



**Universidade do Estado do Rio Grande do Norte - UERN**

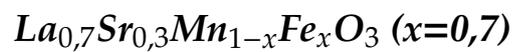
**Faculdade de Ciências Exatas e Naturais - FANAT**

**Departamento de Física**

**Programa de Pós-Graduação em Física - PPGF**

**Francisca Jaiane da Silva Gomes**

**A Influência do *Fe* nas Propriedades Físicas de Manganitas Tipo**



**Mossoró - RN**

**2020**

Francisca Jaiane da Silva Gomes

A Influência do *Fe* nas Propriedades Físicas de Manganitas Tipo  $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Fe_xO_3$   
( $x = 0,7$ )

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. José Alzamir Pereira da Costa

Coorientador: Dr. Rodolfo Bezerra da Silva

Mossoró - RN

2020

Dedico essa obra a minha mãe Juliana e ao meu pai Francisco, por todo esforço realizado para que eu concluísse a graduação e o mestrado em física.

© Todos os direitos estão reservados a Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do(a) autor(a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu(a) respectivo(a) autor(a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

**Catálogo da Publicação na Fonte.**  
**Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.**

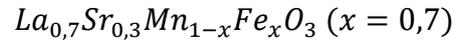
G633i Gomes, Francisca Jaiane da Silva  
A Influência do Fe nas Propriedades Físicas de Manganitas Tipo  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$ . / Francisca Jaiane da Silva Gomes. - Mossoró, 2020.  
79p.

Orientador(a): Prof. Dr. José Alzamir Pereira da Costa.  
Coorientador(a): Prof. Dr. Rodolfo Bezerra da Silva.  
Dissertação (Mestrado em Programa de Pós-Graduação em Física). Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.

1. Manganitas. 2. Estrutura Cristalina. 3. Magnetização. I. Costa, José Alzamir Pereira da. II. Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. III. Título.

Francisca Jaiane da Silva Gomes

A Influência do Fe nas Propriedades Físicas de Manganitas Tipo



Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovada em: 06/03/2020

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. José Alzamir Pereira da Costa - Orientador

UERN

---

Prof. Dr. Vamberto Dias de Mello - Examinador Interno

UERN

---

Prof. Dr. Francisco Odolberto de Araújo - Examinador Externo

UFERSA

Mossoró – RN

2020

# Agradecimentos

Agradeço a Deus por me ajudar desde o meu acesso ao mestrado até o seu término.

À minha família por ter me apoiado no meu caminho.

Ao meu noivo, Elizomilson Fonseca Freitas, pelo seu apoio e pela sua paciência.

Aos professores que passaram por minha vida acadêmica.

Ao meu orientador, Prof. Dr. José Alzamir Pereira da Costa, pela dedicação, eficiência e compromisso na orientação.

Ao meu coorientador, Dr. Rodolfo Bezerra da Silva, pelas explicações e compromisso em me ajudar na pesquisa.

Ao meu colega Wesley por ter me ajudado bastante com as sínteses e medidas da minha pesquisa.

À CAPES, pelo incentivo financeiro.

A todos que contribuíram direta e indiretamente para a realização deste trabalho.

# Resumo

As manganitas atraem grande interesse da comunidade científica desde a década de 1950, devido à complexa e intrigante interação entre suas propriedades estruturais, magnéticas e de transporte elétrico. Neste trabalho apresentaremos um estudo sobre manganitas do tipo  $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{0,3}Fe_{0,7}O_3$ , preparadas via método sol-gel e calcinadas em 900,1000,1100 e 1200°C. As amostras foram caracterizadas através de medidas de Difração de Raios-X, Espectroscopia Mössbauer e medidas de magnetização. Todas as amostras foram indexadas com uma estrutura cristalina romboédrica e grupo espacial  $R\bar{3}c$ . Os espectros mössbauer mostram que as amostras possuem Fe no estado trivalente, e as medidas de magnetização mostram um comportamento antiferromagnético que surge devido a formação de clusters antiferromagnéticos, sendo este formado devido ao  $Fe^{3+}$ .

**Palavras-chaves:** Manganitas, Estrutura Cristalina, Magnetização.

# Abstract

Manganites have attracted great interest from the scientific community since the 1950s, due to the complex and intriguing interaction between their structural, magnetic and electrical transport properties. In this paper we will present a study on  $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{0,3}Fe_{0,7}O_3$  manganites, prepared by sol-gel method and calcined in 900, 1000, 1100 and 1200°C. The samples were characterized by X-ray Diffraction, Mössbauer Spectroscopy and magnetization measurements. All samples were indexed with a rhombohedral crystal structure and space group  $R\bar{3}c$ . The Mössbauer spectra show that the samples have Fe in the trivalent state, and the magnetization measurements show an antiferromagnetic behavior that arises due to the formation of antiferromagnetic clusters, which is formed due to  $Fe^{3+}$ .

**Keywords:** Manganites, crystalline structure, Magnetization.

# Lista de Figuras

1	Cristal Perovskita de 0,8 mm . . . . .	18
2	Simetria da perovskita ideal (a) mostrando o arranjo $BO_6$ e (b) sendo representada pelo titanato de estrôncio . . . . .	19
3	Orbitais $d$ dos metais de transição . . . . .	22
4	Deformação na estrutura da perovskita devido ao efeito Jahn-Teller . . .	23
5	Esquema dos orbitais num plano do octaedro $MnO_6$ . A seta indica o sentido do deslocamento Jahn - Teller do íon de $O$ . . . . .	24
6	Níveis de energia para três valências do $Mn$ . No $Mn^{3+}$ observa-se uma quebra de degenerescência a mais devido à distorção Jahn - Teller . . . .	25
7	Esquema de interação de dupla-troca entre os íons de $Mn^{3+}$ e $Mn^{4+}$ . a) antes e b) depois do elétron trocar de íon de manganês. . . . .	26
8	Alguns tipos de magnetismo encontrados em materiais . . . . .	28
9	Curva de histerese de um material ferromagnético . . . . .	29
10	Curva de histerese de um material Antiferromagnético . . . . .	30
11	Estrutura de simetria romboédrica (a) e ortorrômbica (b) . . . . .	35

12	Diagrama de fases eletrônicas e magnéticas para o composto $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ . Regiões: antiferromagnética inclinada (CI), paramagnética isolante (PI), ferromagnética isolante (FI), temperatura de Néel (TN), temperatura crítica (TC), ferromagnética metálica (FM), paramagnética metálica (PM) e antiferromagnética metálica (AFM) . . . . .	36
13	Resistividade dependente da temperatura para $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ . Setas indicam a temperatura crítica $T_C$ . . . . .	37
14	Representação esquemática das etapas durante a transição sol-gel . . . .	42
15	Material sendo produzido pelo método Sol – Gel . . . . .	44
16	Forno tipo Mufla . . . . .	45
17	Produto final . . . . .	45
18	Produção de raios- X a nível atômico . . . . .	46
19	Estrutura cristalina do NaCl mostrando arranjo regular dos íons $Na^{+1}$ e $Cl^{+1}$ . À direita cristais de $NaCl$ , cuja morfologia externa está relacionada ao arranjo da estrutura cristalina . . . . .	47
20	Reflexão de Bragg . . . . .	48
21	Difratômetro de Raios – X do LAMOp – UERN . . . . .	49
22	Esquema das interações hiperfinas em espectroscopia Mössbauer. (a) Núcleo livre. (b) Deslocamento isométrico. (c) Desdobramento quadru- polar. (d) Campo magnético hiperfino . . . . .	53
23	Esquema de um arranjo experimental típico . . . . .	54
24	Esquema do decaimento do $^{57}Co$ em $^{57}Fe$ indicando a meia vida e a diferença de energia para cada estado . . . . .	55
25	Magnetômetro de Amostra Vibrante . . . . .	57
26	Difratograma da Amostra LSMFO – 900 . . . . .	60
27	Difratograma da Amostra LSMFO – 1000 . . . . .	60
28	Difratograma da Amostra LSMFO – 1100 . . . . .	61

29	Difratograma da Amostra LSMFO – 1200 . . . . .	61
30	Curvas de magnetização à temperatura ambiente para as amostras LSMFO-900, LSMFO-1100 e LSMFO-1200 . . . . .	63
31	Curvas de magnetizações, em torno de $H=0$ em função do campo magnético para os compostos LSMFO-900, LSMFO-1100 e LSMFO-1200 medido em 300K, onde é possível ver o campo coercivo e magnetização remanente de cada composto . . . . .	64
32	Curva de magnetização em função do campo magnético para a amostra LSMFO-1000 medido em 300K . . . . .	66
33	Espectro Mössbauer para a amostra LSMFO – 900 em 12K . . . . .	67
34	Espectro Mössbauer para a amostra LSMFO – 900 em 300K . . . . .	69

# Lista de Tabelas

1	Estrutura de algumas perovskitas . . . . .	20
2	Propriedades das perovskitas . . . . .	32
3	Condições instrumentais do difratômetro . . . . .	49
4	Parâmetros de rede, simetria, grupo espacial e o tamanho médio do cristalito das amostras utilizando o MAUD . . . . .	62
5	Parâmetros de rede, simetria, grupo espacial e o tamanho médio do cristalito das amostras utilizando o MAUD . . . . .	65
6	Parâmetros Mössbauer da amostra LSMFO – 900 em 12K . . . . .	68
7	Parâmetros Mössbauer da amostra LSMFO – 900 em 300K . . . . .	70

# Lista de Símbolos

$d$	Planos cristalinos.
$H_c$	Coercividade.
$M$	Magnetização.
$M_r$	Magnetização remanente.
$M_s$	Magnetização de saturação.
$T$	Temperatura absoluta.
$T_{amb}$	Temperatura ambiente.
$T_C$	Temperatura de Curie.
$\delta$	Deslocamento isométrico.
$\Delta Q$	Deslocamento quadrupolar.
$H_{hf}$	Campo magnético hiperfino.
$\Gamma$	Largura de linha.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>Revisão Bibliográfica</b>	<b>17</b>
2.1	Perovskita . . . . .	17
2.2	Campo Cristalino e Efeito Jahn – Teller . . . . .	21
2.3	Interações de Troca . . . . .	25
2.4	Ordenamento Magnético e Curva de Magnetização . . . . .	27
2.5	Propriedades e Aplicações das Perovskitas . . . . .	31
2.6	Perovskitas do Tipo $LaSrEO_3$ . . . . .	34
2.6.1	Manganita de Lantânio dopada com Estrôncio $LaSrMnO_3$ . . . . .	34
2.6.2	Ortoferritas de Lantânio dopadas com Estrôncio $LaSrFeO_3$ . . . . .	37
2.7	Perovskita do tipo $LaSrMnFeO_3$ . . . . .	39
<b>3</b>	<b>Procedimento Experimental e Métodos de Caracterização</b>	<b>40</b>
3.1	Síntese pelo Método Sol - Gel . . . . .	40
3.1.1	Material Utilizado e Preparação das Amostras . . . . .	42
3.1.2	Tratamento Térmico . . . . .	44
3.2	Difração de raios - X . . . . .	45
3.2.1	Difratometria de Raios-X . . . . .	48

3.2.2	O Método de Refinamento Rietveld . . . . .	50
3.3	Espectroscopia Mössbauer . . . . .	51
3.4	Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV) . . . . .	56
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>59</b>
4.1	Caracterização por Difração de Raios – X . . . . .	59
4.2	Caracterização Magnética (VSM) . . . . .	63
4.3	Medidas de Espectroscopia Mössbauer (EM) . . . . .	66
<b>5</b>	<b>Conclusões e Perspectivas Futuras</b>	<b>71</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>73</b>

## Introdução

A nanociência e a nanotecnologia são consideradas, atualmente, como um dos mais fascinantes avanços nas tradicionais áreas do conhecimento e constituem um dos principais pontos das atividades de pesquisa, desenvolvimento e inovação em todos os países industrializados. Assim, métodos de como obter materiais com dimensões nanométricas ( $10^{-9}m$ ) de maneira controlada têm crescido. Dentre os métodos de obtenção de materiais nanoestruturados mais estudados, destacam-se: sol-gel, coprecipitação, reação por coordenação iônica (RCI).

Nesse contexto, este trabalho apresenta a produção e a caracterização de uma manganita, composto perovskita a base de manganês e fórmula estrutural  $RAMnO_3$ . Estes compostos apresentam vários fenômenos físicos interessantes, como: Magnetoresistência Colossal, Efeito Magneto Calórico e Ordenamento de Cargas.

As perovskitas estudadas são as manganitas tipo  $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Fe_xO_{(3-\delta)}$  ( $x = 0,7$ ), tendo este trabalho o objetivo de estudar as propriedades estruturais e magnéticas deste material. Nossas amostras foram preparadas pelo método sol-gel, devido ao seu alto grau de pureza, homogeneidade, e custo relativamente baixo comparado a outros métodos.

Esta dissertação é composta por 5 capítulos que mostram os detalhes da pesquisa. O segundo capítulo apresenta uma breve revisão teórica sobre: as perovskitas, as

manganitas e alguns tipos específicos de manganitas. Em seguida será abordado aspectos da estrutura cristalina e magnética das manganitas.

No terceiro capítulo aborda os procedimentos experimentais utilizados neste trabalho e as principais técnicas de caracterização. Também é descrito uma simples fundamentação das técnicas utilizadas e dos equipamentos utilizados na pesquisa.

No quarto capítulo apresentamos os resultados e as discussões obtidos neste trabalho. Por fim, no capítulo cinco são feitas as considerações finais e as conclusões.

## Revisão Bibliográfica

Neste capítulo será apresentado os materiais tipo perovskita em geral, analisando suas propriedades e aplicações. Será visto, também, a estrutura e propriedades das manganitas, e por fim será mostrado alguns resultados existentes na literatura para algumas manganitas específicas.

### 2.1 Perovskita

Perovskita é o nome de um grupo de cristais que apresentam a mesma estrutura cristalina (Estrutura Perovskita). A fórmula química é  $ABX_3$ , sendo A um metal alcalino, alcalino terroso ou terra rara; B um metal em transição e X é geralmente o oxigênio.

O primeiro mineral estudado, conhecido como perovskita, é o Titanato de Cálcio ( $CaTiO_3$ ), e recebe esse nome em homenagem ao mineralogista russo Lev Aleksevich von Perovski (1792-1856). O mineral foi descoberto em 1839 por Gustav Rose, na região dos montes Urais, na Rússia. Na Figura 1 é ilustrado uma perovskita em forma de mineral [1].



Figura 1: Cristal Perovskita de 0,8 mm

Fonte: [1]

A estrutura da perovskita é um cubo onde nos vértices encontram-se os cátions  $A$  e ao centro do cubo o cátion  $B$ , no centro de cada face encontra-se um oxigênio, formando um arranjo  $BO_6$ , conforme ilustrado na Figura 2(a). O cátion  $A$  está cercado por 12 oxigênios formando uma estrutura cuboctaédrica [2]. A simetria da perovskita ideal é representada pela estrutura do  $SrTiO_3$  (titanato de estrôncio), ilustrada na Figura 2(b) [3].

