

Universidade do Estado do Rio Grande do Norte Faculdade de Ciências Exatas e Naturais-FANAT Departamento de Física Programa de Pós-Graduação em Física

### Cintia Raquel Duarte de Freitas

## INFLUÊNCIA DO Sr NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DAS MANGANITAS TIPO $La_{0.7}Ba_{0.3-x}Sr_xMnO_3$ $(0.0 \le x \le 0.3)$

Mossoró-RN Março de 2015

#### Cintia Raquel Duarte de Freitas

## INFLUÊNCIA DO Sr NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DAS MANGANITAS TIPO

 $La_{0.7}Ba_{0.3-x}Sr_xMnO_3 \ (0.0 \le x \le 0.3)$ 

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Física como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM FÍSICA

**Orientador:**Prof. Dr. João Maria Soares **Co-orientador:**Dr. Rodolfo Bezerra da Silva

> Mossoró-RN Março de 2015

#### Catalogação da Publicação na Fonte. Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.

Freitas, Cintia Raquel Duarte de Influência do Sr nas propriedades física das manganitas tipo La <sub>0.7</sub> Ba <sub>0.3-x</sub> Sr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> (0.0 ≤ x ≤ 0.3). / Cintia Raquel Duarte de Freitas Mossoró, RN, 2014.
102 f. Orientador(a): Prof. Dr. João Maria Soares.
Dissertação (Mestrado em Física). Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. Programa de Pós-Graduação em Física.
1. Difração de raios-X. 2. Magnetização. 3. Perovskitas. 4. Manganitas. I. Soares, João Maria. II. Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. III.Título.
UERN/BC CDD 530

Bibliotecária: Jocelania Marinho Maia de Oliveira CRB 15 / 319

#### Cintia Raquel Duarte de Freitas

## INFLUÊNCIA DO Sr NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DAS MANGANITAS TIPO

 $La_{0.7}Ba_{0.3-x}Sr_xMnO_3 \ (0.0 \le x \le 0.3)$ 

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Física como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM FÍSICA

Aprovada em 30/03/2015

Banca Examinadora

Prof. Dr. João Maria Soares Orientador Prof. Dr. José Humberto Araújo Examinador externo UFRN Prof. Dr. José Alzamir Pereira da Costa

Prof. Dr. José Alzamir Pereira da Costa Examinador interno

UERN

Dedico este trabalho ao meu pai José Eudes Freitas de Carvalho ("in memorian").

## Sumário

Li	Lista de Figuras		ii
1	Intr	odução	1
<b>2</b>	$\mathbf{Per}$	ovskita	4
	2.1	Estrutura das Perovskitas	4
	2.2	Dupla Troca	6
	2.3	Desdobramento do campo cristalino e Efeito Jahn-Teller	8
3	Ma	nganitas	11
	3.1	Revisão Histórica	11
	3.2	Propriedades Elétricas e Magnéticas das Manganitas	23
4	Pro	cedimento Experimental	29
	4.1	Preparação da solução quitosona	29
	4.2	Preparação das amostras pelo processo RCI	30
	4.3	Caracterização Estrutural	32
		4.3.1 Difração de Raios-X	33
		4.3.2 Refinamento Rietveld	36
		4.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)	38
		4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	40

		4.3.5	Os componentes do MEV	42
	4.4	Caract	terização Magnética	47
		4.4.1	Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV)	47
		4.4.2	Sistema de Medidas de Propriedades Físicas (PPMS) $\ .\ .\ .$ .	50
5	$\operatorname{Res}$	ultado	s e Discussões	53
	5.1	Anális	e Termogravimétrica (TG)	53
	5.2	Difraç	ão de Raios-X	54
	5.3	Micro	cospia Eletrônica de Varredura (MEV)	63
	5.4	Medid	as de Magnetização	66
	5.5	Conclu	usões	76
$\mathbf{A}$	Out	ras me	edidas realizadas	79
Bibliografia			82	

## Lista de Figuras

2.1	Estrutura ideal do tipo perovskita $(ABO_3)$ , em que o cátion maior A	L	
	ocupa o centro do cubo, o cátion menor B se encontra nos vértices		
	e as arestas são ocupadas por ânions oxigênio. Alternativamente, a		
	figura pode ser interpretada como o cátion B ocupando o centro de um		
	octaedro. [1]	5	
2.2	Diagrama mostrando o mecanismo da dupla troca, com as duas confi-		
	gurações possíveis.	7	
2.3	Orbitais d dos metais de transição.	9	
2.4	Esquema dos orbitais num plano do octa edro $MnO_6.$ A seta indica o		
	sentido do deslocamento Jahn-Teller do íon de O	10	
2.5	Níveis de energia para três valências do $Mn$ . No $Mn^{3+}$ observa-se um		
	quebra de degenerescência a mais devido à distorção Jahn-Teller	10	
3.1	Os sete arranjos magnéticos presentes nas manganitas. As setas re-		
	presentam orientações de spin opostas. No ordenamento antiferro-		
	magnético de tipo A vemos um acoplamento ferromagnético dentro		
	de cada camada e um acoplamento antiferromagnético entre camadas.		
	O ordenamento do tipo B corresponde ao acoplamento ferromagnético,		
	enquanto as figuras restantes correspondem a outros tipos de ordena-		
	mento antiferromagnético.	13	

3.2	Curvas de histerese calcinada à quatro temperaturas diferentes por	
	1 h. A inserção é um gráfico da magnetização de saturação ${\cal M}_S$ versus	
	1/D. A linha reta sólida é um guia para os olhos. (Figura extraída da	
	referência [2]) $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$	16
3.3	Difratograma das amostras sintetizadas utilizando a abordagem de oxa-	
	lato de co-precipitação em solução a granel (a, c) e em micro-emulsão	
	(b, d), recozidas a 500° $C({\rm a,~b}),$ a 700° $C({\rm c})$ e 1000° $C({\rm d})$ durante 2 h	
	em ar. (Figura extraída da referência [3])	17
3.4	Curvas da magnetização de saturação pela temperatura de calcinação	
	para a amostra sintetizada dentro bulk $(1)$ e assistido por microemulsão	
	(2)abordagem co-precipitação de oxalato, e bulk $(3)$ e microemulsão	
	assistida (4) hidróxido de abordagem co-precipitação. (Figura extraída	
	da referência [3]) $\ldots$ $\ldots$	18
3.5	Difração de raios-X para amostras de $La_{0.67}Ba_{0.33-x}MnO_3$ [4]	19
3.6	Magnetização em função da temperatura, Zero-Field-Cooled (ZFC) e	
	Field-cooled (FC), das amostras de $La_{0.67}Ba_{0.33-x}MnO_3$ ( $x = 0.05e0.1$ )	
	com um campo magnético aplicado de 100 Oe [4]	20
3.7	Resistividade em função da temperatura das amostras de $La_{0.67}Ba_{0.33-x}M$	$nO_3$
	(x = 0.05e0.1)[4]	21
3.8	Difratogramas para as nanopartículas $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ , calcinada a vá-	
	rias temperaturas. Refinamento Rietveld para a amostra calcinada a	
	973 K[23]	22
3.9	Diagramas de fases eletrônicas e magnéticas para a manganita de $La_{1-x}Sr_{2}$	$_{x}MnO_{3}$
	[5]. Legenda: PI-paramagnético isolante; PM-paramagnético metálico;	
	CI-spin canted isolante; FI-ferromagnético isolante; FM-ferromagnético	
	metálico; AFM-antiferromagnético metálico.	24

3.10	Resultados obtidos por Jonker mostrando a relação entre a CMR e a	
	magnetização [26].	25
3.11	Resistividade em função da temperatura para um cristal de $La_{0,825}Sr_{0,175}N$	$InO_3$
	submetido a diferentes valores de campo magnético externo. Os círcu-	
	los abertos representam a magnitude da magnetorresistência negativa	
	$-[\rho(H) - \rho(0)]/\rho(0)$ com campo de 15 T [27]	26
3.12	Resistividade em função da temperatura sob várias pressões para: (a)	
	Primária, (b) tratada a 100 h e (c) tratada a 200 h. Susceptibilidade	
	em função da temperatura sob várias pressões para: (a) Primária, (b)	
	tratada a 100 h e (c) tratada a 200 h. [6]	28
<i>A</i> 1	Cadeia estrutural da quitosana	30
4.2	Diagrama illustrativo das atapas de síntese das amostras polo mátodo	50
4.2	Diagrama nustrativo das etapas de sintese das amostras pelo metodo	0.1
	RCI	31
4.3	Forno Tubular.	32
4.4	Esquema de difração de raios-X por planos de átomos de um cristal	33
4.5	Difratômetro de Raios-X do LAMOp	34
4.6	Diagrama esquemático de um difratômetro de raios-X [33]	35
4.7	Exemplo de refinamento com o software MAUD	37
4.8	Diagrama de um equipamento para análises termogravimétricas	38
4.9	Representação das curvas de TGA dinâmico e TGA isotérmico	39
4.10	Desenho esquemático para comparação entre microscópio óptico e mi-	
	croscópio eletrônico de varredura	41
4.11	O primeiro microscópio eletrônico de varredura na Universidade de	
	Cambridge, e a primeira imagem (amostra de alumínio atacada)	42
4.12	Diagrama esquemático dos componentes do MEV	43
4.13	Diagrama esquemático do triodo	44

