solid State Chemistry* - Article in press, Accepted 13 April 2010;
- [84] Tôru Kyômen, Ryutarô Yamazaki, Mitsuru Itoh. *Chem. Mater.* 15, (2003) 4798;
- [85] K. D. Truong, J. Laverdirre, M. P. Singh, S. Jandl, and P. Fournier, *Phys. Rev. B* 76, (2007) 132413;
- [86] C. Autret, J. Hejtmanek, K. Knizek, M. Marysko, Z. Jirak, M. Dlouha and S. Vratislav, *J. Phys.: Condens. Matter* 17, (2005) 1601;
- [87] C. L. Bull, D. Gleeson and K. S. Knight, *J. Phys.: Condens. Matter.* 15, (2007) 4927;
- [88] M.A. Gilleo. *Acta Crystallographica* 10 (1957) p161-p166;
- [89] Yi Qi Lin, Xiang Ming Chen. *J. Am. Ceram. Soc.* 94 [3] (2011) 782-787;
- [90] H. Z. Guo, A. Gupta, J. Zhang, M. Varela, and S. J. Pennycook, *Appl. Phys. Lett.*, 91 [20](2007) 202509;
- [91] H. Z. Guo, A. Gupta, T. G. Calvarese, and M. A. Subramanian, *Appl. Phys. Lett.*, 89 [26] 262503 (2006);
- [92] T. Burnus, Z. Hu, H. H. Hsieh, V. L. J. Joly, P. A. Joy, M. W. Haverkort, H. Wu, A. Tanaka, H.-J. Lin, C. T. Chen, and L. H. Tjeng. *Phys. Rev. B*, 77 [12] 2008 125124;
- [93] M. A. Buzinaro, A. Souza-Santos; N. O. Moreno, *Scientia Plena* 5 (2009) 094801;
- [94] J. Lopez, P. N. Lisboa-Filho, W. A. C. Passos, W. A. Ortiz, F. M. Araújo-Moreira, O. F. de Lima, D. Schaniel, K. Ghosh. *Physical Review B*, V.63 (2001) 224422;
- [95] Pedro Linhares C. Filho, Petrucio Barrozo, D. A. Landinez-Tellez, R. F. Jardim, W. M. Azevedo, J. Albino Aguiar. *J. Supercond. Nov. Magn.* DOI 10.1007/s10948-012-1689-8, in press;
- [96] A. P. RAMIREZ, *Annual Review of Materials Research*, vol. 24 (1994) 453-480;
- [97] J. A. MYDOSH, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 157/158 (1996) p. 606-610;

- [98] S. M. Rezende, *A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos*, Editora Universitária da UFPE, 1996
- [99] J. H. Van Santen, G. H. Jonker; *Physica*, 13 (1950) 599;
- [100] C. Zener; *Phys. Rev.* 82 (1951) 403;
- [101] G. H. Jonker, *Physica XXII* (1956) 707-722;
- [102] K. Malaivelusamy, Tese de Doutorado - Estudo do sistema manganita bi-camada - Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), 2010;
- [103] Yijia Bai, Yanjie Xia, Hongping Li, Lin Han, Zhongchang Wang, Xiaojie Wu, Shuhui Lv, Xiaojuan Liu, and Jian Meng. *J. Phys. Chem. C*, Just Accepted Manuscript - DOI: 10.1021/jp302735x (2012);
- [104] E. Dagotto, T. Hotta and A. Moreo, *Phys. Reports* 344 (2001) 1- 153;
- [105] J. L. Cohn, *Journal of Superconductivity* v. 13, 2, 291 (2000);
- [106] Michael Ziese, Chatchai Srititiwarawong, *Physical Review B*, v.58, 17, 11519 (1998);
- [107] D. Emin, T. Holstein, *Annals of Physics (NY)*, v.53, 3, 439 (1969);
- [108] N. F. Mott, E. A. Davis, *Electronic processes in non-crystalline materials*. Oxford: Clarendon Press-Oxford, (1971);
- [109] Guo-meng Zhao, V. Smolyaninova, W. Prellier, and H. Keller. *Physical Review Letter*, V.84, 26 2000;