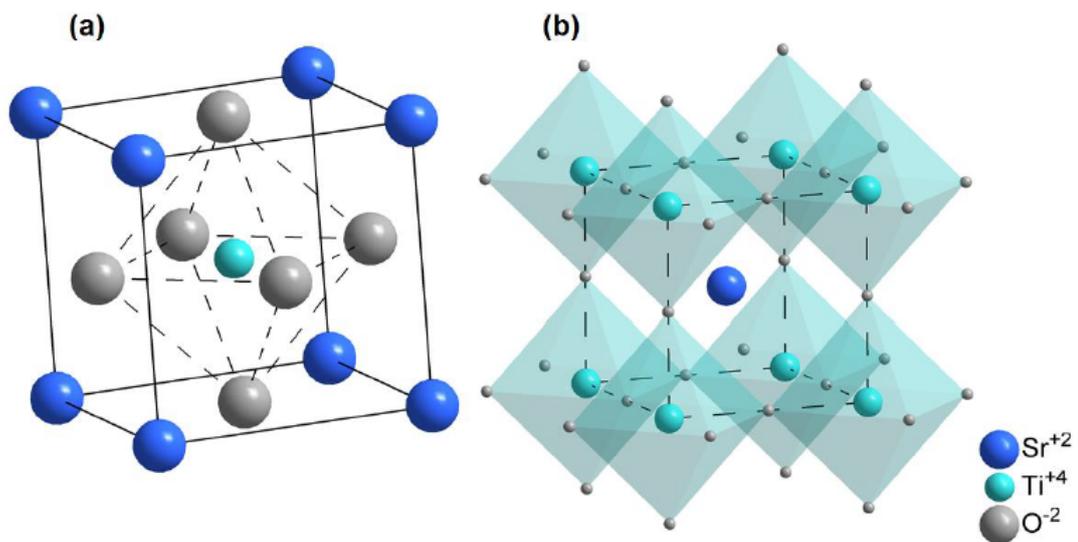


Figura 2: Simetria da perovskita ideal (a) mostrando o arranjo  $BO_6$  e (b) sendo representada pelo titanato de estrôncio

Fonte: [3]

A diferença entre os tamanhos dos cátions  $A$  e  $B$  acaba causando uma distorção na estrutura, inclinando-a, podendo apresentar estrutura ortorrômbica ou romboédrica. Na Tabela 1 apresenta a estrutura de algumas perovskitas.

Tabela 1: Estrutura de algumas perovskitas

<b>Estrutura</b>	<b>Composto</b>
Cúbica	$KTaO_3$
	$NaNbO_3$
	$BaMnO_3$
	$SrTiO_3$
Ortorrômbica	$GdFeO_3$
	$NdGaO_3$
	$CaTiO_3$
	$YFeO_3$
Romboédrica	$LaAlO_3$
	$LaNiO_3$
	$BiFeO_3$
	$KNbO_3$

Fonte: [4]

O grau de distorção de uma perovskita em relação à estrutura cúbica ideal pode ser obtido através de um fator empírico, chamado de fator de tolerância. Esse fator foi proposto por Goldschmidt levando em consideração um empacotamento fechado de esferas rígidas [5].

O cálculo do fator de tolerância é dado pela equação:

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (2.1)$$

onde  $R_O$  é o raio atômico do oxigênio,  $R_A$  e  $R_B$  os raios dos cátions localizados nos sítios  $A$  e  $B$ .

Quando o raio do cátion  $A$  é menor que o ideal, obtém-se  $t < 1$ . Para compensar isto, os octaedros  $BO_6$  passam a ficar inclinados na estrutura perovskita. Quando  $t > 1$ , o raio do cátion  $A$  é maior que o ideal, o qual não pode ser compensado com inclinações octaedrais. Neste caso, geralmente não se forma uma estrutura perovskita, mas estruturas hexagonais [6].

Em compostos do tipo perovskita o valor  $t$  encontra-se entre aproximadamente 0,80 e 1,10 [4]. Quando o valor do fator de tolerância está aproximadamente igual a 1 ( $t \approx 1$ ) mais a estrutura se aproxima da estrutura cúbica ideal de uma perovskita.

## 2.2 Campo Cristalino e Efeito Jahn – Teller

Os óxidos de manganês, estão entre as classes de metais de transição  $3d$ , que quando livres, possuem cinco diferentes orbitais degenerados de energia (Figura 3) [8]. Porém, devido ao campo cristalino essa degenerescência é quebrada em dois níveis:  $t_{2g}$  ( $d_{xy} : d_{yz} : d_{xz}$ ), com energia  $\frac{3\Delta}{5}$  a menos que no caso do íon livre, e  $e_{2g}$  ( $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ ), com energia  $\frac{3\Delta}{5}$  a mais que no caso do íon livre. Denomina-se desdobramento de campo cristalino esta diferença energética  $\Delta$  entre os subgrupos de orbitais. Os orbitais triplamente degenerados são conhecidos como  $t_{2g}$ , enquanto os orbitais duplamente degenerados são conhecidos como  $e_{2g}$  [7].

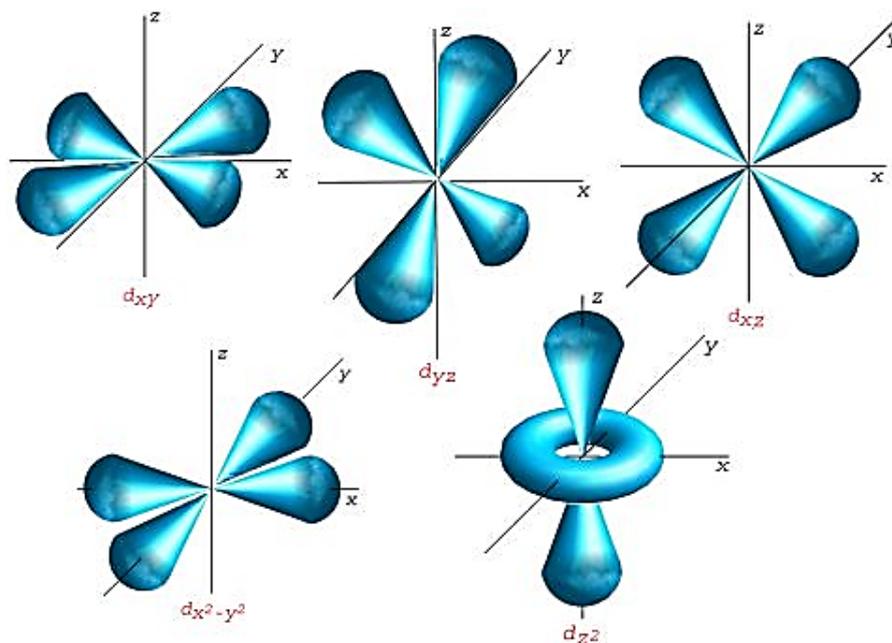


Figura 3: Orbitais  $d$  dos metais de transição

Fonte: [8]

Os orbitais  $t_{2g}$  têm seus lóbulos apontando entre os íons de oxigênio vizinhos de forma que praticamente não há superposição com os orbitais  $p$ . Enquanto os orbitais  $e_{2g}$  ficam na direção dos oxigênios, de forma que esses últimos se sobrepõem fortemente aos orbitais  $p$  do oxigênio. A diferença na interação faz com que os íons de  $O^{2-}$  tendam a se deslocar na direção dos orbitais  $t_{2g}$  distorcendo a simetria ortorrômbica. Esse deslocamento altera a energia cristalina da célula. O deslocamento dos íons  $O^{2-}$ , devido à configuração dos orbitais eletrônicos, que tem origem coulombiana e só favorece no caso de termos  $Mn^{3+}$  é chamado de efeito Jahn – Teller [9]. Na Figura 4 é mostrado a deformação de uma estrutura cristalina devido ao efeito Jahn-Teller [10].

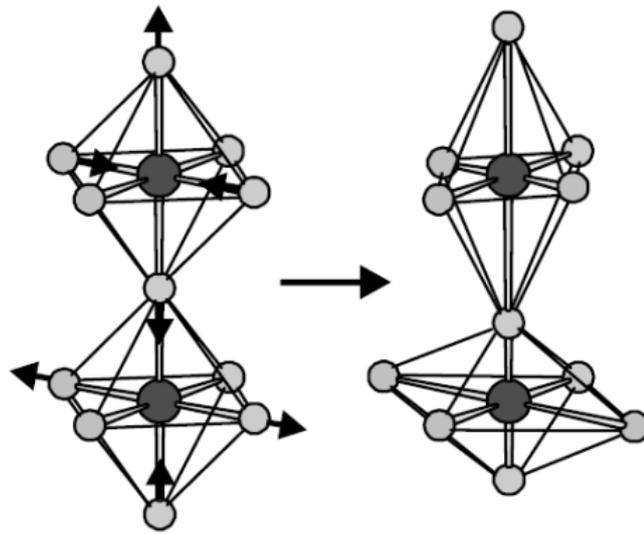


Figura 4: Deformação na estrutura da perovskita devido ao efeito Jahn-Teller

Fonte: [10]

Para o caso de  $Mn^{2+}$  e  $Mn^{4+}$  a diferença de energia não compensa a consequente distorção da estrutura cristalina, ou seja, não existem distorções Jahn – Teller. Na Figura 5 vemos um esquema de como os orbitais estão distribuídos e do sentido de deslocamento dos íons de  $O^{2-}$  [9].

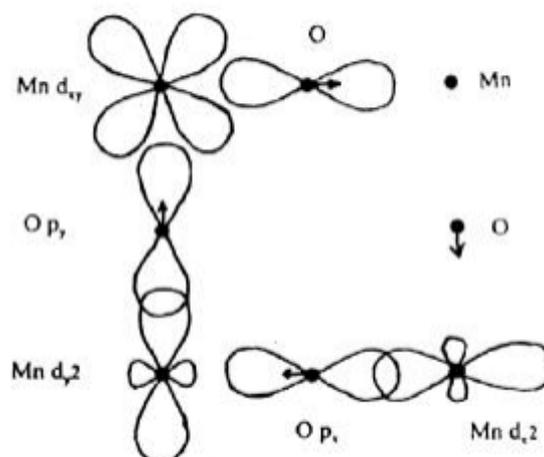


Figura 5: Esquema dos orbitais num plano do octaedro  $MnO_6$ . A seta indica o sentido do deslocamento Jahn - Teller do íon de  $O$

Fonte: [9]

Na Figura 6 temos um diagrama dos níveis de energia criados pelo campo cristalino, para três valências do manganês [9]. Para o  $Mn^{3+}$  vemos o efeito da distorção cristalina nos níveis  $e_g$  e  $t_{2g}$ . Essas distorções implicam em severas consequências nas propriedades magnéticas, elétricas e cristalográficas das manganitas.

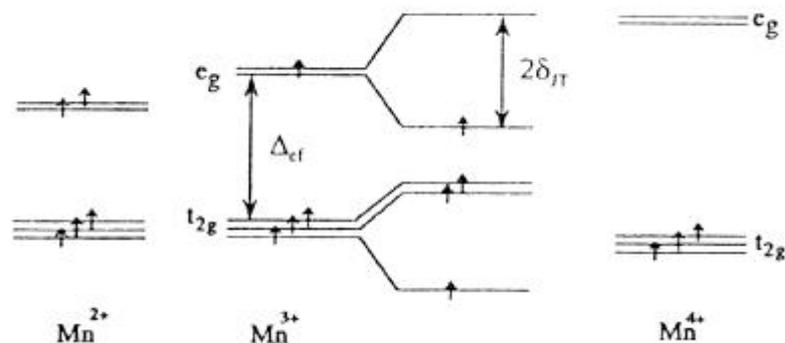


Figura 6: Níveis de energia para três valências do  $Mn$ . No  $Mn^{3+}$  observa-se uma quebra de degenerescência a mais devido à distorção Jahn – Teller

Fonte: [9]

Algumas deformações podem alterar o ângulo  $\theta$  da ligação  $Mn-O-Mn$ , diminuindo, conseqüentemente, a mobilidade eletrônica entre os íons de manganês. Aliás, quando  $\theta \neq 180$ , os orbitais  $p$  dos íons de oxigênio não conseguem apontar simultaneamente para dois íons de manganês, dificultando a mobilidade eletrônica.

## 2.3 Interações de Troca

A interação de dupla troca é resultante do acoplamento magnético entre pares de íons e, portanto, pode influenciar o transporte de elétrons das camadas  $d$ , parcialmente preenchidas, quando tratar-se de compostos de metais de transição.

Em manganitas foi observado que há valências mistas nos átomos de manganês e através da transferência de elétrons entre os orbitais do oxigênio foi atribuída uma explicação para o ferromagnetismo e para a condutividade metálica pelo mecanismo de dupla troca proposto por Zener [11]. Segundo Zener essas duas propriedades se

devem ao fato dos elétrons nos átomos de manganês  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$  poderem transitar entre estes e o oxigênio, que será o átomo mediador. Para que este mecanismo ocorra, as camadas  $d$  dos íons  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$  devem estar acopladas ferromagneticamente.

No mecanismo de dupla troca temos o elétron se movendo de um íon de manganês para o outro através de um íon de oxigênio, em um movimento simultâneo de dois elétrons: o primeiro move-se do oxigênio para o  $Mn^{4+}$ , enquanto o segundo elétron move-se do  $Mn^{3+}$  para o oxigênio, conforme ilustra a Figura 7(a). O estado do  $Mn^{4+} - O - Mn^{3+}$  (Figura 7(b)), posterior a troca do elétron entre os íons de manganês possui a mesma energia que o estado  $Mn^{3+} - O - Mn^{4+}$ , anterior a troca. É possível ver que os íons de manganês estão acoplados ferromagneticamente.

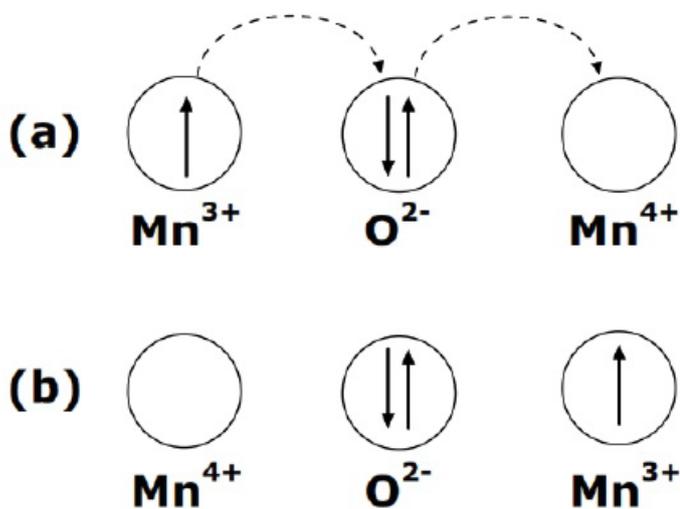


Figura 7: Esquema de interação de dupla-troca entre os íons de  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$ . a) antes e b) depois do elétron trocar de íon de manganês.

Fonte: [12]

A movimentação dos elétrons no sistema irá mostrar se os spins dos íons do  $Mn$  não estão paralelos ou até mesmo se as ligações entre os dois íons de  $Mn$  e  $O$  não

estiverem alinhados e assim é concluído que esta interação de dupla troca geralmente é para materiais ferromagnéticos e as interações de super-troca geralmente são para materiais antiferromagnéticos [11].

## 2.4 Ordenamento Magnético e Curva de Magnetização

O ordenamento magnético é determinado inicialmente pela estrutura eletrônica de um material, que promove a formação de dipolos magnéticos. As interações entre esses dipolos é o que determina o ordenamento magnético do material.