Varredura do feixe de elétrons	45
Esquema de funcionamento do MAV	48
Magnetômetro de Amostra Vibrante do LAMOp	50
PPMS do Lamop-Uern	52
Análise Termogravimétrica das amostras feitas no Laboratório de Cro-	
matografia - UERN.	54
Difração de raios-X da amostra $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ calcinada em 350°C	
por 2 h	55
Difração de raios-X da amostra $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ calcinada em 350°C	
por 2 h	57
(a) Refinamento da amostra $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ , com duas fases identifi-	
cadas: $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (Laranja) e $SrCO_3$ (Azul).(b) Refinamento da	
amostra $La_{0.7}Ba_{0.15}Sr_{0.15}MnO_3$ , com três fases identificadas: $La_{0.7}Ba_{0.15}Sr_{0.15}MnO_3$	$Sr_{0.15}MnO_3$
(Lilás), $Mn_2O_4$ (Rosa) e $MnCO_3$ (Vinho). (c) Refinamento da amos-	
tra $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ , com quatro fases identificadas: $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$	
(Verde), $Mn_2O_4$ (Rosa), $BaCO_3$ (Amarelo) e $MnCO_3$ (Vinho)	58
Difração de raios-X das amostras $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ , $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ e	
$La_{0.7}Ba_{0.15}Sr_{0.15}MnO_3$ sinterizadas em 700°C em fluxo de $O_2$	59
Difração de raios-X das amostras $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ , $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ e	
$La_{0.7}Ba_{0.15}Sr_{0.15}MnO_3$ sinterizadas em 1150°C em fluxo de $O_2$	60
Difração de raios-X da amostra $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ , sinterizadas em 1150°C	
em fluxo de $O_2$ , e compactadas em diferentes pressões	62
Imagens de MEV com ampliação de 300x (a), 1000x (b), 20000x (c)	
e 30.000x (d) na pastilha composta por $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ , feitas no	
LAMOp-UERN.	64
	Varredura do feixe de elétrons

5.9	Imagens de MEV com ampliação de 300x na pastilha composta por	
	$La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ com aplicação de 0,374 MPa (a), 0,624 MPa (b) e	
	0,873 MPa (c)	65
5.10	Imagens de MEV com ampliação de 1.000x na pastilha composta por	
	$La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ com aplicação de 0,374 MPa (a), 0,624 MPa (b) e	
	0,873 MPa (c)	65
5.11	Imagens de MEV com ampliação de 20.000x na pastilha composta por	
	$La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ com aplicação de 0,374 MPa (a), 0,624 MPa (b) e	
	0,873 MPa (c)	66
5.12	Imagens de MEV com ampliação de 30.000x na pastilha composta por	
	$La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ com aplicação de 0,374 MPa (a), 0,624 MPa (b) e	
	0,873 MPa (c)	66
5.13	Medidas de ZFC e FC em 50 Oe nas pastilhas composta de: $La_{0.7}Ba_{0.3}MnC$	$\mathcal{D}_3,$
	$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3 \in La_{0.7}Ba_{0.15}Sr_{0.15}MnO_3$ Realizadas no LAMOp-UERN.	68
5.14	Medidas de ZFC e FC em 50 O e nas pastilhas composta de: $La_{0.7}Ba_{0.3}MnC$	$\mathcal{D}_3$
	compactadas em 0,374 MPa e 0,624 MPa	69
5.15	Curvas de magnetização em função da temperatura para a amostra de	
	$La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ com campo aplicado de 100 Oe	70
5.16	Curvas de magnetização em função da temperatura para a amostra de	
	$La_{0.7}Ba_{0.15}Sr_{0.15}MnO_3$ com campo aplicado de 100 Oe	71
5.17	Ciclos de histerese magnética (MxH), sob temperaturas constantes de	
	T = 10 K e T = 300 K, para o composto de $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$	72
5.18	Ciclos de histerese magnética (MxH), sob temperaturas constantes de	
	T = 10 K e T = 300 K, para o composto de $La_{0.7}Ba_{0.15}Sr_{0.15}MnO_3$ .	73
5.19	Curvas de histerese das pastilhas $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ , $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ e	
	$La_{0.7}Ba_{0.15}Sr_{0.15}MnO_3$ analisadas no LAMOp-UERN.	74

5.20	Curvas de histerese das pastilhas $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ , prensadas em 0,374	
	MPa, 0,674 MPa e 0,873 MPa	76
A.1	Curvas de magnetização em função da temperatura para a amostra de	
	$La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ calcinadas em 350 °C em $O_2$ , com campo aplicado de	
	50 Oe	80
A.2	Curvas de magnetização em função da temperatura para a amostra de	
	$La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ calcinadas em 350 °C em $O_2$ , com campo aplicado de	
	20 Oe	81

## Agradecimentos

- À Deus, pela sua fascinante criação e pelo dom da vida;
- À minha mãe Lêda Duarte, pelo amor e educação que recebi;
- Aos meus irmão Simone e Leandro, pelas brigas e incentivos, para que eu concluisse com sucesso essa dissertação;
- À minha avó Maria Ivone, por me apoiar e me incentivar nos momentos mais difíceis;
- À todos os meus familiares, bisavó, primos, tios, que direta ou indiretamente me incentivaram;
- Aos meus amigos, Daniele Lima, Marcelo, Robson, Hillyson, Lessandro, Leonardo Garcia, Geovani, Danielle Bispo, Milrian, entre outros, pelos momentos divididos juntos que tornaram mais leve meu trabalho. Aos poucos nos tornamos mais que amigos, quase irmãos. Obrigado por dividir comigo as angústias e alegrias e ouvirem minhas bobagens. Foi bom contar com vocês;
- Aos meus amigos Meirielle, Veruska, Elvis e João Neto que tanto me ajudaram durante o tempo que passaram no LAMOp.
- À minha filha Ana Cecília, por ser minha motivação ao longo dessa caminhada;

- À meu amado esposo, Jonathan, por ser tão importante na minha vida. Sempre ao meu lado, me colocando para cima e me fazendo acreditar que posso mais que imagino. Devido a seu companheirismo, amizade, "paciência", compreensão, apoio, alegria e amor, este trabalho pôde ser concretizado. Obrigado por ter feito do meu sonho o nosso sonho;
- Aos meus sogros, Clayton e Maria das Graças, pelo incentivo e apoio. Obrigado pelo carinho;
- Aos professores, funcionários e colegas do Curso de Licenciatura em Física da FANAT (UERN), pelos ensinamentos, orientações e amizade, que me ajudaram ativa ou passivamente neste projeto. Vocês também foram referenciais para mim;
- Ao meu orientador, Prof. Dr. João Maria Soares, muito obrigado pela ajuda, ensinamentos, orientações e contribuições. Por me receber em sua sala de portas abertas e sempre estar à disposição, respondendo minhas dúvidas e me incentivando a acreditar que tudo daria certo. Realmente, deu certo, e você é parte essencial desse trabalho;
- Ao Amigo e coorientador, Rodolfo pela competência e disposição em compartilhar experiências ao longo desse dissertação;
- Ao Prof. Dr. Nilson Sena de Almeida, por contribuir para o meu crescimento profissional e por ser também um exemplo a ser seguido.
- Aos demais professores, funcionários e colegas do Programa de Pós-Graduação em Física da UERN, pela oportunidade ímpar de crescimento acadêmico e também pessoal. A todos, obrigado pelo privilégio de aprender e contribuir;
- À CAPES, pelo apoio financeiro.

### 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. O exemplo mais conhecido destas interações é o efeito de magnetorresistência colossal, responsável pelo renovado interesse nestes materiais nos últimos anos. Neste trabalho apresentaremos um estudo detalhado sobre manganitas do tipo  $La_{0.7}Ba_{0.3-x}Sr_xMnO_3$  ( $0.0 \le x \le 0.3$ ), preparadas pelo método via aquosa de reação por coordenação iônica (RCI), calcinadas em diferentes temperaturas sob atmosfera controlada de  $O_2$  e sinterizadas numa temperatura de 1150 °C. Suas propriedades microestruturais foram obtidas por análises termogravimétricas (TG), Difratometria de raios-X (DRX) e imagens de microscopia eletônica de varredura (MEV). Todas as amostras foram indexadas com uma estruturas cristalina ortorrômbica e grupo espacial Pbnm: cab. Já suas características magnéticas foram obtidas com o auxílio de um magnetômetro de amostra vibrante (MAV) e um Sistema de Medidas de Propriedades Físicas (PPMS). Tais medidas magnéticas revelam que estas amostras possuem uma forte dependência com a concentração de Sr e pressão hidrostática para a qual estas amostras foram submetidas. Medidas de Zero Field Cooled (ZFC) e Field Cooled (FC), revelam uma grande irreversibilidade, o que pode indicar uma fase tipo vidro de Spin.

**Palavras-chaves**: Difração de raios-X, Magnetização, Perovskitas, Manganitas.

## Abstract

The manganites attract great interest the scientific community since the 1950, due to complex and intriguing interaction between its structural properties, ethical magnetic and electric transportation. The best known example of these interactions is the effect of colossal magnetoresistance, responsible for the renewed interest in these materials in recent years. In this paper we present a detailed study of the type manganites  $La_{0.7}Ba_{1-x}Sr_xMnO_3$  (0.15  $\leq x \leq 0.3$ ), prepared by the method in aqueous reaction by ion coordination (RCI), calcined at different temperatures under controlled  $O_2$  atmosphere and sintered at a temperature 1150°C. Its structural properties were obtained by thermogravimetric analysis (TG), X-ray diffraction (XRD) and scanning transmission electron microscopy (TEM). All samples were indexed with crystal structures and orthorhombic space group Pbnm: Cab. Since their magnetic characteristics were obtained with the aid of a vibrating sample magnetometer (VSM) and a physics Measuremente Properties System (PPMS). Such magnetic measurements show that these samples have a strong dependency on the concentration of Sr and pressure to which these samples were submitted. Zero Field Cooled measures (ZFC) and Cooled Field (FC), showed a large irreversible, which may indicate a spin glass type phase.

Keywords: X-ray diffraction, Magnetization, Perovskite, Manganite.

# Capítulo 1 Introdução

Em 1959, em uma palestra intitulada "Há muito espaço lá embaixo", ministrada no Instituto de Tecnologia da Califórnia, o físico Richard Feynman sugeriu que no futuro, cientistas poderiam manipular átomos como quisessem na construção de novos materiais, desde que, respeitadas às leis básicas do universo. Esta palestra foi considerada o marco inicial da nanotecnologia, cuja ideia era a de não precisamos aceitar os materiais em sua natureza, mas podemos construir novos materiais.

Uma das provas de que Feynman estava certo, são os materiais empregados na inovações tecnológicas que envolvem o magnetismo, desde motores elétricos passando por sensores utilizados em carros modernos chegando até a industria de gravação e leitura de dados. Os produtos gerados a partir do conhecimento das técnicas e processos envolvidos no magnetismo movimentam fatias bastante grandes do mercado mundial.

Além de um mercado promissor, o estudo das propriedades magnéticas tem contribuído para uma melhor compreensão da natureza. E, apesar do grande desenvolvimento das técnicas experimentais nas últimas décadas, muitas lacunas ainda persistem. Esses vazios do entendimento são mais visíveis em sistemas que apresentam forte interação, onde as propriedades macroscópicas muitas vezes refletem comportamentos dinâmicos muito difíceis de se modelar a partir de um formalismo termodinâmico. Tais sistemas geralmente apresentam um comportamento complexo com múltiplas configurações e com forte dependência a alterações nas condições iniciais.

Nos últimos anos o estudo da produção e caracterização em materiais nanométricos  $10^{-9}m$  tem ganhado o interesse de vários pesquisadores em áreas multidisciplinares. Neste sentido, métodos de como obter materiais com essas dimensões de modo controlado tem crescido a cada ano. Dentre os métodos de obtenção de materiais nanoestruturados mais estudados, destacam-se: sol-gel, pechini, RCI, além de outros métodos químicos. Recentemente métodos envolvendo sistemas de origem biológica (polímero) vêm sendo estudados para obtenção de materiais nanoestruturados.

No presente trabalho relataremos um pouco sobre uma grande família dos óxidos magnéticos, as manganitas, tais sistemas nos apresentam uma grande gama de aplicações tecnológicas, devido as suas propriedades físicas. Tais propriedades possuem uma forte dependência com sua composição química. As manganitas têm atraído grande interesse tecnológico. As pesquisas iniciais foram motivadas pela necessidade de desenvolver ferromagnetos isolantes com alta magnetização para aplicação em altas freqüências, materiais esses que tem grande ênfase nas aplicações tecnológicas.

Desde então, os estudos demonstraram complexos diagramas de fases para estes compostos, que podem apresentar diversas propriedades como as de metais e isolantes, ordenamentos magnéticos, orbital e de carga, entre outros, e transições de fase induzidas por pressão química ou campo magnético externo.

Um dos grandes objetivos deste trabalho, é identificar propriedades físicas relevantes para o desenvolvimento científico e tecnológico desses materiais. O método utilizado na síntese das amostras foi o processo de reação por coordenação iônica, que possibilita a obtenção de amostras com alto grau de pureza, homogeneidade e temperatura de processamento menores comparados com outros métodos. Este trabalho se divide em 5 capítulos.

O Capítulo 2 faz uma revisão histórica das manganitas, desde os primeiros estudos e aplicações até o que se tem hoje de resultados encontrados na literatura sobre o material.

O Capítulo 3 traz uma breve revisão sobre as propriedades estruturais, magnéticas e elétricas das manganitas.

O Capítulo 4 relata o uso dos equipamentos experimentais para a obtenção de tais amostras, tal como todos os processos de caracterização estrutural, quanto das propriedades físicas de nossas amostras.

O Capítulo 5 é destinado a discussão de nossos resultados incluindo, as considerações finais , perperctivas futuras.

# Capítulo 2 Perovskita

#### 2.1 Estrutura das Perovskitas

Um grande número de compostos importantes do ponto de vista geológico, cristalográfico e de aplicação industrial pertence à classe de estruturas perovskita. Compostos com esse tipo de estrutura têm fórmula geral  $ABO_3$ , com A sendo um metal alcalino, alcalino terroso ou até mesmo uma terra rara. B é um metal de transição. Um grande número de elementos pode ser combinado para formar perovskitas com estrutura ideal ou ligeiramente deformada. Alguns exemplos típicos de óxidos com estrutura perovskita são  $BaTiO_3$ ,  $PbZrO_3$ ,  $LiTaO_3$ ,  $LaFeO_3$ ,  $LaMnO_3$ .

Oxidos de manganês também apresentam estrutura perovskita, onde A, B e O tem posições bem definidas. O sítio A é ocupado por íons de terras raras (Y,La,Pr,Nd), íons bivalentes de metais alcalinos terrosos ou ainda metais bivalentes, enquanto o sítio B é normalmente preenchido por íons de manganês.

A estrutura perovskita ideal é cúbica, o cátion maior A ocupa o centro do cubo, o cátion menor B se encontra nos vértices e as arestas são ocupadas por ânions oxigênio, Fig. (2.1). A estrutura perovskita pode ainda ser tetragonal, monoclínica, romboedral ou ortorrômbica. Os óxidos de manganês, cristalizam-se em duas variantes da estrutura perovskita: romboédrica (grupo espacial  $D_{3d}^6$ ) e ortorrômbica (grupo espacial  $D_{2h}^{16}$ ).



Figura 2.1: Estrutura ideal do tipo perovskita  $(ABO_3)$ , em que o cátion maior A ocupa o centro do cubo, o cátion menor B se encontra nos vértices e as arestas são ocupadas por ânions oxigênio. Alternativamente, a figura pode ser interpretada como o cátion B ocupando o centro de um octaedro. [1]

Para classificar quanto a sua estrutura, Goldschmidt [7], introduziu um *fator de tolerância*(t), definido pela equação:

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

onde  $R_X$  é o raio atômico do ânion,  $R_A$  e  $R_B$  os raios atômicos dos cátions localizados nos sítios A e B. Em estruturas muito próximas à idealidade, o valor de t se aproxima de 1, porém este valor geralmente se encontra de 0,75 < t < 1,0 devido a distorções das células unitárias.