No ordenamento Ferromagnético (FM), os momentos magnéticos de um material se orientam na mesma direção e sentido, enquanto no ordenamento Antiferromagnético (AFM) os momentos magnéticos alinham-se em oposição um ao outro. Contudo esses ordenamentos são afetados pela temperatura, pois a agitação térmica desfavorece os ordenamentos dos momentos, fazendo com que exista uma temperatura crítica, abaixo da qual o sistema pode apresentar um desses ordenamentos magnéticos [13].

Acima desta temperatura crítica o sistema será Paramagnético (PM) e, sem um campo magnético aplicado, os momentos ficam orientados aleatoriamente. Para os ferromagnéticos, a temperatura onde ocorre a transição é chamada de temperatura de Curie ( $T_C$ ) enquanto para os antiferromagnéticos tem-se a temperatura de Néel ( $T_N$ ). Na Figura 8 é ilustrado os tipos de ordenamento citados acima.



Figura 8: Alguns tipos de magnetismo encontrados em materiais

Fonte: [14]

As manganitas podem apresentar diferentes tipos de ordenamentos magnéticos, dependendo da interação e concentração dos íons  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$ . A interação entre dois íons  $Mn^{3+}$  produz um ordenamento ferromagnético, entre dois íons  $Mn^{4+}$  ocorre um ordenamento antiferromagnético e entre um íon  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$  acontece um ordenamento ferromagnético.

O comportamento magnético de um material pode ser estudado a partir de uma curva de magnetização, também conhecida como ciclo de histerese. Ela serve para caracterizar um material, pois a partir dela podemos obter informações sobre sua magnetização de saturação, remanência e coercividade. Tais parâmetros permitem avaliar a adequação do material para uma determinada aplicação [13].

Para obtê-la, o material é inicialmente exposto a um campo magnético onde a medida que o campo aumenta a magnetização cresce até atingir um patamar constante, em que todos os momentos magnéticos estão apontando na mesma direção do campo aplicado. Ou seja, o material atinge sua magnetização de saturação ( $M_s$ ).

Em seguida, o campo magnético é reduzido a partir do valor da magnetização de saturação, fazendo com que este decresça lentamente. Contudo, a curva de desmagnetização não acompanha a curva de magnetização inicial, e o material continua

magnetizado. Sendo essa magnetização chamada de magnetização remanente ( $M_r$ ), onde é obtida quando o campo magnético é totalmente retirado ( $H=0$ ). Para neutralizar  $M_r$ , aplica-se o campo no sentido inverso até que a magnetização seja reduzida a zero. O campo necessário para atingir esse valor é denominado de campo coercivo ( $H_c$ ).

As curvas de histerese para um material podem ter características diferentes dependendo do tamanho da partícula magnética. A forma e o tamanho da curva variam de acordo com a composição e as condições de preparação do material [15]. A Figura 9 e 10 mostram, respectivamente, a curva de histerese para um material Ferromagnético e Antiferromagnético.

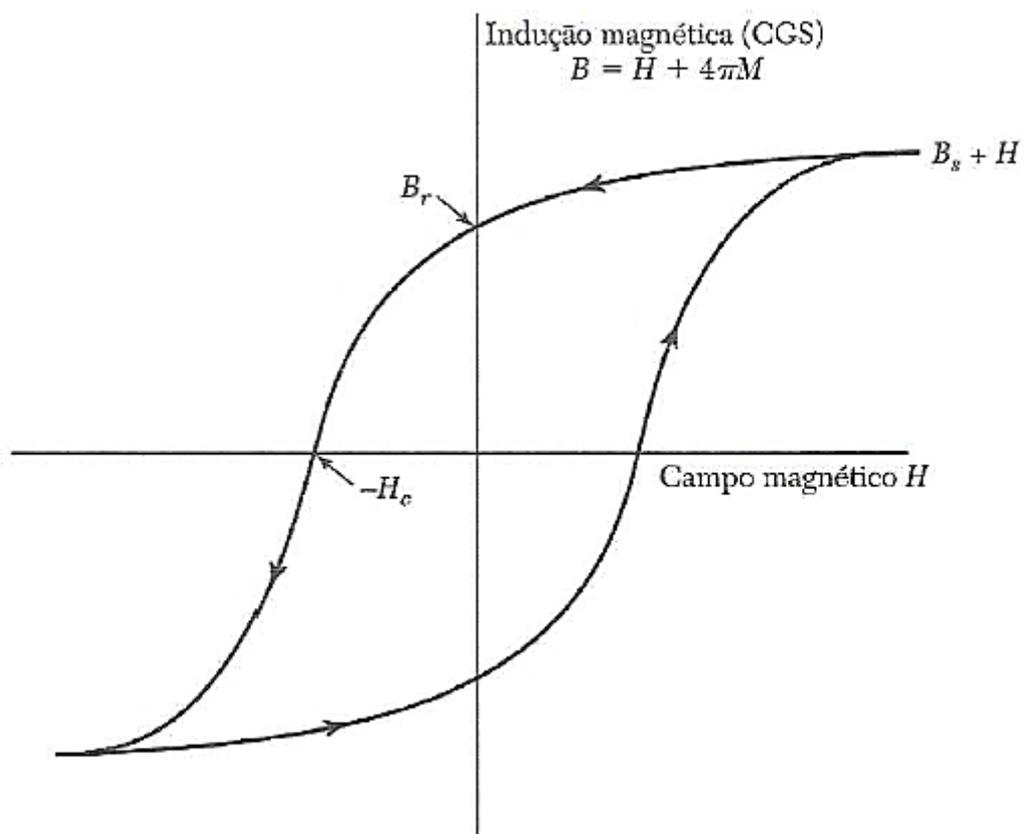


Figura 9: Curva de histerese de um material ferromagnético

Fonte: [16]

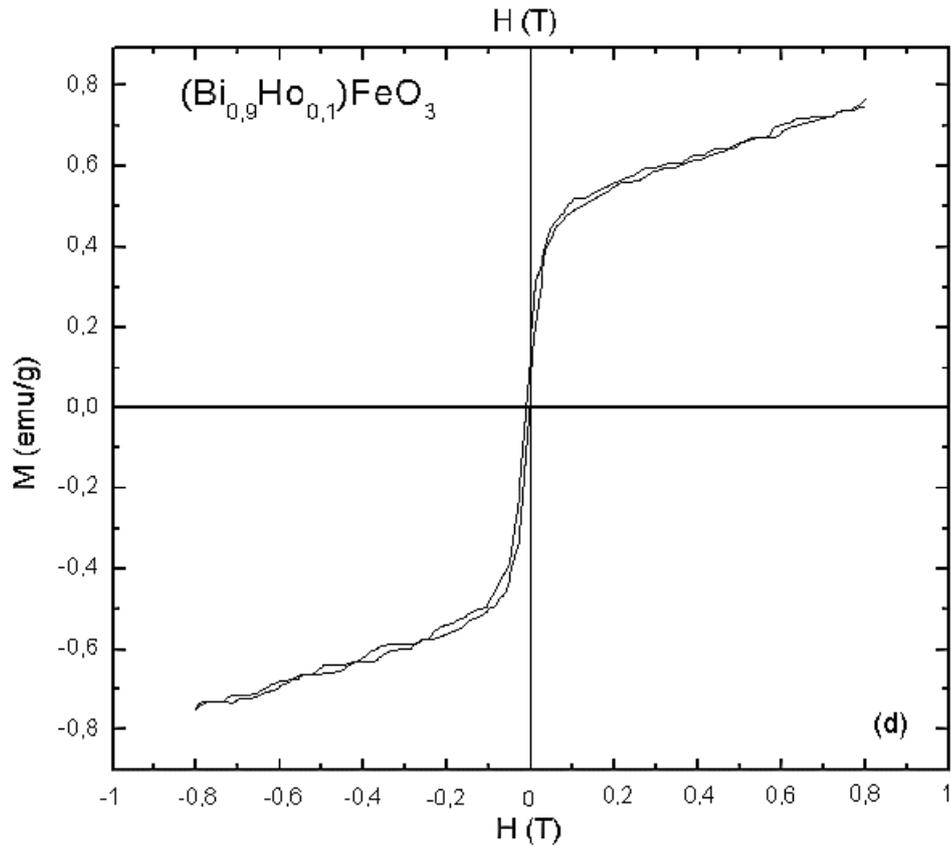


Figura 10: Curva de histerese de um material Antiferromagnético

Fonte: [17]

A partir do ciclo de histerese, pode-se extrair informações quanto a sua dureza magnética; o que permite classifica-lo como magneticamente duro ou mole. Materiais magnéticos duros são aqueles que apresentam curvas largas, altos valores de magnetização remanente e coercividade. Já os moles apresentam ciclo de histerese estreito, baixos valores de magnetização remanente e coercividade.

## 2.5 Propriedades e Aplicações das Perovskitas

As perovskitas apresentam propriedades físicas interessantes, tais como ferroeletricidade ( $BaTiO_3$ ), ferromagnetismo ( $SrRuO_3$ ), supercondutividade ( $YBa_2Cu_3O_7$ ) e semicondutividade ( $LaCoO_3$  e  $LaCrO_3$ ). Estas propriedades físicas têm sido amplamente estudadas, devido sua diversidade nas aplicações tecnológicas. A Tabela 2 abaixo mostra as propriedades físicas de algumas perovskitas.

Tabela 2: Propriedades das perovskitas

<b>Propriedades</b>	<b>Composto</b>
Condutividade Elétrica	$ReO_3 ; SrFeO_3$
	$LaCoO_3$
	$LaNiO_3$
	$LaCrO_3$
Condutividade Iônica	$La(Ca)AlO_3$
	$CaTiO_3$
	$La(Sr)GaMgO_3$
	$BaZrO_3 ; SrZrO_3$
	$BaCeO_3$
Piezoeletricidade	$Pb(Zr;Ti)O_3$
	$(Bi;Na)TiO_3$
Propriedades Catalíticas	$LaCoO_3$
	$LaMn_3$
	$BaCuO_3$
Propriedades Ferromagnéticas	$BaTiO_3$
	$PdTiO_3$
Propriedades Magnéticas	$LaMnO_3$
	$LaFeO_3$
	$La_2NiMnO_6$
Supercondutividade	$La_{0,9}Sr_{0,1}CuO_3$
	$YBa_2Cu_3O_7$
	$HgBa_2Ca_2Cu_2O_8$

Fonte: [4]

As propriedades semicondutoras exibem um alto potencial de aplicação envolvendo dispositivos como sensores, atuadores, memórias, transdutores e filtros [18].

O titanato de bário ( $BaTiO_3$ ) tem sido usado há muito tempo como capacitor eletrônico onde é desejada alta capacitância em pequenos volumes de material, especialmente em aplicações de baixas frequências ( $< 100kHz$ ) [19]. Finas partículas de  $BaTiO_3$  têm sido usadas como matéria-prima para a fabricação de dispositivos eletrônicos, tais como capacitores multicamadas. Filmes nanométricos desse mesmo material tem sido investigado na aplicação de sensores de umidade.

Os filmes finos de  $BaTiO_3$  também possuem propriedades piezoelétricas e ópticas podendo ser usadas como interruptores óptico-eletrônicos, memórias de acesso aleatório (DRAMs), capacitores de filmes finos, moduladores, entre outros dispositivos avançados para aplicação óptica ou eletrônica [19],[20].

As estruturas perovskitas são excelentes candidatas a catalisadores particularmente adequados para processos de despoluição de gases de exaustão. São consideradas alternativas a metais nobres suportados uma vez que apresentam alta atividade, menor custo de síntese, possuem elevada estabilidade térmica em altas temperaturas e resistência a venenos [21].

Esses materiais vêm sendo aplicados em uma grande variedade de reações. Destacando-se o emprego em reações de oxidação total do CO, oxidação de hidrocarbonetos, reforma de oxigenados, abatimento de  $NO_x$  com CO, dentre outras.

Atualmente existem vários estudos sobre os materiais utilizados na produção de placas solares utilizando a perovskita. MCMEEKIN *et al.* [22] diz que a perovskita de iodetos metálicos podem aumentar a eficiência de módulos fotovoltaicos comerciais de silício, usados em tandem, na ordem de 20% a 30%.

Outro ponto positivo para a perovskita é que fazendo algumas alterações na estrutura das placas solares é possível alcançar maiores estabilidades enquanto mantém sua eficiência. O estudo de SALIBA *et al.* [23] demonstra que quando o rubídio estável

à oxidação ( $Rb^+$ ) pode ser incorporado em “uma cascata de cátions”, criando materiais de perovskita com ótimas propriedades, foi possível alcançar eficiências estáveis de até 21,6% em áreas pequenas e 19,0% em uma área de  $0,5\text{cm}^2$  com uma eletroluminescência de 3,8%.

## 2.6 Perovskitas do Tipo $LaSrEO_3$

A inserção de metais de transição em  $E$  em perovskitas do tipo  $LaEO_3$  é um importante fator na busca de propriedades eletrônicas e magnéticas. Um bom exemplo disso são as manganitas, onde  $E = Mn$  e as ferritas, com  $E = Fe$ . A seguir serão apresentadas algumas discussões sobre a  $LaSrMnO_3$  e  $LaSrFeO_3$ , estas duas redes serão importantes posteriormente para apresentar o objeto de estudo deste trabalho.

### 2.6.1 Manganita de Lantânio dopada com Estrôncio $LaSrMnO_3$

O termo manganita era atribuído somente a compostos com  $Mn$  tetravalente; contudo, Van Santen e Jonker (1950) [24] publicaram o primeiro trabalho incluindo compostos com  $Mn$  trivalente e de valência mista com esta denominação. Manganitas são óxidos que apresentam estrutura tipo perovskita na forma  $R_{(1-x)}A_xMnO_3$ , onde  $R$  é um íon de terra rara trivalente e  $A$  um íon de metal alcalino bivalente. Elas têm atraído grande interesse científico e tecnológico, devido as suas propriedades. Tais propriedades possuem uma forte dependência com sua composição química, apresentando vários fenômenos físicos de grande interesse, como: Magnetoressistência Colossal, Efeito Magneto Calórico e Ordenamento de Cargas.

Embora as manganitas tenham sua estrutura derivada da perovskita, muitas não apresentam a simetria cúbica. E isso se deve a diversos fatores, como por exemplo a concentração do dopante; ligação entre os octaedros  $MnO_6$ , e também a temperatura

de tratamento térmico podem causar deformações no arranjo atômico, formando estruturas romboédricas, ortorrômbicas, tetragonais, hexagonais e monoclinicas [25]. A Figura 11 mostra as estruturas ortorrômbicas e romboédricas de manganitas.