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 tem sido amplamente estudadas, devido sua diversidade nas aplicações tecnológicas [8]. A tabela 2.1 abaixo mostra as propriedades físicas de algumas perovskitas.

	sto
propriedades ferromagnéticas $BaTiC$	$\mathcal{D}_3,$
PdTiC	$\mathcal{D}_3$
Piezoeletricidade $Pb(Zr$	$,Ti)O_3,$
(Bi, N	$(a)TiO_3$
Condutividade elétrica $ReO_3$ ,	$SrFeO_3,$
LaCo(	$\mathcal{D}_3,$
LaNiC	$\mathcal{D}_3,$
LaCro	$\mathcal{D}_3$
Supercondutividade $La_{0.9}S$	$r_{0.1}CuO_3,$
$YBa_2O$	$Cu_3O_7,$
HgBa	$_2Ca_2Cu_2O_8$
Condutividade Iônica $La(Ca)$	$AIO_3,$
CaTiC	$D_{3},$
La(Sr)	$)GaMgO_3,$
BaZr0	$O_3$ ,
SrZrC	$D_3, BaCeO_3$
Propriedades magnéticas LaMn	$O_3$ ,
LaFeC	$\mathcal{D}_3,$
$La_2Ni$	$MnO_6$
Propriedades catalíticas LaCoC	$D_3$ ,
LaMn	$O_3,$
BaCu	<i>O</i> <sub>3</sub>

Propriedades dos Óxidos perovskita

#### 2.2 Dupla Troca

Observações feitas por Jonker e Van Santer [9], de diferentes valores de  $T_C$  para diferentes composições com parâmetros de rede idênticos levou à conclusão de que uma descrição em termos de simples interação de troca não era suficiente para explicar a temperatura de transição ferromagnética em manganitas. Zener [10] propôs uma nova forma de interação de troca entre portadores de carga, a chamada *dupla troca*, modelo que, embora incompleto, permanece até hoje como o cerne do entendimento a respeito das manganitas. Na interação de dupla troca ocorre transferência simultânea de um elétron do  $Mn^{3+}$  para  $O^{2-}$  e um elétron do  $O^{2-}$  para o  $Mn^{4+}$ . O forte acoplamento via regra de Hund induz alinhamento ferromagnético dos spins dos íons de metais de transição e favorece a condução elétrica, uma vez que um elétron de condução tende a manter seu estado de spin ao mover-se de um átomo a outro. Zener estabeleceu ainda, usando argumentos clássicos, uma relação entre condutividade elétrica e a temperatura de Curie:

$$\sigma \cong \frac{xe^2}{ah} \frac{T_c}{T} \tag{2.2}$$

Onde x é a fração de  $Mn^{4+}$  e a carga eletrônica, a o parâmetro de rede da estrutura cúbica perovsquita (distância Mn - Mn), e h a constante de Planck. Tal equação mostrou excelente concordância com os dados de Jonker e Van Santen e constituiu a primeira descrição qualitativa de relação entre condutividade elétrica e ferromagnetismo.



Figura 2.2: Diagrama mostrando o mecanismo da dupla troca, com as duas configurações possíveis.

Na Fig. (2.2) estão representadas em um esquema duas configurações possíveis da interação de dupla troca. Nele os orbitais d dos íons de Mn acoplam com o orbital p do O que possui apenas um elétron. Assim, um dos elétrons do  $Mn^{3+}$  acopla

antiparalelamente com o elétron no orbitalp, devido a regra de Hund para que esse elétron salte para o orbital d do outro Mn é necessário que o momento de spin deste segundo Mn esteja alinhado com o primeiro. Com isso vemos que é o alinhamento ferromagnético que torna as duas configurações degeneradas fazendo com que o elétron de um Mn possa saltar para o Mn vizinho. Revisando a teoria de Zener, Anderson e Hasegawa [11], concluíram que a difusão eletrônica entre os íons de manganês depende das características da ligação. Eles generalizaram a dupla troca considerando spins não alinhados, calculando a integral de transferência:

$$t = t_0 \cos \frac{\theta}{2} \tag{2.3}$$

Em que  $\theta$  é o ângulo clássico entre spins da camada 3d de átomos vizinhos, indicando que um ordenamento ferromagnético aumenta a condutividade elétrica. O mecanismo de dupla troca ainda está longe de solucionar por completo todas as propriedades elétricas, magnéticas e cristalográficas dos óxidos de manganês. Desta forma, muitas pesquisas tem sido feitas para explicar tais propriedades.

#### 2.3 Desdobramento do campo cristalino e Efeito Jahn-Teller

Os óxidos de manganês, estão entre as classes de metais de transição 3*d*, que quando livres, possuem 5 diferentes orbitais degenerados de energia, como mostra a Fig. (2.3), porém devido ao campo cristalino essa degenerescência é quebrada em dois níveis:  $t_{2g}(d_{xy}: d_{yz}: d_{xz})$ , com energia  $2\Delta/5$  a menos que no caso do íon livre, e  $e_{2g}(d_{x^2-y^2}, d_{z^2})$ , com energia  $3\Delta/5$  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  $e_{2g}$  [12]. 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 que 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 de  $O^{2-}$ , devido à configuração dos orbitais eletrônicos, que tem origem Coulombiana e só é favorecido no caso de termos  $Mn^{3+}$  é chamado de efeito Jahn-Teller.



Figura 2.3: Orbitais d dos metais de transição.

Para o caso de  $Mn^{2+}$  e  $Mn^{4+}$  a diferença de energia não compensa a conseqüente distorção da estrutura cristalina, ou seja, não existem distorções Jahn-Teller. Na Fig. (2.4) vemos um esquema de como os orbitais estão distribuídos e do sentido do deslocamento dos íons de  $O^{2-}$ . Na Fig. (2.5) temos um diagrama dos níveis de energia criados pelo campo cristalino, para três valências do manganês. Para o  $Mn^{3+}$ vemos o efeito da distorção cristalina nos níveis  $e_q$  e  $t_{2q}$ .

Estas distorções implicam em severas consequências em suas propriedades



Figura 2.4: Esquema dos orbitais num plano do octaedro  $MnO_6$ . A seta indica o sentido do deslocamento Jahn-Teller do íon de O.

magnéticas, elétricas e cristalográficas das manganitas. Por exemplo, certas deformações podem alterar o ângulo  $\theta$  da ligação Mn-O-Mn, diminuindo, consequentemente, a mobilidade eletrônica entre os íons de manganês. Em outras palavras, quando  $\theta \neq 180^{\circ}$ , os orbitais p dos íons de oxigênio não conseguem apontar simultaneamente para dois íons de manganês, dificultando a mobilidade eletrônica.



Figura 2.5: Níveis de energia para três valências do Mn. No  $Mn^{3+}$  observa-se um quebra de degenerescência a mais devido à distorção Jahn-Teller.

# Capítulo 3 Manganitas

#### 3.1 Revisão Histórica

As manganitas, ou óxido de manganês, tem recebido particular atenção desde a década de 50, quando Jonker e Van Santen apresentaram os primeiros resultados de seus estudos nos sistemas  $R_{1-x}M_xMnO_3$  (R = terra rara, M = Alcalino Terroso) com estrutura perovskita [9]. Nesses trabalhos, eram descritas propriedades magnéticas e de transporte de compostos das séries  $La_{1-x}M_xMnO_3$  (M = Ca, Sr ou Ba), em que se mostrou que para 0.25 < x < 0.4 os sistemas apresentam ordenamento ferromagnético (FM) dos spins dos íons de manganês, ao passo que os compostos puros,  $La^{3+}Mn^{3+}O^3$  e  $M^{2+}Mn^{4+}O^3$  foram identificados como antiferromagnéticos (AFM). Além disso, observou-se que a condutividade a qualquer temperatura aumenta várias ordens de grandeza substituindo-se parcialmente  $La^{3+}$  por  $M^{2+}$  em  $LaMnO_3$ , e que os compostos FM apresentam uma mudança do comportamento da resistividade, de metálico na fase FM para isolante na fase paramagnética (PM) [9]. Estes resultados resultam de interações magnéticas substancialmente distintas entre  $Mn^{3+} - Mn^{3+}$ (AFM fraca),  $Mn^{3+} - Mn^{4+}$  (FM forte) e  $Mn^{4+} - Mn^{4+}$  (AFM forte).

Zener [13], logo em seguida, propôs a existência de um novo tipo de interação de troca entre íons vizinhos de  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$ , em que o acoplamento magnético

seria intermediado pelo elétron extra do íon de  $Mn^{3+}$  que poderia saltar a um íon de  $Mn^{4+}$  vizinho (e aumentar a condutividade do sistema). Tal mecanismo, denominado Dupla-Troca (DT).

Através de um estudo da variação dos parâmetros de rede em função da concentração do dopante, Van Santen e Jonker, encontrou que para altas concentrações de La, perto de 100%, a estrutura distorcia-se, enquanto que para altas concentrações de Ca e Sr isso não acontecia. Poucos meses depois do primeiro trabalho, Jonker e Van Santen registraram anomalias na resistividade elétrica, sendo esse o primeiro aviso das propriedades exóticas que viriam dar nova vida ao estudo das manganitas muitos anos depois.

Quatro anos mais tarde, Volger, mostrou que em amostras policristalinas de  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ , quando na fase ferromagnética, a resistividade diminuía com a aplicação de campos magnéticos. Foi assim que apareceu uma evidência da relação entre as propriedades de transporte elétrico e o ordenamento ferromagnético, neste caso induzido pelo campo magnético. As explicações do fenômeno baseadas nos mecanismos de simples troca falharam na descrição dessas propriedades, expondo assim a necessidade de novos modelos.

Um estudo por difração de nêutrons feito por Wollan e Koehler na série  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ , com 0 < x < 1, mostrou seis tipos de ordenamentos adicionais, exibindo acoplamento anti-ferromagnético [14]. A Fig. (3.1) aparecem os setes arranjos, aos quais eles nomearam de forma alfabética de A a G, sendo que o tipo B é o ordenamento ferromagnético.

Posterior a esse estudo foi feito difração de nêutrons e raios-X na amostra de  $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$  mostrando a existência de uma fase altamente isolante exibindo uma distribuição periódica de íons  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$  conhecida como ordenamento de carga, muito diferente da fase ferromagnética metálica observada até então em outros materiais.



Figura 3.1: Os sete arranjos magnéticos presentes nas manganitas. As setas representam orientações de spin opostas. No ordenamento antiferromagnético de tipo A vemos um acoplamento ferromagnético dentro de cada camada e um acoplamento antiferromagnético entre camadas. O ordenamento do tipo B corresponde ao acoplamento ferromagnético, enquanto as figuras restantes correspondem a outros tipos de ordenamento antiferromagnético.

O atual e gigantesco interesse em manganitas deve-se ao descobrimento do efeito da magnetoresistência colossal (CMR) [5].Este efeito, aliado à observação de transições estruturais e metal-isolante induzidas por campo magnético despertaram tanto em pesquisadores experimentais como em teóricos um grande interesse em reexaminar os vários óxidos de metais de transição e entender os mecanismos envolvidos. Atualmente diversos grupos de pesquisa se dedicam ao estudo de manganitas de diferentes composições, seja em investigações experimentais ou interpretações teóricas [15].

Em 1994, Kwon *et al* [16], observou o efeito da magnetoresistência gigante em filmes individuais de fase de  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  para  $0, 16 \le x \le 0, 33$  à temperatura ambiente. Ele concluiu que o efeito da magnetoresistência gigante é dominante perto

da transição de fase magnética e depende fortemente da composição e condutividade. O mecanismo de dupla troca, proposto Zener, explica as interações que se produzem abaixo da temperatura de transição magnética, temperatura de Curie  $(T_c)$ . Acima de  $(T_c)$  os responsáveis pela condução são os polarons magnéticos.

Nesse mesmo ano, um novo efeito começou a ser intensivamente investigado, apesar deste efeito ter sido originalmente observado em 1935 [17], a magnetoimpedância gigante (GMI). O efeito da GMI consiste na variação, geralmente grande, da impedância elétrica do material mediante a aplicação do campo magnético externo. Os materiais que exibem o efeito de magnetoimpedância gigante (GMI) apresentam grandes potenciais em aplicações tecnológicas, principalmente em sensores magnéticos de alta sensibilidade. Foi demonstrado que os sensores magnéticos com base no efeito da magnetoimpedância gigante (GMI) oferecem várias vantagens sobre sensores magnéticos convencionais. O fator decisivo é a ultra- alta sensibilidade dos sensores GMI . Quando comparado com um sensor de magnetoresistência gigante (GMR) que tem uma sensibilidade de 1% Oe, a sensibilidade de um sensor de campo típico GMI pode atingir um valor tão elevado como 500% Oe [18].

Machado *et al* [19][20], verificou uma grande variação da resistência ac em fitas amorfas de composição  $Co_{70.4}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$ , com aplicações de campos magnéticos. A explicação correta a esse efeito foi dada primeiramente pelos autores R. S. Beach e A. E. Berkowitz [12], quando explicaram o efeito com bases na teoria da eletrodinâmica clássica (equações de Maxwell) mostrando que a variação da impedância é, na verdade, reflexo da variação do comprimento de penetração de ondas eletromagnéticas, devido à aplicação de um campo magnético externo, eles também foram os primeiros a batizar o fenômeno pelo nome conhecido até os dias de hoje, Magnetoimpedância Gigante (GMI).

Estudando simultaneamente os efeitos CMR e GMI em manganitas de  $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ à temperatura ambiente, Hongwei Qin e *et al* [21], constataram que o aumento da impedância com a frequência da amostra a temperatura ambiente é atribuída ao efeito Skin para um metal ferromagnético abaixo de  $(T_c)$ . O efeito Skin começa a aparecer quando um condutor é submetido a um campo magnético externo variável com frequência  $\omega$ . Com a penetração do campo magnético no condutor há uma indução de um campo elétrico variavel que, por sua vez, causa o aparecimento de correntes de Foucault nesse condutor, em consequência disso, as correntes ac de alta frequência não são distribuídas em toda a área da seção reta da amostra, mas apenas em uma camada mais externa com profundidade de penetração magnética  $\delta_m$ , dada pela equação [22]:

$$\delta_m = \sqrt{(2\rho/\mu\omega)} \tag{3.1}$$

onde  $\rho \in \mu$  são, respectivamente, a resistividade e a permeabilidade magnética do material e  $\omega$  a frequência angular da corrente aplicada ao material. A manganita não só tem o efeito CMR dc, como também apresenta o efeito GMI ac. O CMR depende da interação entre o forte acoplamento elétron-fônon e do efeito de dupla troca, já o GMI está relacionada a variação da profundidade de penetração magnética através da permeabilidade magnética transversal sob campo magnético.



Figura 3.2: Curvas de histerese calcinada à quatro temperaturas diferentes por 1h. A inserção é um gráfico da magnetização de saturação  $M_S$  versus 1/D. A linha reta sólida é um guia para os olhos.(Figura extraída da referência [2])

Em 2006, Moreira e *et al* [2], sintetizaram manganitas de  $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ pelo processo Pechini e medidas magnetização em temperaturas de 190K à 450K, constararam que a magnetização de saturação à temperatura ambiente (Fig. (3.2)) dimensionava com 1/D (onde D é o diâmetro médio das partículas), enquanto a temperatura de transição magnética segue uma lei de potência  $D^2$ , sugerindo que a profundidade de penetração magnética  $\delta_m$  é determinada principalmente pelas propriedades de superfície das nanopartículas.

No ano seguinte, Uskokovic e *et al* [3], sintetizou manganitas de  $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_{3+d}$ , utilizando dois pares de abordagens correspondente de co-precipitação, sendo a diferença no agente de precipitação utilizado. A utilização de diferentes reagentes, conduziu a diferentes macanismos de formação de manganitas durante o recozimento. Os pós observados apresentam diferenças morfológicas, de composição e de estrutura



Figura 3.3: Difratograma das amostras sintetizadas utilizando a abordagem de oxalato de co-precipitação em solução a granel (a, c) e em micro-emulsão (b, d), recozidas a  $500^{\circ}C(a, b)$ , a  $700^{\circ}C(c)$  e  $1000^{\circ}C(d)$  durante 2 h em ar. (Figura extraída da referência [3])

Fig. (3.3). O gráfico da magnetização de saturação versus a temperatura de calcinação é apresentado na Fig. (3.4). O aumento gradual nos valores de magnetização é atribuído ao aumento do tamanho médio de partícula para todas as amostras exceto para a amostra sintetizado pelo método do precursor de hidróxido em solução, onde modificações na estrutura do cristal são consideradas como a principal razão para uma dependência quase linear da magnetização versus a temperatura de calcinação.



Figura 3.4: Curvas da magnetização de saturação pela temperatura de calcinação para a amostra sintetizada dentro bulk (1) e assistido por microemulsão (2) abordagem co-precipitação de oxalato, e bulk (3) e microemulsão assistida (4) hidróxido de abordagem co-precipitação. (Figura extraída da referência [3])

Recentemente, Marwène e *et al* [4], investigaram os efeitos da dopagem de bário sobre as propriedades físicas das manganitas de  $La_{0.67}Ba_{0.33-x}MnO_3$ . O estudo de difração de raios-X mostrou que todas as amostras se cristalizaram na estrutura rombroédrica de grupo espacial R-3c (Fig. (3.5)). O refinamento Rietveld expressou que a dopagem de bário modifica os parâmetros estruturais, tais como o volume, o comprimento de ligação Mn - O e os ângulos de Mn - O - Mn.


Figura 3.5: Difração de raios-X para amostras de  $La_{0.67}Ba_{0.33-x}MnO_3$  [4].