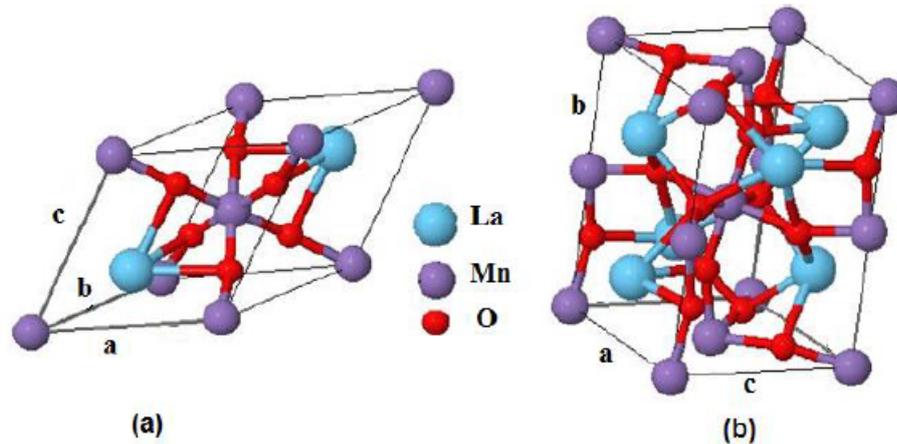


Figura 11: Estrutura de simetria romboédrica (a) e ortorrômbica (b)

Fonte: [25]

Dependendo de sua composição as Manganitas podem apresentar um comportamento: Ferromagnético-Metálico, Ferromagnético-Semicondutor, Antiferromagnético-Semicondutor, Paramagnético-Semicondutor e um comportamento semelhante a vidro de spin com características metálicas ou semicondutoras [9].

As propriedades ferromagnéticas foram atribuídas a forte interação positiva ferromagnética entre  $Mn^{3+} - Mn^{4+}$  com uma fraca interação ferromagnética  $Mn^{3+} - Mn^{3+}$ . Além disso, existe uma interação negativa antiferromagnética procedente da interação tipo supertroca entre  $Mn^{4+} - Mn^{4+}$  [26].

O trabalho de FUJISHIRO *et al.* [27] em 1998 apresentou um diagrama de fases eletrônicas e magnéticas em função da composição e temperatura para a manganita de  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ , onde é possível observar a variedade de configurações que estes materiais podem assumir ( Figura 12).

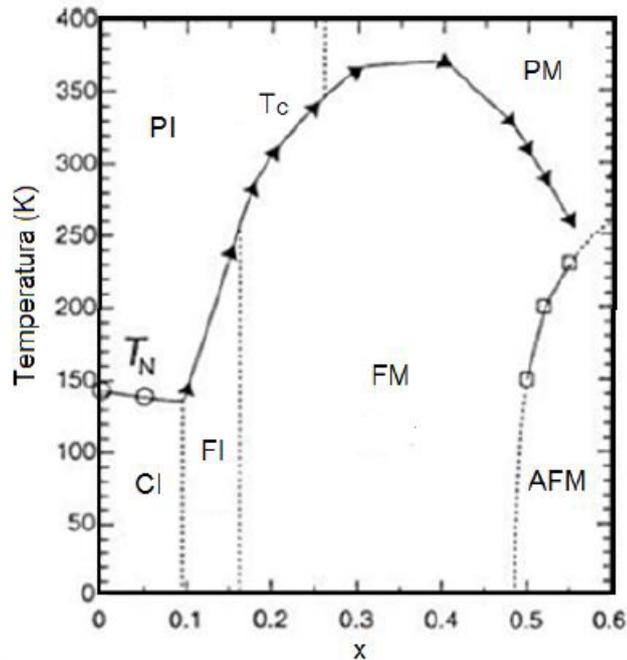


Figura 12: Diagrama de fases eletrônico e magnético para o composto  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ . Regiões: antiferromagnética inclinada (CI), paramagnética isolante (PI), ferromagnética isolante (FI), temperatura de Néel ( $T_N$ ), temperatura crítica ( $T_c$ ), ferromagnética metálica (FM), paramagnética metálica (PM) e antiferromagnética metálica (AFM)

Fonte: [27]

A região CI é uma fase antiferromagnética com caráter metálico [27, 28]. As demais regiões, descritas na Figura 12 possuem ordenamentos Ferromagnéticos (FM), antiferromagnéticos (AFM) ou Paramagnéticos (PM), entretanto possuem o comportamento isolante ou metálico dependendo da dopagem  $x$  de  $Sr$ .

Em 1995, URUSHIBARA [28], observou que o composto  $LaMnO_3$  ( $x = 0$ ) tem um estado isolante e um comportamento antiferromagnético (AFM). Esse estado isolante permanece até  $x \approx 0,17$ . Entre o intervalo de dopagem  $0,17 < x < 0,5$ , o material pode sofrer uma transição para o estado ferromagnético metálico. No sistema de alta dopagem,  $0,5 < x < 1$ , pode ocorrer uma transição para o estado antiferromagnético metálico (AFM) ou paramagnético metálico [27].

A temperatura crítica na Figura 13 foi determinada por medidas de susceptibilidade AC, em que as setas indicam a temperatura de Curie ( $T_C$ ). Observa-se que  $T_C$  aumenta com a dopagem  $x$ , e para  $x = 0,3$ , por exemplo, a temperatura crítica para uma amostra de  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  é  $T_C \approx 370K$ .

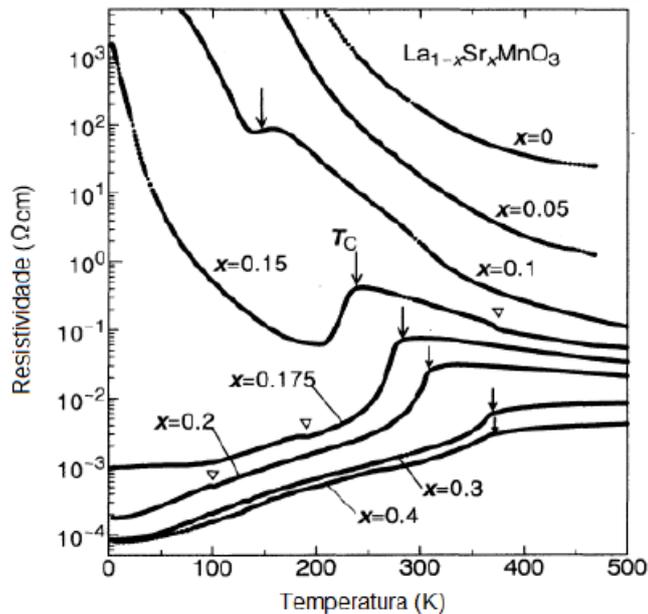


Figura 13: Resistividade dependente da temperatura para  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ . Setas indicam a temperatura crítica  $T_C$

Fonte: [28]

### 2.6.2 Ortoferritas de Lantânio dopadas com Estrôncio $LaSrFeO_3$

Ortoferritas de fórmula geral  $RFeO_3$  ( $R$  = terra Rara) pertencem a uma relevante classe de materiais ferromagnéticos fracos. A estrutura e as propriedades destes materiais são influenciadas pelo tipo e quantidade de íon dopante, assim como pelo método de síntese utilizado. Esses compostos podem apresentar vários acoplamentos magnéticos devido as diferentes distribuições dos elétrons  $4f$  dos íons terras raras e suas interações com os íons  $Fe^{3+}$ .

Neste composto existe uma modificação no sítio A devido a inclusão de elementos que têm íons divalente (que neste caso é o Estrôncio) no sítio trivalente do Lantânio. Esta inclusão faz com que ocorra uma diminuição no volume da célula unitária e uma contração estrutural, mesmo o raio iônico de  $Sr^{2+}$  sendo maior que do  $La^{3+}$  [29].

Em 1999, LYUBUTIN; DMITRIEVA; STEPIN [30], observaram que o composto  $LaFeO_3$  ( $x = 0$ ) tem um estado isolante e um comportamento antiferromagnético com temperatura de Néel de aproximadamente 740K. A sua temperatura de Néel é a mais alta dentre as ortoferritas de terras raras, sendo relacionada à alteração no ângulo da ligação  $Fe - O - Fe$  que passa de  $180^\circ$  para  $155^\circ$  introduzindo a ortorrômbicidade da célula unitária. Este material pode exibir um ferromagnetismo fraco devido a uma pequena inclinação “canting” originada dos momentos magnéticos dos íons  $Fe^{3+}$ .

LI et al. (2002) [31] investigaram a influência do teor de estrôncio nas propriedades estruturais e magnéticas do sistema  $La_{1-x}Sr_xFeO_3$  ( $0 \leq x \leq 0,3$ ). Os difratogramas mostraram a formação de uma única fase com estrutura ortorrômbica para todas as amostras. Os resultados indicaram que o aumento de teor de estrôncio no sistema ocasiona uma contração da rede perovskita devido uma diminuição no comprimento das ligações  $Fe - O$ . Isto acontece em razão de uma maior quantidade de íons  $Fe^{4+}$  presentes na estrutura, que causa uma redução do volume da célula unitária.

A curva de histerese obtida à temperatura ambiente para o composto  $La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$  mostrou comportamento característico de um material ferromagnético fraco. Uma diminuição da magnetização espontânea com o aumento do teor de estrôncio foi observada.

Isto é justificado em função da diminuição do comprimento da ligação  $Fe - O$  e uma menor inclinação do octaedro  $FeO_6$ , ocasionada pela adição do estrôncio na rede cristalina. Assim, uma maior concentração de estrôncio reduz o ferromagnetismo fraco, favorecendo as interações de super troca antiferromagnéticas.

## 2.7 Perovskita do tipo $LaSrMnFeO_3$

O composto  $LaSrMnFeO_3$  (LSMFO) é uma perovskita dupla do tipo  $A_2 B' B'' O_6$  (A é um alcalino-terroso ou terra rara,  $B'$  e  $B''$  são metais em transição). Este composto é formado a partir da junção de duas perovskitas simples:  $LaMnO_3$  (Manganita de Lantânio) e  $LaFeO_3$  (Ortoferrita de Lantânio), formando  $La_2FeMnO_6$ . Em seguida é alterado fazendo o doping de Estrôncio (Sr), substituindo o Lantânio (La).

O composto LSMFO pode ser encontrado na literatura como  $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Fe_xO_3$ . Dependendo da configuração eletrônica e do estado de oxidação do  $Fe$  e do  $Mn$ , o LSMFO pode apresentar comportamento do tipo antiferromagnético (AFM) ou ferromagnético (FM). Além disso, o grau de ordenamento pode adicionar estados de frustração em seus spins, gerando um estado tipo vidro de spin (spins glass).

XAVIER JR *et al.*[32], estudaram as propriedades magnéticas e de transporte da perovskita LSMFO. Eles mostraram que com o aumento da dopagem do  $Fe$ , ocorre um enfraquecimento na fase ferromagnética (FM) e provoca o aparecimento de uma fase de spin glass reentrant (RSG) a baixas temperaturas ( $T < 60K$ ). Isso ocorre por causa de um aumento de interações frustradas devido à competição entre o acoplamento ferromagnético entre os pares  $Mn^{+3}/Mn^{+4}$  e o acoplamento antiferromagnético entre os íons de  $Fe$ .

## Procedimento Experimental e Métodos de Caracterização

Neste capítulo será apresentado os procedimentos experimentais para a preparação da manganita de  $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$  ( $x = 0,7$ ), bem como as técnicas de caracterização estrutural e magnéticas empregadas. As amostras foram produzidas pelo método sol-gel.

### 3.1 Síntese pelo Método Sol - Gel

Sol – gel é um processo químico que implica na transição de um sistema fluido (sol) onde existe uma dispersão coloidal de partículas, em um sistema formado por uma estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou cadeias polímeras (gel polimérico).

A utilização do processo sol – gel na produção de materiais começou ainda no século XIX através de uma publicação de Ebelmen, em 1845, que preparou um metal alcoxido a partir de  $SiCl_4$  e álcool. Com isso ele descobriu que o composto gelificava após a exposição à atmosfera [33]. Isso ocorre devido à reação de hidrólise provocada

pela presença da água no ar, mas devido à existência de fraturas no material e ao longo tempo de secagem o processo sol-gel não teve tanta relevância na comunidade científica [34]. No entanto, o interesse pelo processo se intensificou logo após a Segunda Guerra Mundial sendo utilizada no processo de fabricação de pastilhas nucleares.

Os materiais obtidos por este processo podem ser amorfos ou policristalinos, dependendo de sua composição, do precursor utilizado, das etapas de fabricação e dos tratamentos térmicos que o material é submetido [35]. É uma metodologia eficaz, pois facilita o controle da porosidade, da estrutura cristalina e até o tamanho das partículas. Esses fatores são importantes, pois influenciam nas diversas propriedades óticas, mecânicas, magnéticas e catalíticas do produto final.

A Figura 14 ilustra esquematicamente as modificações que ocorrem durante a passagem sol-gel. De início, o sistema é composto por partículas coloidais, onde estas podem ligar-se e formar pequenas cadeias ramificadas tridimensionais, que são denominadas microgel. A rede sólida cresce e ocupa cerca da metade do volume total, onde a viscosidade tende ao infinito, ou seja, o sistema atinge o ponto de gel [36].

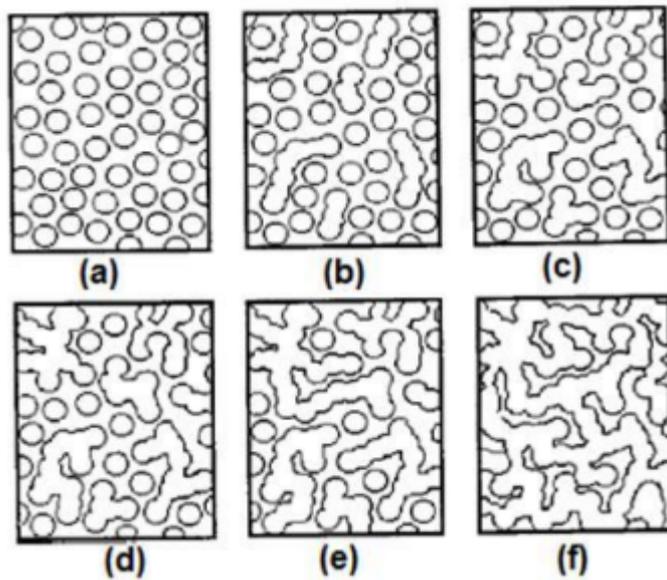


Figura 14: Representação esquemática das etapas durante a transição sol-gel

Fonte: [37]

### 3.1.1 Material Utilizado e Preparação das Amostras

O material utilizado na produção da perovskita tipo  $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{0,3}Fe_{0,7}O_3$  foi:

- Recipiente para adicionar água destilada ou deionizada;
- Água destilada ou deionizada;
- Balança de precisão para medição das massas dos nitratos;
- Nitratos;
- Pipetas;
- Agitador magnético.

Na preparação das amostras foram utilizados os seguintes nitratos:

- Nitrato de Lantânio [ $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ];
- Nitrato de Estrôncio [ $Sr(NO_3)_2$ ];
- Nitrato de Manganês [ $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ];
- Nitrato de Ferro III [ $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ].

Para completar é utilizado o Etilenoglicol [ $HOCH_2CH_2OH$ ] e o Ácido Cítrico [ $H_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$ ].

A primeira etapa do processo sol-gel foi obtida adicionando o ácido cítrico mono-hidratado à 200ml de água deionizada sob agitação, em um agitador magnético (C-MAG HS 7 Ika). A adição do ácido cítrico contribui para tornar o meio mais solúvel e ativar íons metálicos presentes na reação, fazendo também o papel de catalizador. Logo após foram adicionados os nitratos em proporções necessárias para formação de 5g do material. E por último foi adicionado o etileno glicol. A cadeia polimérica do etileno glicol tem o papel de coordenador iônico na reação, pois é ela que atrai os íons metálicos presentes na solução através do oxigênio nas extremidades da cadeia polimérica.

Posteriormente a mistura foi aquecida até 100°C sob agitação por, no máximo, 48 horas, finalizando o processo de sol-gel. E por fim a amostra foi macerada em almofariz e ágata para obter uniformização dos grãos, obtendo assim o produto final.