Figura 3.6: Magnetização em função da temperatura, Zero-Field-Cooled (ZFC) e Field-cooled (FC), das amostras de  $La_{0.67}Ba_{0.33-x}MnO_3$  (x = 0.05e0.1) com um campo magnético aplicado de 100 Oe [4].

As medidas magnéticas mostraram uma transição paramagnética para ferromagnética em  $T = T_C$ . A magnetização em função da temperatura, Zero-Field-Cooled (ZFC) e Field-cooled (FC), com campo magnético de 100 Oe, mostra que as amostras apresentam uma transição magnética de ferromagnético (FM) para paramagnético com um aumento na temperatura (Fig. (3.6)).

Medidas de resistência elétrica em função da temperatura foram realizadas nas amostras de  $La_{0.67}Ba_{0.33-x}MnO_3$  (x = 0.05ex = 0.1), medidas entre 15 - 390K sob campo zero. Na Fig. (3.7), as medidas de resistividade em função da temperatura, mostram que as amostras exibem um comportamento metálico à baixa temperatura e se torna semicondutor acima da temperatura de  $T_{M-SC}$ , onde  $T_{M-SC}$  é a temperatura do valor máximo da resistividade  $\rho_{mx}$ .



Figura 3.7: Resistividade em função da temperatura das amostras de  $La_{0.67}Ba_{0.33-x}MnO_3$  (x = 0.05e0.1)[4].

Nesse mesmo ano, Andrade e *et al* [23], prepararam nanopartículas de  $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ pelo método sol-gel, obtendo tamanhos médios de 21 - 106 nm. Foi detectável que a redução no tamanho médio das partículas tende a aumentar a transição ferromagnética para paramagnética, bem como uma mudança na histerese magnética e a magnetização de saturação. A fim de compreender melhor o comportamento magnético dessas nanopartículas, foi considerado um modelo simples com base em um núcleo ferromagnético e uma casca ferrimagnética (core-shell), onde a magnetização foi descrito em termos da função de Brillouin padrão de campo médio. O estudo de difração de raio-X das amostras submetidas a temperaturas de calcinação de 973 K, 1073 K, 1173 K e 1273 K confirmaram a formação de uma fase cristalina pura para  $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ , mostrando os picos característicos do composto. Os difratogramas para todas as amostras pode ser visto na Fig. (3.8). As amostras se cristalizaram na estrutura rombroédrica de grupo espacial R-3c.



Figura 3.8: Difratogramas para as nanopartículas  $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ , calcinada a várias temperaturas. Refinamento Rietveld para a amostra calcinada a 973 K[23].

## 3.2 Propriedades Elétricas e Magnéticas das Manganitas

A principal característica desses materiais, conhecidos como manganitas é a grande interação que existe entre as propriedades estruturais, de transporte eletrônico e magnética.

Os primeiros experimentos com manganitas foram feitos por Jonker e Van Santer [5], em 1950. Estes autores caracterizaram compostos policristalinos de óxidos de manganês na forma de  $La^{3+}Mn^{3+}O_3^{2-}$  dopados com cátions bivalentes Ca, Sr e Ba. A mistura de íons bivalentes e trivalentes no sítio A conduz à valência mista dos íons de manganês. Jonker e Van Santer observaram que as propriedades magnéticas das amostras variavam com sua composição, e que entre 25 e 40% de dopante as amostras apresentavam ferromagnetismo com todos os elétrons 3d contribuindo para a magnetização de saturação. Descoberta até então inconcebível nos óxidos, que apresentava ordenamento antiferromagnético.

Dependendo da sua composição, as manganitas podem apresentar, um comportamento ferromagnético-metálico, ferromagnético-semicondutor, antiferromagnéticosemicondutor, paramagnético-semicondutor e um comportamento semelhante a vidro de spin com características metálicas ou semicondutoras.

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  $Mn^{4+} - Mn^{4+}$  [24]. Apartir de estudos, um complexo diagrama de fases para esses compostos foi encontrado, tais propriedades encontradas podem ser controladas pelos parâmetros específicos que caracterizam o material, como a composição e a estrutura cristalina, quanto pelas condições externas existentes, como temperatura e campos aplicados. A Fig. (3.9) apresenta o diagrama de fases eletrônicas e magnéticas em função da composição e temperatura para a manganita de  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  [5], onde é possível observar a variedade de configurações que estes materiais podem assumir.



Figura 3.9: Diagramas de fases eletrônicas e magnéticas para a manganita de  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  [5]. Legenda: PI-paramagnético isolante; PM-paramagnético metálico; CI-spin canted isolante; FI-ferromagnético isolante; FM-ferromagnético metálico; AFM-antiferromagnético metálico.

Buscando entender tais propriedades, alguns conceitos físicos importantes foram formulados, como a interação de dupla troca [13] e o efeito Jahn-Teller [25], que serão tratados nas seções seguintes. Resistividade elétrica, magnetização e estrutura cristalina encontram-se intimamente interligadas em manganitas. Nas medidas de resistividade ocorre um comportamento atípico com a temperatura: as curvas apresentaram um máximo numa temperatura próxima  $(T_p)$  a temperatura de Curie,  $T_c$  (Fig. (3.10)). Posteriormente foi identificado que em  $T_p$  ocorre uma transição metal-isolante [26]. Associado a essa transição metal-isolante, descobriu-se nesses materiais o chamado efeito de magnetorresistência colossal (MRC), fenômeno caracterizado por um decréscimo na resistividade elétrica  $\rho(T)$  com a aplicação de um campo magnético H (Fig. (3.11)) [27]. Acompanhada a essa transição está a transição ferromagnética-paramagnética, que ocorre a partir de uma fase ferromagnética em baixas temperaturas para uma fase paramagnética em altas temperaturas, sendo essa transição demarcada pela temperatura de Curie  $T_c \sim T_p$ .



Figura 3.10: Resultados obtidos por Jonker mostrando a relação entre a CMR e a magnetização [26].

Outro efeito observado em manganitas e que existe uma grande quantidade de trabalho publicados [10], é o efeito da Magnetoimpedancia Gigante (GMI). O fenômeno da magnetoimpedância gigante (GMI) é observado em metais magnéticos moles,



Figura 3.11: Resistividade em função da temperatura para um cristal de  $La_{0,825}Sr_{0,175}MnO_3$  submetido a diferentes valores de campo magnético externo. Os círculos abertos representam a magnitude da magnetorresistência negativa -  $[\rho(H) - \rho(0)]/\rho(0)$  com campo de 15 T [27].

e fenomenologicamente consiste da mudança da impedância AC, Z = R + iX (onde R é a parte real, ou resistência e X é a parte imaginária, ou reatância), quando submetido a um campo magnético estático, H. A influência de suas propriedades tais como: material magnético mole, baixa coercividade, alta permeabilidade magnética e baixa resistividade elétrica, contribuem para um aumento no efeito de GMI nestes materiais [28]. O composto  $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\delta}$  exibe a maioria dos fenômenos mencionados nos parágrafos anteriores, inclusive CMR, que atinge seu valor máximo em torno de x = 0,3 [29][9]. A valência mista  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  é criada a partir da substituição parcial de  $La^{3+}$  pelo metal alcalino terroso bivalente  $Sr^{2+}$ .

Uma influência perceptível em manganitas é a pressão aplicadas nessas amostras. Itoh e *et al* [6] realizou um estudo específico da influência da pressão isostática em monocristais de  $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$  tratados em atmosfera de oxigênio a 900°C. Constatou-se que a transição estrutural de fase  $(T_S)$  decresce e a temperatura de Curie  $(T_C)$  aumenta, respectivamente, com o aumento de pressão, indicando que a rede é relaxada e a interação de dupla troca é aumentada por efeito de pressão. Na Fig. (3.12) pode-se observar como a resistividade varia fortemente sob aplicação de pressão, para todas as amostras, a resistividade diminiu quando a pressão aplicada aumenta. Na amostra primária, quando é aplicada uma pressão maior que 10 kbar, outra fase magnética começa a se formar (Fig. (3.12).d). Na amostras tratada a 100 h pode-se ver claramente duas transições de fase (Fig. (3.12).e), e estas tendem a formar uma única fase quando a pressão aumenta. Para a amostra tratada a 200 h (Fig. (3.12).f) não é observada nenhuma formação de fase sob pressão, somente um deslocamento de  $T_C$  para temperaturas superiores quando aumenta a pressão.

Outros estudos sobre o efeito de pressão em compostos cristalinos foram feitos [30], observando uma diminuição dos valores de resistividade e um deslocamento de  $T_C$  e  $(T_S)$  para temperaturas superiores com o aumento de pressão. Alguns pesquisadores [31], sugerem que o aumento da pressão nas amostras policristalinas afeta a conectividade entre os grãos, assim como o tamanho dos domínios, consequentemente afetando a resistividade.