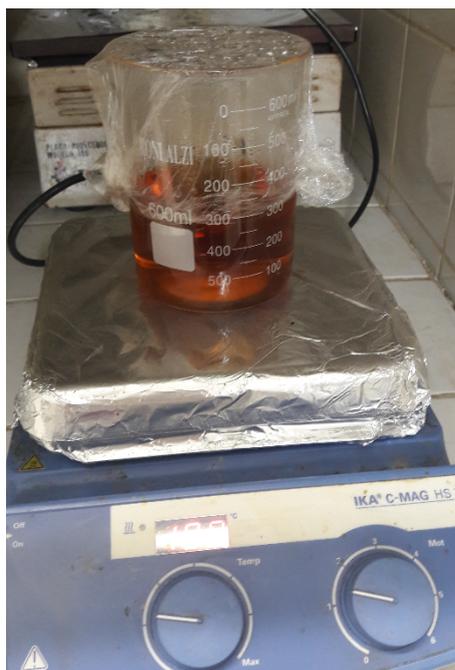


Figura 15: Material sendo produzido pelo método Sol – Gel

Fonte: Autoria Própria

### 3.1.2 Tratamento Térmico

O tratamento térmico é realizado a fim de eliminar toda a matéria orgânica restante na amostra. A calcinação ocorreu em um forno tipo Mufla (Modelo jung – LF2313), Figura 16, a diferentes temperaturas: 900°C, 1000°C, 1100°C e 1200°C por 2h com taxa de aquecimento de 10°/min . Em seguida as amostras foram maceradas e o pó obtido caracterizado.



Figura 16: Forno tipo Mufla

Fonte: Autoria Própria



Figura 17: Produto final

Fonte: Autoria Própria

### 3.2 Difração de raios - X

Os raios-X foram descobertos em 1895, pelo físico alemão Wilhelm Conrad Roentgen. Eles consistem em radiação de alta frequência e não são visíveis ao olho humano. Em laboratório, os raios-X são produzidos basicamente de duas maneiras: ou quando elétrons com alta velocidade percorrem um tubo de raios-X e colidem com um alvo metálico, produzindo os raios-X a partir da desaceleração [13], como pode ser

visto na Figura 18. Outra maneira é através de aceleradores síncrotron, grandes equipamentos onde os elétrons são acelerados até velocidades próximas a da luz por campos magnéticos; ao serem desacelerados produzem raios-X em vários comprimentos de onda.

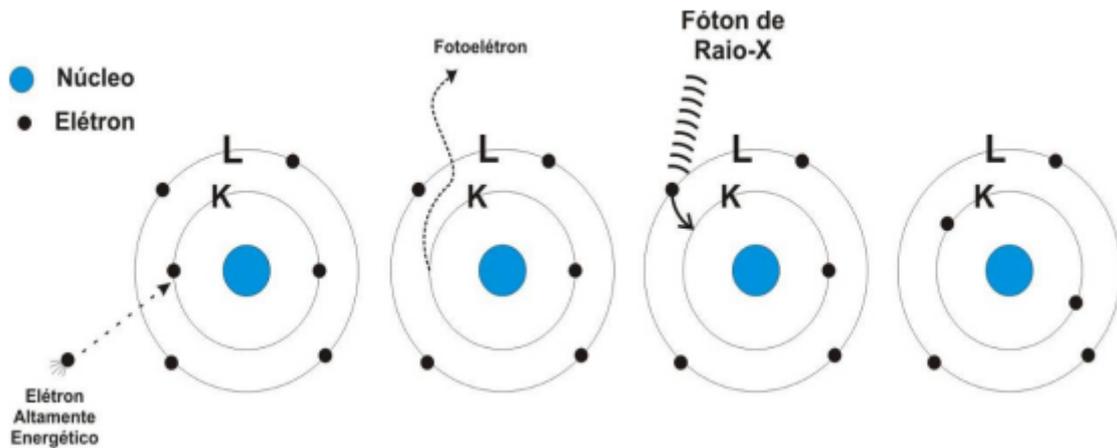


Figura 18: Produção de raios- X a nível atômico

Fonte: [38]

Os cristais apresentam um ordenamento de longo alcance, arranjo regular, de átomos como mostra a Figura 19. Essa disposição espacial pode funcionar como uma grade de difração quando atingidos por radiação de comprimento de onda da ordem de grandeza das distâncias interatômicas. Aqui vale destacar que o fenômeno de difração por cristais não está restrito aos raios-X, também pode-se obter difração por meio de feixe de elétrons ou nêutrons.

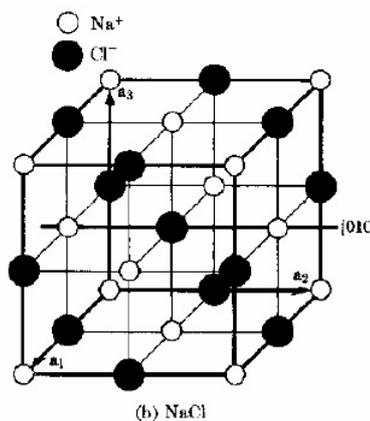


Figura 19: Estrutura cristalina do NaCl mostrando arranjo regular dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ . À direita cristais de NaCl, cuja morfologia externa está relacionada ao arranjo da estrutura cristalina

Fonte: [39]

Em 1913, quando estudavam a difração em cristais por radiação X, W. H. Bragg e W. L. Bragg notaram que os padrões de difração eram mais nítidos nos sólidos cristalinos quando comparados com líquidos ou sólidos não cristalinos. Eles observaram que, iluminando um cristal com raios-X de comprimento de onda bem determinado, a radiação é reemitida em direções bem determinadas, ao passo que repetindo esta experiência com substâncias não cristalinas, a radiação é difundida em todas as direções [40].

Para explicar este fato, Bragg propôs que esta remissão da radiação se faz por reflexão geométrica nos planos cristalinos. Com isso as reflexões em planos paralelos devem interferir construtivamente para que se possa observar um padrão bem definido após a incidência da radiação no cristal [40]. A Figura 20 representa o trajeto óptico de dois feixes de raios-X paralelos que sofrem uma reflexão em dois planos consecutivos de uma dada família de planos cristalinos que fazem com a direção dos feixes um ângulo  $\theta$ .

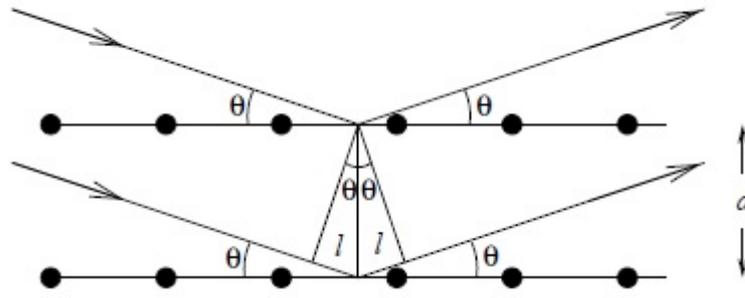


Figura 20: Reflexão de Bragg

Fonte: [40]

A diferença entre os caminhos percorridos pelos dois raios é  $2l$ , ou seja,  $2d\text{sen}\theta$ , onde  $d$  é a distância interplanar. Para que haja interferência construtiva, esta diferença deve conter um número inteiro,  $n$ , de comprimentos de onda,  $\lambda$ , da radiação envolvida no processo. Assim, a Lei de Bragg pode ser escrita como a Equação (2).

$$2d\text{sen}\theta = n\lambda, \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (3.1)$$

A difração obtida permite obter um difratograma que será comparado com padrões estabelecidos em um banco de dados, esta comparação irá identificar o material presente na amostra. Com isso, poderá ser identificado as fases presentes na amostra obtida.

### 3.2.1 Difratometria de Raios-X

O primeiro método de caracterização utilizado neste trabalho foi a técnica de Difração de Raios-X (DRX). Utilizando um difratômetro de raios-x Miniflex II, Rigaku, dotado de anôdo de Cu (Figura 21), a análise do material foi feita em pó-cristalino sobre um porta amostra de vidro neutro. As condições instrumentais consideradas para a

caracterização são especificadas na Tabela 3.

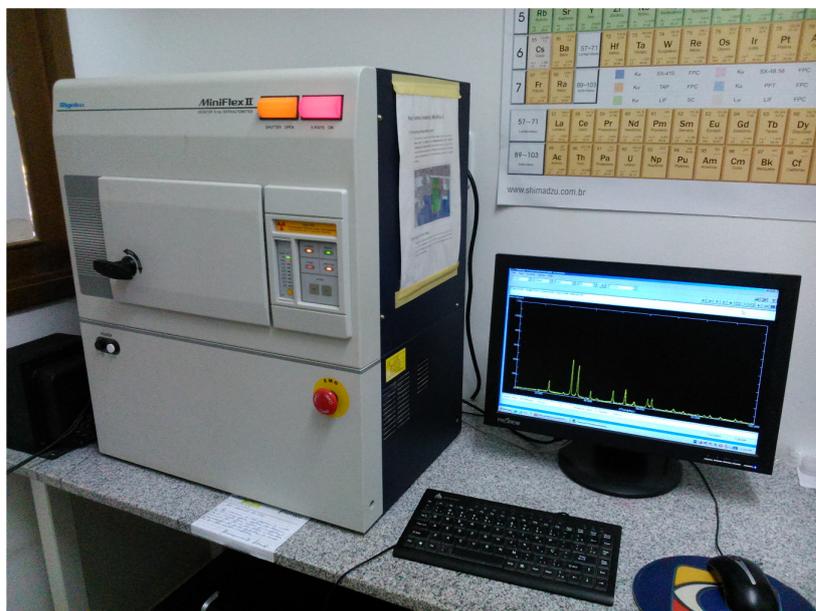


Figura 21: Difratorômetro de Raios – X do LAMOp – UERN

Fonte: Autoria Própria

Tabela 3: Condições instrumentais do difratômetro

Características	
Radiação	$CuK\alpha$
Tensão no Tubo	30kV
Corrente no Tubo	15mA
Ângulo Inicial ( $2\theta$ )	10°
Ângulo Final ( $2\theta$ )	90°
Tempo de Contagem	0,5s
Passo de Varredura	0,02°

Para análise dos dados experimentais foi utilizado o software X'Perk High Score Plus. Fez-se a indexação dos picos de difração através de comparações com padrões cristalográficos disponíveis no banco de dados Crystallography Open Database – COD.

### 3.2.2 O Método de Refinamento Rietveld

O método de Rietveld tem como principal característica o ajuste de um difratograma a um padrão difratométrico existente, permitindo extrair informações da estrutura cristalina e informações analíticas dos materiais. O padrão difratométrico de um material é o conjunto de picos individuais caracterizados pela altura, posição, largura, forma e área que são dependentes do tipo de átomo e de sua posição no agrupamento atômico repetitivo que forma um cristal [40].

O modelo estrutural adaptado por Rietveld inclui vários tipos de parâmetros, entre os quais: parâmetros de estrutura cristalina, parâmetros do perfil das reflexões, parâmetros globais e parâmetros de intensidade [41]. Esses parâmetros permitem calcular um padrão difratométrico adequado à fase que se pretende estudar, sendo este comparado com o difratograma observado. A diferença entre eles é então minimizada fazendo a variação dos parâmetros no modelo estabelecido.

Portanto, o método de Rietveld é um ajuste do padrão de difração teórico, calculado a partir de informações cristalográficas, com seu padrão de difração medido experimentalmente [42]. Este ajuste é feito por meio de minimização da soma dos quadrados das diferenças entre as intensidades de difração calculadas e observadas. Esta minimização é dada pela fórmula:

$$R = \sum W_i(Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2 \quad (3.2)$$

onde  $Y_i^{obs}$  é a intensidade observada em cada ponto  $i$ ,  $Y_i^{calc}$  é a intensidade calculada no ponto  $i$  e  $W_i$  é o coeficiente de contagem.

Hugo M. Rietveld criou o primeiro programa computacional de tratamento de dados em 1969. Existem vários programas que utilizam o método de Rietveld, neste trabalho foi utilizado o programa MAUD (Material Analysis Using Diffraction) para o refinamento das amostras.

### 3.3 Espectroscopia Mössbauer

A técnica de Espectroscopia Mössbauer (EM) permite obter informações sobre as propriedades do átomo em estudo, relacionadas à estrutura química (distribuição dos íons na estrutura cristalina, estado de oxidação, entre outras) e propriedades magnéticas (campo magnético interno, anisotropia magnética, entre outras).

A base do Efeito Mössbauer consiste na emissão de radiação  $\gamma$  após o decaimento do núcleo. Se o fóton emitido atinge outro núcleo idêntico ao núcleo emissor, ele poderá ser absorvido produzindo uma excitação para um estado de energia igual àquela do núcleo emissor antes do decaimento.

Considerando que o núcleo emissor esteja em repouso e livre, devido a conservação do momento linear, ao emitir um raio  $\gamma$  ele sofre um recuo. O mesmo acontece com o núcleo absorvedor ao absorver um raio  $\gamma$ . Por isso a energia de decaimento do núcleo emissor deve ser maior que a energia do primeiro estado excitado do absorvedor por uma quantidade  $2E_R$  para compensar o recuo do emissor e o recuo do absorvedor.

A quantidade de energia de um fóton emitido ou absorvido depende da posição dos níveis de energia nuclear. Esses níveis são alterados pelas interações do núcleo com elétrons e íons que o cercam. A Espectroscopia Mössbauer é usada para medir essas alterações de posições de níveis de energias e a partir disso deduzir informações

sobre vizinhanças dos núcleos dos átomos na rede [43].

As alterações dos níveis de energia do núcleo atômico provocados pela vizinhança decorrem das interações do núcleo com campos elétricos e magnéticos que provocam modificações nos espectros Mössbauer. Estas interações, chamadas de interações hiperfinas, são:

- Interação do Monopolo Elétrico ou Deslocamento Isométrico ( $\delta$ );
- Interação de Quadrupolo Elétrico ou Deslocamento Quadrupolar ( $\Delta Q$ );
- Interação de Dipolo Magnético ou Deslocamento Magnético ( $H_{hf}$ ).

O Deslocamento Isométrico ( $\delta$ ) é causada pela interação coulombiana de carga elétrica nuclear com os elétrons que têm uma probabilidade finita de se localizar na região do núcleo. Esta interação dá origem a um deslocamento no espectro Mössbauer mostrado na Figura 22(b).

Deslocamento Quadrupolar ( $\Delta Q$ ) está relacionada à quebra de degenerescência dos níveis nucleares com spin maior que  $1/2$ . Quando o núcleo tem simetria esférica (spin 0 ou  $1/2$ ) o momento quadrupolar é igual a zero [44]. Quando é maior que  $1/2$  existe uma distribuição não uniforme de carga no núcleo, gerando um momento de quadrupolo diferente de zero. A interação quadrupolar elétrica provoca um desdobramento dos níveis de energia nuclear gerando um espectro de duas linhas como mostra a Figura 22(c).

Deslocamento Magnético ( $H_{hf}$ ) é o resultado da interação entre o momento magnético do núcleo e o campo magnético presente nele. Esta interação levanta totalmente a degenerescência do estado nuclear com número quântico de momento angular  $I > 0$  e desdobra em  $2I + 1$  subestados (desdobramento Zeeman nuclear) [45]. A regra de seleção para os subestados permitidos é  $m = 0, \pm 1$ . Neste caso leva a seis possíveis transições aparecendo seis linhas no espectro Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$ , ilustrado na Figura 22(d).