Figura 3.12: Resistividade em função da temperatura sob várias pressões para: (a) Primária, (b) tratada a 100 h e (c) tratada a 200 h. Susceptibilidade em função da temperatura sob várias pressões para: (a) Primária, (b) tratada a 100 h e (c) tratada a 200 h. [6]

# Capítulo 4 Procedimento Experimental

Neste capítulo será apresentado os procedimentos experimentais para a preparação das manganitas de  $La_{0.7}Ba_{0.3-x}Sr_xMnO_3$  ( $0 \le x \le 0.3$ ), bem como algumas técnicas de caracterização magnética e de transporte eletrônico usadas nessas amostras.

As amostras foram produzidas pela técnica de reação por coordenação iônica, que constitui-se numa solução de um polímero com grupos ligantes que podem complexar íon metálicos.

## 4.1 Preparação da solução quitosona

A quitosana é um polissacarídeo amino, derivado do processo de desacetilação da quitina. Constitui a maior parte dos exoesqueletos dos insetos, crustáceos e parede celular de fungos. Depois da celulose, é o composto orgânico mais importante da natureza. É um produto natural, de baixo custo, renovável e biodegradável, de grande importância econômica e ambiental. Por se tratar de um polímero natural biodegradável extremamente abundante e atóxico a quitosana tem sido proposta como um material potencialmente atraente para usos diversos. A quitosana é obtida pelo processo de hidrólise básica, onde a quitina é desacetilada, ganhando assim a cadeia estrutural mostrada na Fig. (4.1) [32].



Figura 4.1: Cadeia estrutural da quitosana.

A solução de quitosana foi preparada numa solução aquosa de ácido cítrico a 5% acrescentando-se 2% de quitosana, sendo agitada por 24hs. Após esse período a solução foi filtrada para retirada de resíduos indesejados.

## 4.2 Preparação das amostras pelo processo RCI

A reação por coordenação iônica (RCI) é um método que consiste na utilização de uma solução polimérica.Neste trabalho, desenvolvemos nanopartículas magnéticas de  $La_{0.7}Ba_{0.3-x}Sr_xMnO_3$  ( $0 \le x \le 0.3$ ) sintetizadas pela técnica de reação por coordenação iônica (RCI).

Os óxidos podem ser definidos como sendo um composto químico binário composto por átomos de oxigênio com outros elementos, onde o oxigênio é o elemento mais eletronegativo.

O processo foi elaborado com uma solução de partida composta pelo biopolímero quitosana [32], no qual adicionamos os nitratos de Lantânio  $(La(NO_3)_3.6H_2O)$ , Bário  $(Ba(NO_3)_2)$ , Estrôncio  $(Sr(NO_3)_2)$  e Manganês  $(Mn(NO_3)_24H_2O)$ , variando a concentração do Ba e Sr, onde as amostras sintetizadas são constituídas da seguinte forma:  $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ ,  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  e  $La_{0.7}Ba_{0.15}Sr_{0.15}MnO_3$ , e em seguida cada solução é homogeneizada por agitação magnética por 24 horas.

Para prepararmos as amostras com o método RCI, adicionamos cada proporção de massa dos nitratos em 500 ml de quitosana. Depois da etapa de homogeneização, adicionamos o glutardialdeído (10% do volume), onde a substância transforma-se em um gel após 20 min. Posteriormente, as amostras foram aquecidas em uma placa térmica durante 8 horas com temperatura entre  $130^{\circ}C$  e  $180^{\circ}C$ , resultando em um precursor na forma de pó com coloração marrom escuro. O material obtido foi précalcinado a  $250^{\circ}C$  no forno mufla por 2 h para a queima e eliminação inicial de resíduos orgânicos. Em seguida, os pós precursores das amostras foram divididos em duas partes para diferentes processos de calcinação. Uma parte foi calcinada inicialmente a uma temperatura de  $350^{\circ}C$  por 2h em ar para eliminação da quitosana, do glutardialdeído e demais resíduos orgânicos. Após essa primeira calcinação, as amostras foram submetidas a outras calcinações:  $700^{\circ}C = 1150^{\circ}C$  em atmosfera controlada de  $O_2$ . A segunda parte do pó precursor foi calcinado numa temperatura de  $350^{\circ}C$ por 4<br/>h sob fluxo de  ${\cal O}_2$  para eliminação total da quitos<br/>ana e do glutar<br/>dialdeído. Após os processos descritos anteriormente, as amostras se encontram prontas para serem analisadas. Um exemplo do procedimento experimental  $\acute{e}$  esboçado na Fig. (4.2).



Figura 4.2: Diagrama ilustrativo das etapas de síntese das amostras pelo método RCI.

As amostras foram compactadas em forma de pastilhas, aplicando uma pressão hidrostática de 3 toneladas, e submetidas a um tratamento térmico no forno tubular (Fig. (4.3)), permanecendo por 10 h na temperatura de  $1150^{\circ}C$ , após isso analisamos o material no Difratomêtro de Raio-X. Identificamos o aparecimento da fase nessas amostras com um alto grau de pureza, quando tratada termicamente a  $1150^{\circ}C$ . Novamente realizamos o procedimento de compactação dos pós, sendo que aplicando valores de 5 e 7 toneladas sobre o pastilhador, e então utilizando o mesmo tratamento térmico ( $1150^{\circ}C$  por 10h com fluxo de  $O_2$ ) obtemos novas pastilhas.



Figura 4.3: Forno Tubular.

## 4.3 Caracterização Estrutural

A caracterização estrutural das amostras foi feita usando a técnica de difração de raios X de pó (DRX) e os resultados refinados usando o método Rietveld.

#### 4.3.1 Difração de Raios-X

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas de um sólido. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração (Fig. (4.4)) [33] [34].



Figura 4.4: Esquema de difração de raios-X por planos de átomos de um cristal.

A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg (equação 4.1), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina):

$$2d_{hkl}\sin\Theta = n\lambda\tag{4.1}$$

onde  $d_{hkl}$  é o espaçamento interplanar dos planos difratantes com índices de Miller (hkl),  $\theta$  é o ângulo de difração de Bragg, n = 1, 2, 3, ..., e  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada. No entanto, as análises dos nossos materiais foram feitas em pós cristalinos sobre porta amostras de vidro neutro, utilizando-se de um difratômetro de raios-X, modelo Miniflex II da Rigaku, operando com fonte radiação de CuKa (1,5418). O detector foi variado de 30° à 80°. A Fig. (4.5) nos mostra o equipamento de Raios-X do Laboratório de Análises Ópticas e Magnéticas (LA-MOp) da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN), usado para a caracterização estrutural das amostras obtidas na execução do descrito trabalho.



Figura 4.5: Difratômetro de Raios-X do LAMOp.

A Fig. (4.6) apresenta de maneira esquemática o funcionamento de difratômetro de raios-X. O feixe de raios-X é gerado pela fonte S, após passar pelo colimador de placas paralelas A (fendas Soller) incide na amostra C, a qual é fixada sobre o suporte H. A amostra sofre uma rotação sobre o eixo O, perpendicular ao plano da figura. O feixe difratado passa pelos colimadores B e F e incide no detector de raios-X G, o qual está sobre o suporte E. Os suportes E e H são acoplados mecanicamente de modo que uma rotação da amostra por um ângulo de  $\theta$  graus é acompanhado pela rotação  $2\theta$  graus do detector. Este acoplamento assegura que o ângulo de incidência e o ângulo de reflexão serão iguais à metade do ângulo de difração  $2\theta$ , ou seja, para a realização de uma medida a amostra gira um ângulo  $\theta$ , enquanto o detector gira um ângulo  $2\theta$  [33].

O feixe difratado detectado pelo detector G é transformado em forma de contagem de pontos ("counts"); e expresso através de picos que se destacam do "background" (ou linha de base), registrados num gráfico de intensidade versus ângulo  $2\theta$ , constituindo-se o padrão difratométrico ou difratograma [35].



Figura 4.6: Diagrama esquemático de um difratômetro de raios-X [33].

O método Rietveld, por exemplo, é mais usado para análise quantitativa de materiais, pois analisa o difratograma como um todo e utiliza a intensidades individuais de cada passo angular, ao contrário de outros métodos que se baseia na comparaçãoo de intensidades dos picos característico de fases arbitrariamente.