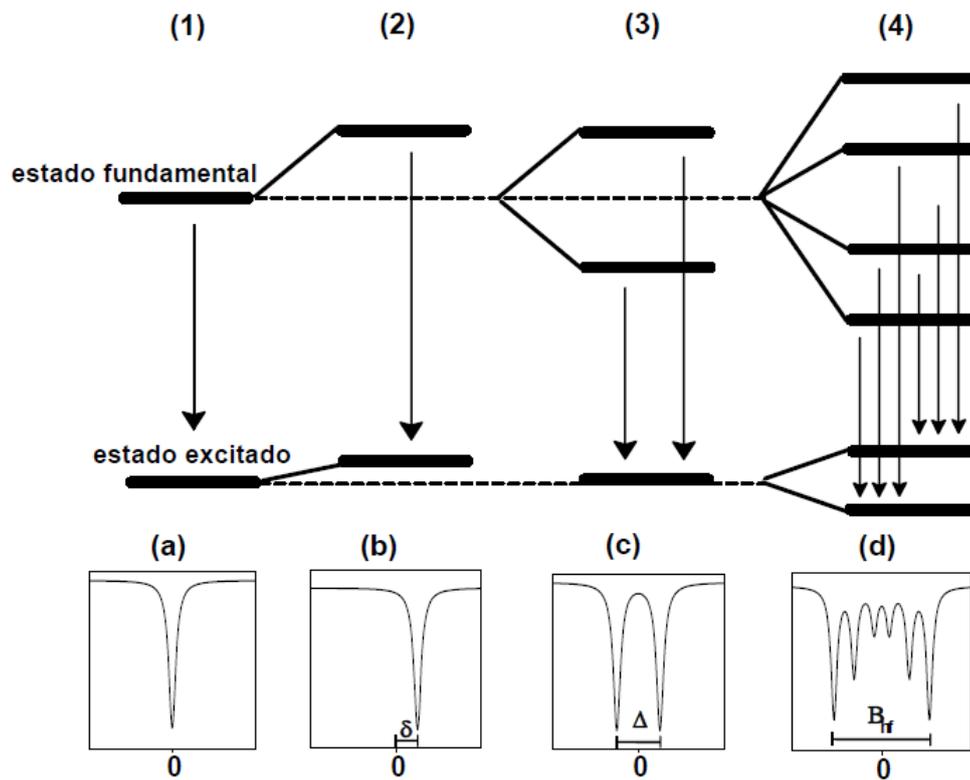


Figura 22: Esquema das interações hiperfinas em espectroscopia Mössbauer. (a) Núcleo livre. (b) Deslocamento isométrico. (c) Desdobramento quadrupolar. (d) Campo magnético hiperfino

Fonte: [46]

O esquema de funcionamento do espectrômetro Mössbauer é bastante simples. Consideremos que a amostra seja um material sólido e que os átomos que compõem a rede do cristal estejam em vibração (fônons), uma fonte radioativa é fixada na ponta de um eixo ligado a um transdutor que executa um movimento oscilatório longitudinal (Figura 23).

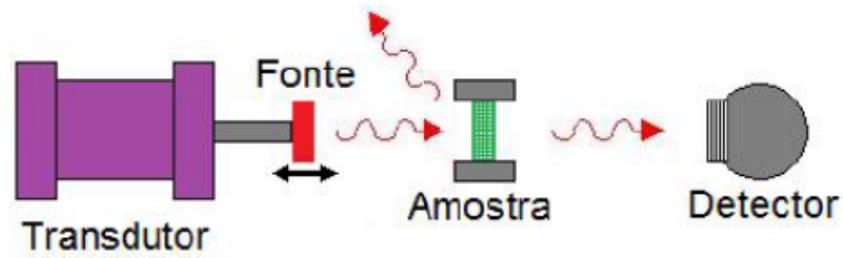


Figura 23: Esquema de um arranjo experimental típico

Fonte: [47]

O fóton  $\gamma$  que é emitido pela fonte sofre uma modulação de energia por efeito doppler. Quando esse fóton atinge a amostra contendo o elemento com núcleo idêntico ao emissor, ela pode ser absorvida ou não, dependendo das condições da ressonância. Quando o fóton não é absorvido, o fóton atravessa a amostra e atinge o detector. Quando ela é absorvida, o fóton é reemitido não necessariamente na direção do detector. Assim quando há ressonância, a taxa de contagem de fótons lida pelo detector é sensivelmente menor do que o observado quando a amostra não absorve os fótons.

Para a fonte emissora pode-se usar uma amostra contendo núcleos com grande probabilidade de decair, mesmo que seja por algum outro processo diferente do decaimento  $\gamma$ , em que o estado excitado emitirá um fóton  $\gamma$  ao decair de estado. Como exemplo, vemos na Figura 24 um diagrama de decaimento nuclear que resulta em  $^{57}\text{Fe}$ .

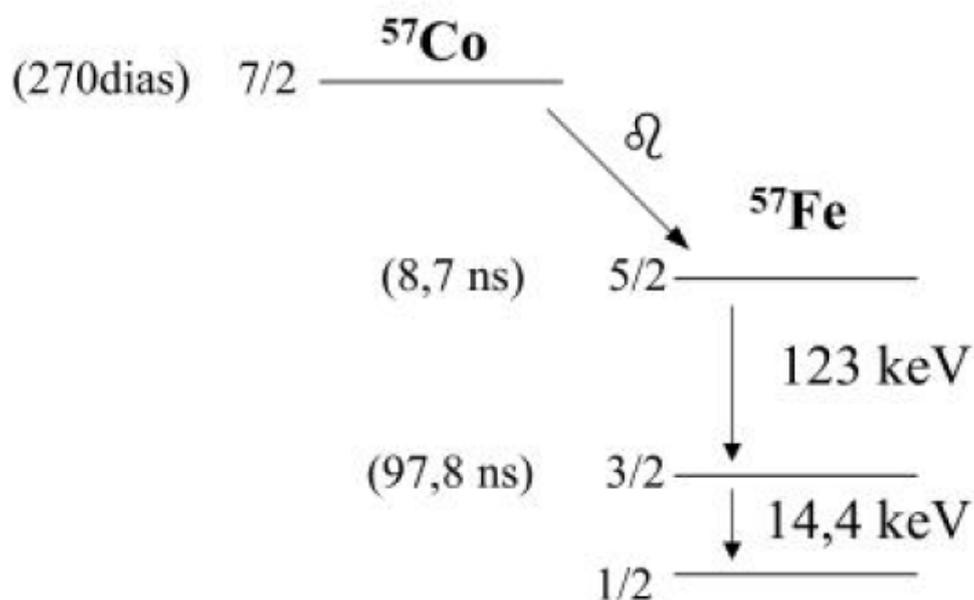


Figura 24: Esquema do decaimento do  $^{57}\text{Co}$  em  $^{57}\text{Fe}$  indicando a meia vida e a diferença de energia para cada estado

Fonte: [47]

A amostra absorvedora deve ter, além do núcleo em questão no estado fundamental, pequena espessura para que a quantidade de radiação transmitida seja significativa. Essa espessura deve ser escolhida considerando-se a seção de choque ( $\sigma$ ), a fração de emissões livres de recuo e a concentração do núcleo emissor e absorvedor na amostra. Se tomarmos o espectro Mössbauer de Fe e com fonte emissora  $^{57}\text{Fe}$  e, podemos ter espectros com única linha de ressonância (singleto), duas linhas (dubleto), seis linhas (sexteto magnético, com ou sem uma pequena interação quadripolar), ou, muito mais raramente, oito linhas (caso de interações magnética e quadripolar de intensidades comparáveis).

### 3.4 Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV)

Um magnetômetro tem por finalidade medir a magnetização de um material pela aplicação de um campo magnético externo. O ciclo de histerese fornecido pelo equipamento é de fundamental importância para a caracterização magnética de materiais, pois através dele é possível obter informações sobre parâmetros como: o campo coercivo, a remanência e a magnetização de saturação das amostras.

O Magnetômetro de Amostra Vibrante, (em inglês, Vibrating Sample Magnetometer VSM), criado por S. Foner em 1955 [48], é provavelmente o magnetômetro mais usado nos laboratórios de pesquisa e caracteriza-se pela sua boa performance, baixo custo e simplicidade de funcionamento.

Para realização da medida se faz necessário a presença de um conjunto de dispositivos apropriados e bem ajustados, para garantir o mínimo de influência externa, já que o aparato é muito sensível. Os principais componentes para o bom funcionamento do Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV) são:

- Fonte de corrente;
- Eletroímã;
- Bobinas captadoras;
- Sistema para vibração da amostra;
- Sensor de campo magnético;
- Amplificador Lock-in;
- Sistema de refrigeração;
- Computador.

Na Figura 25 mostramos um esquema geral de um VSM. A amostra é fixada na extremidade de uma haste rígida e o campo pode ser aplicado tanto na direção transversal como na longitudinal à direção de vibração. A outra extremidade fica fixa a um alto-falante que fornece uma frequência de oscilação para o sistema haste-amostra. Uma fonte envia uma corrente elétrica para as bobinas do eletroímã que prontamente gera um campo magnético na região que se encontra a amostra.

A magnetização ocorre quando o campo magnético atua perpendicular ou paralelamente a sua direção de oscilação. A amostra magnetizada gera uma tensão alternada de mesma frequência nas bobinas de detecção que se encontram arranjas de tal forma a maximizar o sinal induzido. Esse sinal é captado pelas bobinas captadoras e enviado a um amplificador lock-in que possibilita uma amplificação do sinal e melhoria na sensibilidade, a partir da seleção de fases e frequências apropriadas.

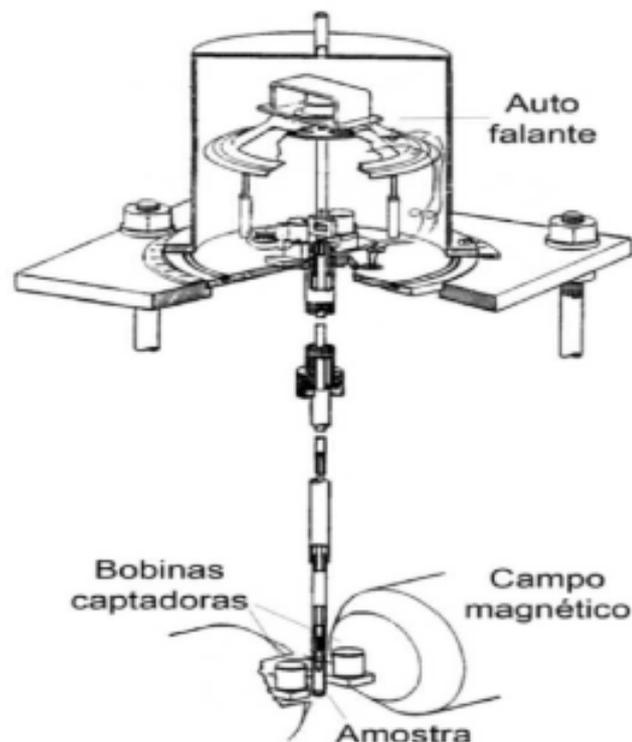


Figura 25: Magnetômetro de Amostra Vibrante

Fonte: [49]

O princípio de funcionamento do MAV é baseado na Lei de Faraday, na qual a tensão induzida ( $\varepsilon$ ) nas bobinas pode ser dada pela expressão:

$$\varepsilon(t) = \frac{-d\Phi}{dt} \quad (3.3)$$

onde  $\frac{d\Phi}{dt}$  é a variação do fluxo magnético nas bobinas em função do tempo.

O magnetômetro utilizado para realizar as medidas foi o construído na UFRN no Laboratório de Materiais Magnéticos. Ele tem autonomia de medir  $M \times T$  em um intervalo de temperatura de 77 a 650K em campos de 10KOe e fazer medidas de histereses em campos de -10 a 10KOe.

A amostra em pó é pesada e colocada em um porta amostra cilíndrico não magnético preso a uma haste de fibra de carbono, que não interfere no sinal magnético da amostra, e colocado em uma posição pré-determinada entre os eletroímãs. Logo após é aplicado um sinal senoidal por um gerador de funções no alto falante com frequência oscilatória bem definida, fazendo com que o sistema oscile.

Com o campo aplicado na direção perpendicular ou paralelamente à direção de vibração, a amostra é então magnetizada e através desse sistema de vibração ela oscila com determinada frequência fazendo com que seja induzida uma voltagem alternada de mesma frequência através de um arranjo de bobinas convenientemente interligadas e posicionadas a fim de maximizar o sinal induzido. Esse sinal é captado pelas bobinas captadoras e enviado a um amplificador "lock-in" que possibilita uma amplificação do sinal e melhoria na sensibilidade, a partir da seleção de fases e frequências apropriadas. O sinal amplificado é enviado para o computador, e em seguida os dados obtidos são processados por um software e lançados na tela do computador.

## Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos sobre a estrutura cristalina e as propriedades magnéticas da manganita tipo  $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{0,3}Fe_{0,7}O_3$  calcinada nas temperaturas de 900, 1000, 1100 e 1200°C.

### 4.1 Caracterização por Difração de Raios – X

Os difratogramas obtidos foram tratados através do refinamento de Rietveld com o auxílio do programa MAUD. As Figuras 26 a 29 apresentam os difratogramas das amostras calcinadas nas temperaturas de 900, 1000, 1100 e 1200°C que serão denominadas respectivamente por LSMFO-900, LSMFO-1000, LSMFO-1100 e LSMFO-1200. Nos gráficos a curva cor preta corresponde ao padrão de difração obtido experimentalmente para as amostras após o refinamento, enquanto a curva em vermelho se refere ao padrão do banco de dados para este material.

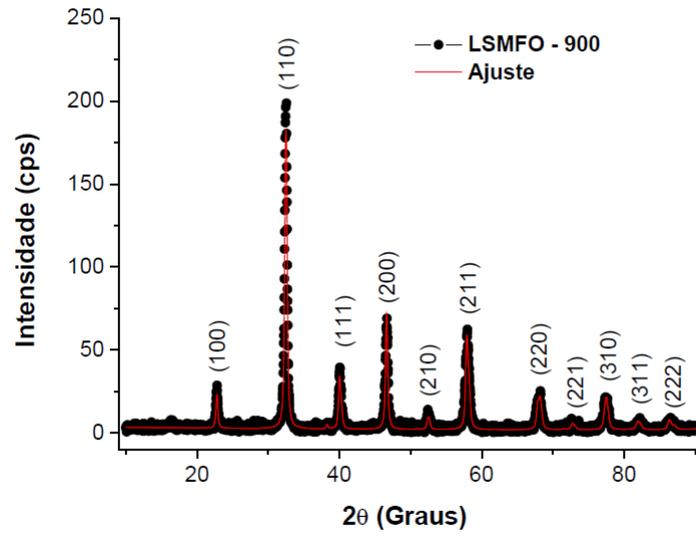


Figura 26: Difratoograma da Amostra LSMFO – 900

Fonte: Autoria Própria

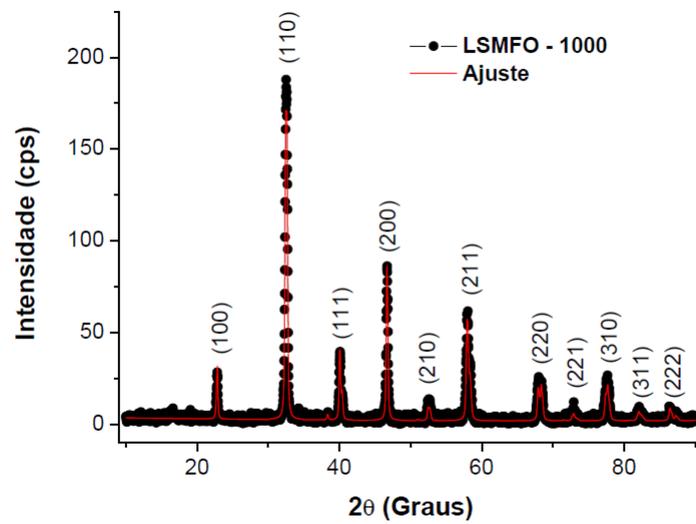


Figura 27: Difratoograma da Amostra LSMFO – 1000

Fonte: Autoria Própria

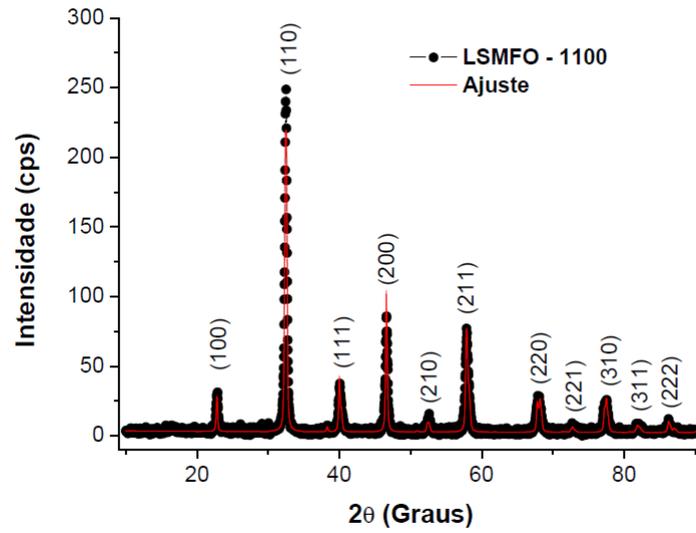


Figura 28: Difratoograma da Amostra LSMFO – 1100

Fonte: Autoria Própria

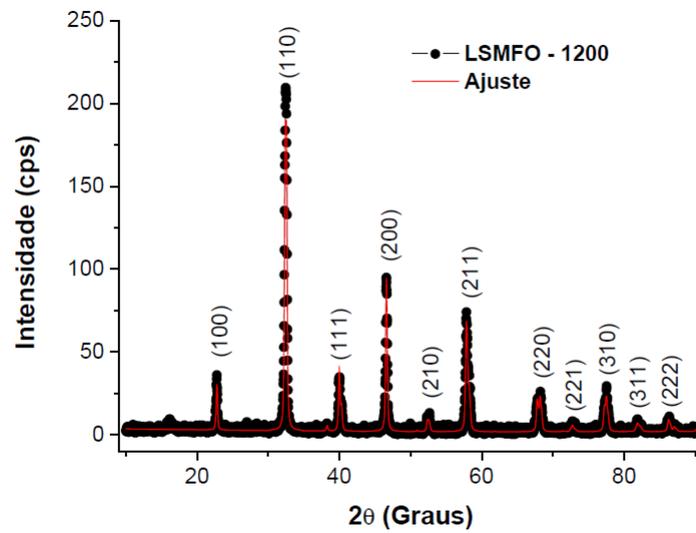


Figura 29: Difratoograma da Amostra LSMFO – 1200

Fonte: Autoria Própria

Os difratogramas revelaram a cristalização da fase perovskita  $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{0,3}Fe_{0,7}O_3$  e picos de difração muito bem definidos e estreitos. Os planos cristalinos indexados foram: (100), (110), (111), (200), (210), (211), (220), (221), (310), (311) e (222). Os parâmetros estruturais foram obtidos através do programa de indexação e refinamento de DRX, MAUD e com a ajuda do banco de dados do portal de pesquisa [www.crystallography.net](http://www.crystallography.net).

A Tabela 4 mostra os parâmetros obtidos por difração de raios-X nas amostras produzidas pelo método sol-gel, tratadas termicamente a 900, 1000, 1100 e 1200°C.

Tabela 4: Parâmetros de rede, simetria, grupo espacial e o tamanho médio do cristalito das amostras utilizando o MAUD

<b>Amostra</b>	<b>LSMFO-900</b>	<b>LSMFO-1000</b>	<b>LSMFO-1100</b>	<b>LSMFO-1200</b>
<b>Simetria</b>	Romboédrica	Romboédrica	Romboédrica	Romboédrica
<b>Grupo Espacial</b>	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$
<b>Parâmetro <math>a</math> (Å)</b>	5,517488	5,516062	5,524612	5,52062
<b>Parâmetro <math>c</math> (Å)</b>	13,431667	13,392475	13,4463862	13,404454
<b>D(nm)</b>	56,82	122,9	62,67	115,4

Fonte: Autoria Própria

Os resultados obtidos mostram que os valores dos parâmetros  $a$  e  $c$  possuem valor bem próximos em cada amostra, apresentando simetria romboédrica e grupo espacial  $R\bar{3}c$ . Os valores do tamanho médio do cristalito estão entre 55 e 130 nm, sendo que a amostra LSMFO-1000 teve um valor muito maior do que tem escrito na literatura.

## 4.2 Caracterização Magnética (VSM)

Nas Figuras 30 e 32 observam-se as curvas de magnetização das amostras LSMFO – 900, LSMFO – 1000, LSMFO – 1100 e LSMFO – 1200 em função do campo aplicado ( $M \times H$ ) obtidas em temperatura ambiente ( $T_{amb} \approx 300K$ ).

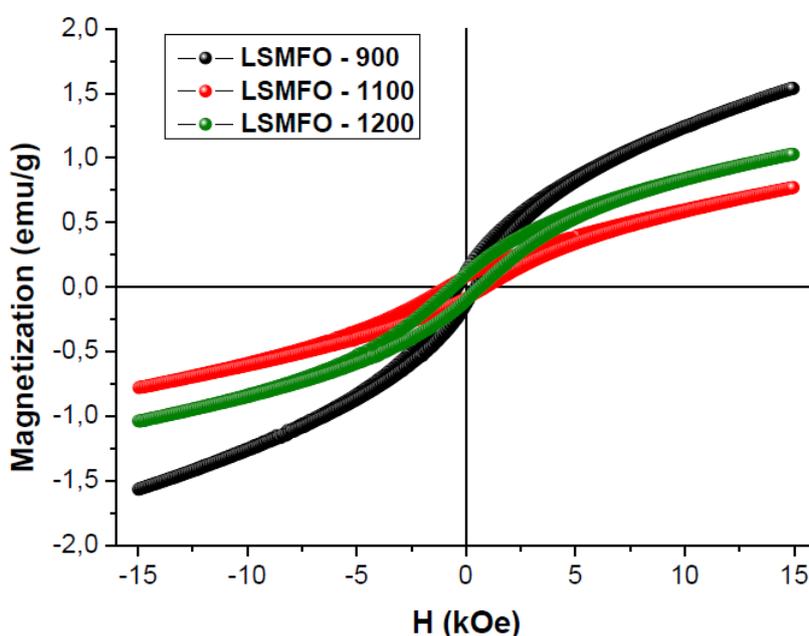


Figura 30: Curvas de magnetização à temperatura ambiente para as amostras LSMFO-900, LSMFO-1100 e LSMFO-1200

Fonte: Autoria Própria

A Figura 31 é uma ampliação da curva de histerese em torno de  $H = 0$ , onde é possível observar o comportamento magnético. Os valores de campo coercivo ( $H_c$ ) e magnetização remanente ( $M_r$ ) se encontram na Tabela 5. Além disso as amostras não apresentam magnetização de saturação.

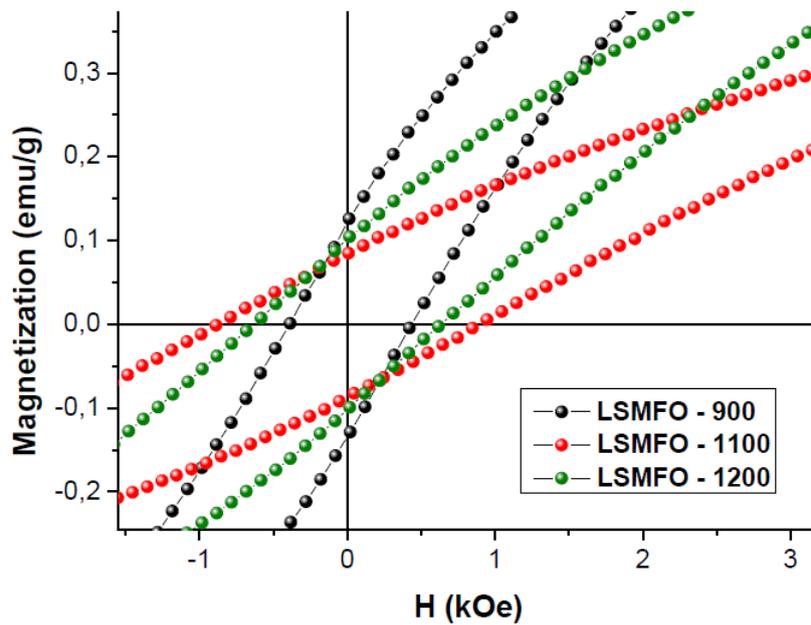


Figura 31: Curvas de magnetizações, em torno de  $H=0$  em função do campo magnético para os compostos LSMFO-900, LSMFO-1100 e LSMFO-1200 medido em 300K, onde é possível ver o campo coercivo e magnetização remanente de cada composto

Fonte: Autoria Própria

Tabela 5: Parâmetros de rede, simetria, grupo espacial e o tamanho médio do cristalito das amostras utilizando o MAUD

<b>Composto</b>	$M_r(emu/g)$	$H_c(kOe)$
LSMFO-900	0,126	0,409
LSMFO-1100	0,083	0,947
LSMFO-1200	0,103	0,606

Fonte: Autoria Própria

As curvas de magnetização mostram um comportamento ferromagnetismo fraco para campos baixos, esse comportamento ocorre devido a presença de íons  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$ , nessas amostras.

Porém, para campos altos, observa-se um aumento dos valores de magnetização, esse comportamento é típico de materiais antiferromagnéticos. Este comportamento, antiferromagnético, pode surgir devido a formação de clusters (aglomerados) antiferromagnéticos (sendo que a formação desses clusters é devido ao  $Fe^{3+}$ ). A competição entre os íons  $Fe/Mn$  causa distorção da rede levando ao efeito antiferromagnético.

E na Figura 32 está representada a curva de magnetização da amostra LSMFO – 1000 onde mostra uma anomalia em relação as demais. A curva mostra um alto valor na magnetização  $M(H_{mx}) = 4,59 emu/g$ , e valores do campo coercivo e magnetização remanente de  $1,225 kOe$  e  $1,943 emu/g$ , respectivamente.

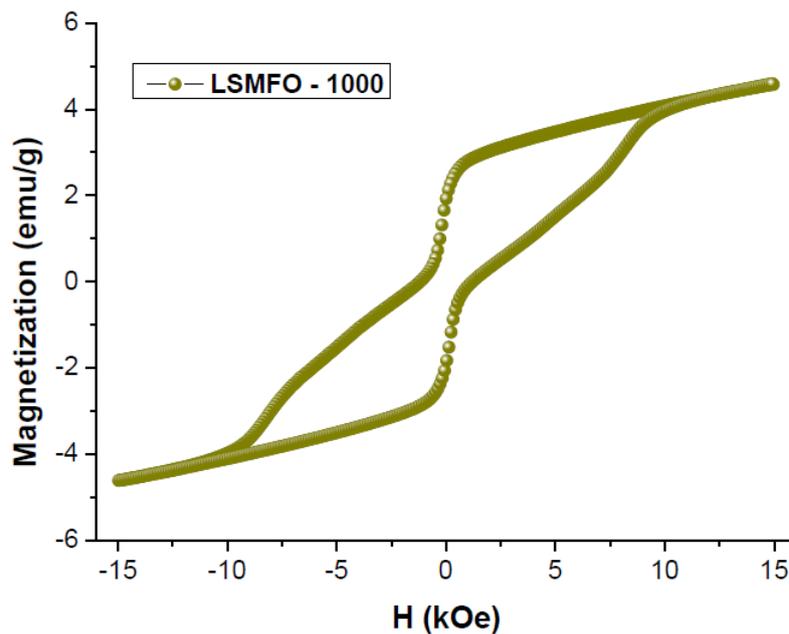


Figura 32: Curva de magnetização em função do campo magnético para a amostra LSMFO-1000 medido em 300K

Fonte: Autoria Própria

A curva de histerese para a amostra LSMFO – 1000 exibe um dobramento característico de uma mistura de duas fases: uma dura (hexaferrita de estrôncio) e outra mole (perovskita). Desse modo, é observado uma forte contribuição ferromagnética acompanhada por um aumento na magnetização e no campo coercivo.

### 4.3 Medidas de Espectroscopia Mössbauer (EM)

Os espectros mössbauer da amostra LSMFO – 900 foram obtidos em 12K e 300K. O espectro feito em 12K, Figura 33, mostra um bom ajuste com dois sextetos, referente ao  $Fe^{3+}$ , de acordo com os valores do shift isométrico.

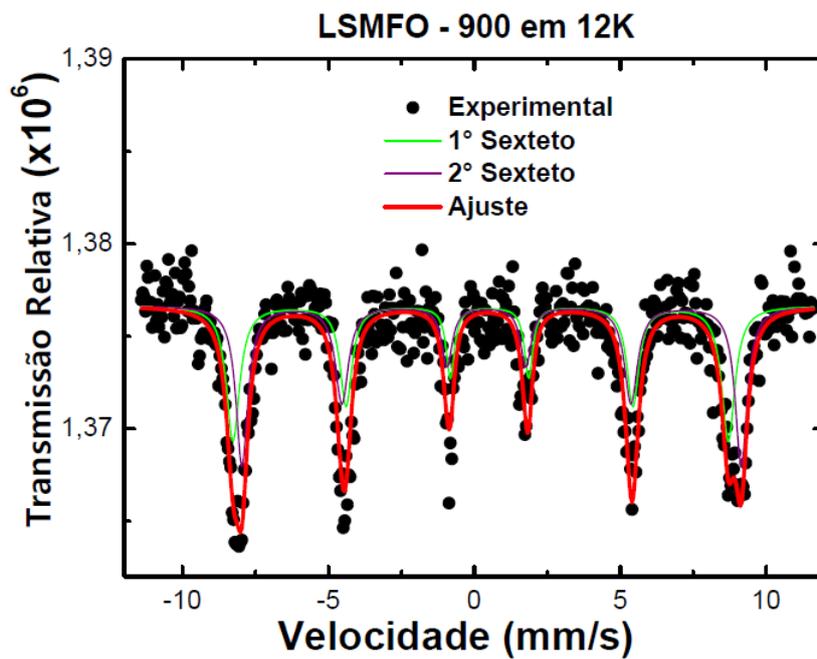


Figura 33: Espectro Mössbauer para a amostra LSMFO – 900 em 12K

Fonte: Autoria Própria

A Tabela 6 apresenta os parâmetros hiperfinos adquiridos a partir do ajuste dos espectros da amostra LSMFO – 900 em 12K, onde  $\Delta Q$  indica o valor do deslocamento quadrupolar,  $\delta$  o deslocamento isométrico,  $H_{hf}$  é o campo magnético hiperfino,  $\Gamma$  é a largura de linha, além da área relativa para cada um dos sítios na amostra.

Tabela 6: Parâmetros Mössbauer da amostra LSMFO – 900 em 12K

<b>Tipo de Sítio</b>	$\delta$ (mm/s)	$\Delta Q$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	<b>Área Rátio (%)</b>	$H_{hf}(T)$
1° Sexteto	0,3670	-0,3042	1,8360	48,28	52,7568
2° Sexteto	0,5023	0,1767	1,9668	51,72	53,1686

Fonte: Autoria Própria

O espectro feito em 300K, Figura 34, mostra o ajuste feito com um dubleto e quatro sextetos. Desses quatro, dois sextetos possuem valência entre  $Fe^{3+}$  e  $Fe^{4+}$  (com shift isométrico de 0,25 e 0,26 mm/s aproximadamente) e dois sextetos referente ao  $Fe^{3+}$ . A partir da Tabela 7 onde apresenta os valores dos parâmetros hiperfinos, podemos observar uma componente paramagnética significativa (27,02% da amostra), que está associada ao  $Fe^{3+}$ .

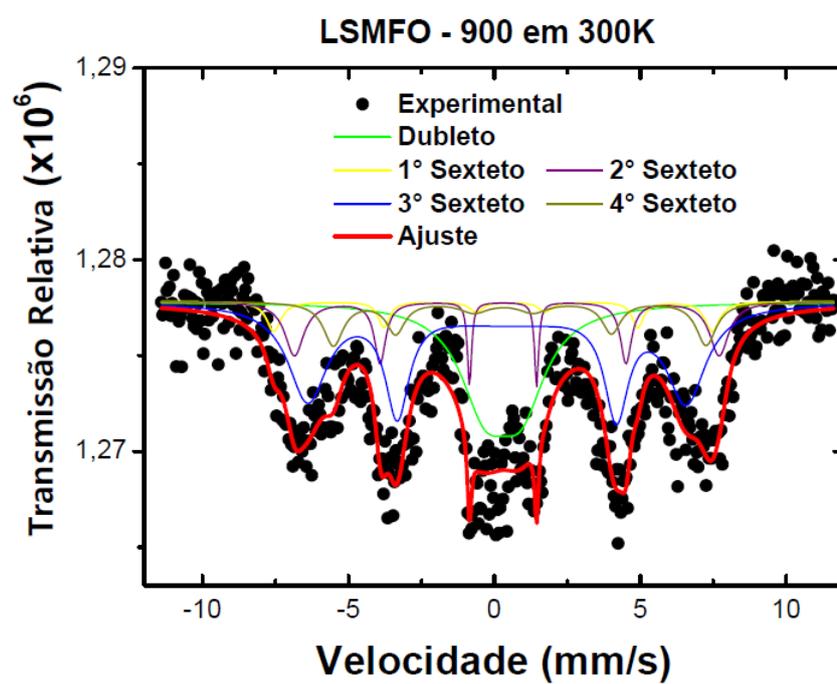


Figura 34: Espectro Mössbauer para a amostra LSMFO – 900 em 300K

Fonte: Autoria Própria

Tabela 7: Parâmetros Mössbauer da amostra LSMFO – 900 em 300K

<b>Tipo de Sítio</b>	$\delta$ (mm/s)	$\Delta Q$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	<b>Área Rátio (%)</b>	$H_{hf}(T)$
Dubleto	0,2966	1,2314	2,4058	27,02	–
1° Sexteto	0,2605	–0,6099	0,4591	5,16	46,7104
2° Sexteto	0,3620	0,1285	1,0909	12,25	45,2317
3° Sexteto	0,2586	–0,3370	4,0234	45,19	40,3074
4° Sexteto	0,5930	0,5557	0,9231	10,37	39,6991

Fonte: Autoria Própria

Com a diminuição da temperatura, de 300K a 12K, notamos um aumento na intensidade das linhas magnéticas (sexteto), isso indica que ao diminuir a temperatura começamos a ter um ordenamento magnético do  $Fe^{3+}$ .

## Conclusões e Perspectivas Futuras

Neste trabalho estudamos as propriedades estruturais e magnéticas das nanopartículas de  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x=0,7$ ), sintetizadas pelo método Sol-Gel e calcinadas nas temperaturas de 900,1000,1100 e 1200°C.

Os refinamentos Rietveld dos difratogramas de raios-X mostraram que o material tem uma única fase cristalina, com tamanho de cristalino em escala nanométrica, simetria Romboédrica e grupo espacial  $R\bar{3}c$ .

As medidas de magnetização mostraram que as amostras LSMFO-900, LSMFO-1100 e LSMFO-1200 apresentam um comportamento antiferromagnético, com valores baixos para o campo coercivo e remanente. Já a amostra LSMFO-1000 apresenta um aumento na coercividade, na magnetização e no tamanho do cristalito, tal comportamento pode estar associado à presença de uma pequena quantidade de Hexaferrita de Estrôncio. Os espectros Mössbauer, obtidos para a amostra LSMFO-900, mostraram que a amostra apresenta um comportamento antiferromagnético devido ao número de sítios  $\text{Fe}^{3+}$ .

Propomos como perspectivas futuras:

- Fazer medidas Mössbauer para as amostras LSMFO-1000, LSMFO-1100 e LSMFO-1200.
- Realizar medidas de magnetização em diferentes temperaturas.

- Fazer medidas de ZFC e FC.
- Sintetizar e estudar novas amostras com diferentes concentrações de Fe.

# Referências Bibliográficas

- [1] CARAVANTES, J. A. **Granada Natural Crystal, perovskita**, 2007. Disponível em: [http://www.gradanatural.com/ficha\\_minerales.php?cod=251](http://www.gradanatural.com/ficha_minerales.php?cod=251) .
- [2] NARAYANAN, N. **Physical properties of double perovskites  $La_{2-x}Sr_xCoIrO_6$  ( $0 < x < 2$ )**. PhD Thesis. Vom Fachbereich Material-und Geowissenschaften der Technischen Universität Darmstadt, Darmstadt, 2010.
- [3] RODRIGUES, E. L. O. **Caracterização Estrutural dos Compostos  $Ca_2MnReO_6$  e  $Ca_{1,8}Ce_{1,2}MnReO_6$  Através da Técnica de Absorção de Raio-X**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2014.
- [4] ISHIHARA, T. **Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells**. Springer p. 1-16, 2009.
- [5] GOLDSCHMIDT, V. M. **Die Gesetze der Krystallochemie, Naturwissenschaften**, v. 14, 1926.
- [6] GOMES, A. M. C. **Defeitos pontuais em manganitas com estrutura perovskita dupla**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, São Luis, 2015.
- [7] M.T., H. **Solid State Physics**. New York: Academic Press, 1964.
- [8] **Orbitales d**. Disponível em: [http://www.gluon.com.br/organometalicos/Orbitales\\_d.jpg](http://www.gluon.com.br/organometalicos/Orbitales_d.jpg).

- [9] FREITAS, C. R. D. **Influência do Sr nas propriedades física das manganitas tipo  $La_{0,7}Ba_{0,3-x}Sr_xMnO_3$  ( $0 \leq x \leq 0,3$ ).** Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Mossoró, 2014.
- [10] M. N. Iliev and M. V. Abrashev, J. **Raman Spectrosc.**, vol. 32, no. 10, pp. 805–811, 2001.
- [11] ZENER, Clarence. **Interaction between shells in the transitions metals.** *Physical Review*, vol. 81, 1950.
- [12] REIS JUNIOR, M. S. **Não-extensividade magnética em manganitas.** Tese (Doutorado) – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2003.
- [13] CULLITY, B. D. **Introduction to Magnetic Materials.** Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, INC., 1972.
- [14] RIBEIRO, T. G. D. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de óxidos mistos de  $MnFe_2O_4$  recobertas com quitosana. Estudos da influência da dopagem com  $Gd^{3+}$  nas propriedades estruturais e magnéticas.** Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2008.
- [15] FERRI, E. A. V. **Óxidos magnetoelétricos de  $Bi^{3+}$  e  $Fe^{3+}$  preparados pelo método Sol-gel.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Maringá, Paraná, 2007.
- [16] KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**, LTC, 2006.
- [17] OLIVEIRA, S. D. **Estudo de Propriedades Estruturais, Microestruturais e Magnéticas do  $BiFeO_3$  Modificado com Terras-Raras.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.

- [18] LUO, B., WANG, X., TIAN, E., LI, G., LI, L. **Electronic structure, optical and dielectric properties of  $BaTiO_3/CaTiO_3/SrTiO_3$  ferroelectric superlattices from first-principles calculations.** *Journal of Materials Chemistry*, vol. 3, 2015.
- [19] KUMBHAR, S. S., MAHADIK, M. A., CHOUGULE, P. K., MOHITE, V. S., HUNGE, Y. M., RAIPURE, K. Y., MOHOLKAR, A. V., BHOSALE, C. H. **Structural and electrical properties of barium titanate ( $BaTiO_3$ ) thin films obtained by spray pyrolysis method.** *Materials Science-Poland*, vol 1 (3), 2015.
- [20] IBRAGIMOV, T. D., IMAMALIYEV, A. R., BAYRAMOV, G. M. **Influence of barium titanate particles on electro-optic characteristics of liquid crystalline mixture H-37.** *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, vol. 127 (3), 2016.
- [21] NATILE, M. M., UGEL, E., MACCATO, C., et al. **LaCoO<sub>3</sub>: Effect of synthesis conditions on properties and reactivity.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v.72, 2007.
- [22] MCMEEKIN, D. P. et al. **A mixed-cation lead mixed-halide perovskite absorber for tandem solar cells.** *Science*, [s.l.], v. 351, n. 6269. *American Association for the Advancement of Science (AAAS)*, 2016. <http://dx.doi.org/10.1126/science.aad5845>.
- [23] SALIBA, M. et al. **Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance.** *Science*, [s.l.], v. 354, n. 6309. *American Association for the Advancement of Science (AAAS)*, 2016. <http://dx.doi.org/10.1126/science.aah5557>.
- [24] JONKER, G. H.; VAN SANTEN, J. H. **Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure.** *Physica XVI* 3, 337 (1950).
- [25] TAKURA, Y. **Critical features of colossal magnetoresistive Manganites.** *Reports on Progress in Physics*, vol. 69, 2006.

- [26] COEY, J. M. D.; VIRET, M.; MOLNÁR, S. von. **Mixed-valence manganites**. *Advances in Physics*, v. 48, n. 2, 1999.
- [27] FUJISHIRO, H. et al. **Phase transition to antiferromagnetic state in  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  ( $x \geq 0,5$ )**. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 67, n. 5, 1998.
- [28] URUSHIBARA, A. **Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$** . *Physical Review B*, v. 51, n. 20, 1995.
- [29] SILVA, R. B. **Propriedades Magnéticas de Ortoferritas de Lantânio Dopadas com Estrôncio**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.
- [30] LYUBUTIN, I. S.; DMITRIEVA, T. V.; STEPIN, A. S. **Dependence of Exchange interactions on chemical bond angle in a structural series: cubic perovskite-rhombic orthoferrite-rhombohedral hematite**. *J. Exp. Theor. Phys.*, v. 88, n. 3, p. 590-597, 1999.
- [31] LI, J.; KOU, X.; QIN, Y.; HE, H. **Microstructure and magnetic properties of  $La_{1-x}Sr_xFeO_3$  nanoparticles**. *Phys. Stat. Sol. (a)*, v. 191, n. 1, p. 255-259, 2002.
- [32] XAVIER JR, M. M.; CABRAL, F. A O.; DE ARAUJO, J. H.; DUMELow, T.; COELHO, A. A. **Reentrant Spin Glass Behavior in Polyerystalline  $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Fe_xO_3$** . *Materials Research* Vol. 7, No. 2, 355-357, 2004.
- [33] BERNER, R. A.; MAASCH, K. A. **Chemical weathering and controls on atmospheric  $O_2$  and  $CO_2$ : fundamental principles were enunciated by J.J. Ebelmen in 1845**. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Elsevier, vol. 60, n. 9, 1996.
- [34] EBELMEN, J. J. *Ann*, 57, 331 (1846).

- [35] SANTOS, P. T. S. **Síntese de alumina pelo método sol-gel empregando-se diferentes álcoois e aplicação da ozonólise do negro de eriocromo T.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São João del-Rei, Ouro Branco, 2016.
- [36] DA SILVA, R. F. L. **Preparação de espumas cerâmicas de  $TiO_2$  a partir do processo sol-emulsão-gel.** Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2012.
- [37] BRAGA, A. et al. **Síntese de mulita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura.** *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 9, n. 2, 2014.
- [38] CAMPOS, M. **Investigação por espectroscopia Mössbauer das fases formadas e sua influência na resistência à corrosão do aço inoxidável austenítico AISI 316L nitretado.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, São carlos, 2009.
- [39] CULLITY, B. D. **Elements os X – ray diffraction.** 2<sup>a</sup> ed. Addison – Wesley Publishing Company, INC., 1978. 555p.
- [40] AMOREIRA, L. J. M.; PITA, M. E. J. **Apontamentos de Física do Estado Sólido.** Departamento de Física da Universidade da Beira Interior. Ed. 2001/2002.
- [41] YOUNG, R. A.; SAKTHIVEL, A.; MOSS, T.S. e PAIVA-SANTOS, C.O. DBWS-9411, an Upgrade of the DBWS \*.\* **Programs for Rietveld Refinement with PC and Mainframe Computers.** *Journal of Applied Crystallography*, v. 28, p. 366–367, 1995.
- [42] PINHEIRO, A. V. B. **Nanocompósito de  $CoFe_2O_4Co@Fe_2$  /Ag: síntese e propriedades físicas.** Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Mossoró, 2015.
- [43] SHIGEYOSI, W. T. **Espectroscopia Mössbauer – Condições experimentais de aquisição e estocagem multicanal para análise numérica de dados com adequa-**

**ção de resolução espectral.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

- [44] REIS, E. M. R. **Desenvolvimento da Interação Nanosonda Magnética de Magnetita – Hemácia.** Dissertação (Mestrado) – Universidade de Brasília, Brasília, 2014.
- [45] MORO, R. B. **Estudo por Espectroscopia Mössbauer de Complexos  $[Fe(TPEN)X_3]$ ,  $(X=ClO_4^-,PF_6^-)$  e  $[Fe(TPEN)Y_2]$ ,  $(Y=ClO_4^-,PF_6^-)$ .** Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1996.
- [46] PEGORETTI, V. C. B. **Síntese e Caracterização de Ferritas Dopadas com Estanho.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.
- [47] AMORIM, B. F. **Síntese e Caracterização Estrutural e Magnética da Ferrita de Cálcio.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.
- [48] FONER, S. **Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer.** *Review of Scientific Instruments*, 2004.
- [49] FONER, S. **The Vibrating Sample Magnetometer: Experiences of a volunteer.** *Journal of Applied Physics*, 79, 4740-4745, 1996.