#### 4.3.2 Refinamento Rietveld

O Método Rietveld é uma ferramenta comumente utilizada no estudo de materiais policristalinos, foi desenvolvido pelo físico holandês Hugo M. Rietveld e adaptada para difratometria de raios-x por Wiles e Young [36]. Esta técnica usa-se da modelagem dos picos experimentais que apresentam uma ou mais fases, tal modelagem é feita a partir da técnica de mínimos quadrados e do background do difratograma, o padrão obtido é ajustado a uma função  $y_i$ , que depende das variáveis do modelo estrutural adotado. As intensidades correspondentes as reflexões são obtidas por meio da equação:

$$y_i(cal) = \varphi_{rsi} \sum_{\varphi} \sum_{h\varphi} J_{h\varphi} L_{Ph\varphi} \mid F_{h\varphi} \mid^2 G_h a_h P_{h\varphi} + y_{bi}$$
(4.2)

Onde o índice  $\varphi$  refere-se a quantidade de fases cristalinas existentes nas medidas,  $\varphi_{rsi}$  é a correção da rugosidade superficial no ponto *i*, *S* é o fator de escala,  $J_h$  é a multiplicidade da reflexão h,  $L_{Ph}$  é o fator de Lorentz e de polarização,  $F_h$  é o fator de estrutura,  $G_{hi}$  e  $a_{hi}$  são respectivamente os valores da função de perfil e da função assimetria no i-ésimo ponto,  $P_h$  é a função para corrigir a orientação preferencial, e  $y_{bi}$  é a intensidade da radiação de fundo no i-ésimo ponto. A somatória em " $\varphi$ "leva em consideração todas as fases presentes na amostra e a somatória em " $h\varphi$ "leva em consideração a superposição de picos de todas as fases [37].

O método Rietveld inclui vários tipos de parâmetros e/ou funções, a saber: parâmetros da estrutura cristalina, fator de escala, radiação de fundo, parâmetro de perfil, etc [35]. A análise do tamanho de cristalito, D, foi feito usando a equação de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{4.3}$$

Onde K é o coeficiente de forma do ponto da rede recíproca,  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $\beta$  é a largura do pico á meia altura e  $\theta$  é o ângulo de Bragg.

Os resultados das medidas de DRX de pó foram refinados utilizando o método Rietveld. O software utilizado para o refinamento foi o MAUD (Material Analysis Using Difraction) que tem distribuição gratuita na internet, programa criado por Luca Lutterotti, no software inserimos os arquivos experimentais a serem ajustados seguidos da carta cristalográfica apropriada para cada amostra. Com o refinamento no MAUD obtemos características estruturais das amostras, como tamanho de partículas, densidade, parâmetro de rede, entre outros. A Fig. (4.7) mostra um exemplo de refinamento realizado com o software MAUD.



Figura 4.7: Exemplo de refinamento com o software MAUD

#### 4.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A Termogravimetria diferencial (TGA do inglês *Thermal Gravimetric Analy*sis) é uma térmica que permite detectar variações na massa de uma substância em relação a variações em sua temperatura, ou em relação ao tempo para uma temperatura fixa. Esta técnica é baseada no fato da maioria das substâncias reagirem ao aquecimento de diferentes formas. Entre essas reações podemos citar a corrosão, adsorção, perda de solventes, oxidação/redução, hidratação/desidratação, decomposição, entre outras, todas elas detetáveis pela mudança que provocam na massa total da amostra [38].

O equipamento da análise termogravimétrica é composto basicamente pela termobalança. A termobalança é um instrumento que permite a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, ou seja, à medida que ela é aquecida ou resfriada. A termobalança é composta principalmente por uma balança registradora, forno, suporte de amostra e sensor de temperatura, programador de temperatura do forno, sistema registrador e controle da atmosfera do forno. A Fig. (4.8) representa um diagrama de um equipamento de termogravimetria genérico.



Figura 4.8: Diagrama de um equipamento para análises termogravimétricas.

Os métodos termogravimétricos, Fig. (4.9), podem ser classificados como: dinâmico, em que a perda de massa é registrada continuamente à medida que a temperatura aumenta a uma razão constante ou linear; Isotérmico, quando a variação de massa da amostra é registrada em função do tempo mantendo-se a temperatura constante; e quasi-isotérmico, no momento em que a amostra começa a perder massa a temperatura é mantida constante até que a massa se estabilize, quando isto ocorre, o aquecimento é retomado, este procedimento pode se repetir em cada etapa da decomposição térmica [39].



Figura 4.9: Representação das curvas de TGA dinâmico e TGA isotérmico.

Nas curvas TGA, a perda de massa (expressa no eixo vertical em porcetagem) é caracterizada por duas temperaturas (eixo horizontal)  $T_i$ (inicial) e  $T_f$ (final). A temperatura inicial de decomposição é a temperatura na qual a variação da massa acumulada atinge o valor que a termobalança é capaz de detectar. A temperatura final é a temperatura na qual a variação de massa acumulada atinge seu máximo de degradação, correspondendo ao término da reação. A diferença entre as duas temperaturas é chamada de intervalo de reação. Dada a complexidade da substância, curvas mostrandos vários patamares, decrescimento e até incremento no peso (no caso de oxidação), podem ser observadas. A quantidade de amostra utilizada em uma medida de TGA costuma ser de poucas miligramas, visando principalmente evitar grandes gradientes de temperatura presentes em quantidades maiores de amostra. Nossas medidas de TGA foram efeitas em um termogravimétrico, modelo STA-449 F3 JUPITER de marca Netzsch, no laboratório de análise químicas da UERN. O equipamento tem capacidade de trabalhar com atmosferas de ar, vácuo, gases reativos ou gases inertes, a uma taxa máxima controlada de 250 ml/min. Os dados podem ser armazenados diretamente em um computador e um software especializado permite a visualização da curva em tempo real, podendo estes ser exportados para realização de análises posteriores.

#### 4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um poderoso instrumento para a análise microestrutural de materiais sólidos, o qual nos fornece uma imagem de fácil interpretação. O MEV tem uma eficiência que fica entre o microscópio óptico (MO) e o microscópio eletrônico de transmissão (MET). O MEV tem uma grande vantagem em relação ao microscópio ótico (MO), pois apresenta alta resolução na ordem de 2 a 5nm, cerca de 20 a 50 angstroms (Fig. (4.10)).

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca.



Figura 4.10: Desenho esquemático para comparação entre microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura.

Atualmente, temos aparelhos modernos que permitem aumentos de 1.000.000 vezes ou mais, para a maior parte de materiais sólidos, conservando a profundidade de campo compatível com a observação de superfícies rugosas. O MEV é um aparelho que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Sua utilização é comum em biologia, odontologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina e geologia.

O MEV teve seu início com o trabalho do M. Knoll (1935). Mais adiante, em 1938, o pesquisador Von Ardenne, construiu o primeiro microscópio eletrônico de transmissão. Mas somente na década de 40 é que surgiu o primeiro microscópio eletrônico de varredura, o qual foi confeccionado pelos laboratórios da RCA. Tal microscópio usava um feixe de elétrons secundários para se obter a imagem. Contudo mesmo com tanto avanço tecnológico somente na década de 60 é que veio a surgir o primeiro microscópio eletrônico de varredura comercial. O qual foi contraído pela Cambridge Scientific Instrument (Fig. (4.11)).



Figura 4.11: O primeiro microscópio eletrônico de varredura na Universidade de Cambridge, e a primeira imagem (amostra de alumínio atacada).

### 4.3.5 Os componentes do MEV

O MEV é constituído basicamente de uma coluna ótico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de demagnificação), de uma unidade de varredura, da câmara da amostra, de um sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem, conforme pode ser visto no diagrama abaixo (Fig. (4.12)).



Figura 4.12: Diagrama esquemático dos componentes do MEV.

O primeiro componente a ser comentado será o canhão de elétrons. O canhão de elétrons é usado para produção do feixe de elétrons e a sua aceleração no interior da coluna ótico-eletrônica (coluna onde fica localizado o canhão de elétrons e as lentes condensadoras). O diâmetro do feixe de elétrons produzidos pelo canhão é muito grosseiro para produzir uma boa imagem em grandes aumentos e assim tal feixe deve ser reduzido pelas lentes eletromagnéticas. Existem alguns tipos de canhões de elétrons, mas o mais usado é formado por três componentes (tipo triodo). O triodo é constituído de um filamento de tungstênio, o qual atua como um cátodo, um cilindro de Wehnelt e o anodo, Fig. (4.13).



Figura 4.13: Diagrama esquemático do triodo

O filamento de tungstênio é aquecido devido a passagem de corrente elétrica por ele, quando o filamento atinge uma temperatura de 2700 K, temos a emissão de elétrons. Tais elétrons são repelidos pela polarização negativa da grade catódica. Efetivamente, o cilindro de Wehnelt e o anodo funcionam como um sistema de lentes eletrostáticas, resultando em uma produção de feixe de elétrons com pequeno diâmetro, focalizado num ponto de encruzamento, próximo ao orifício do anodo. Este ponto de encruzamento é o primeiro foco e é uma imagem da área de emissão do filamento, cujo tamanho depende do valor da imagem da tensão aplicada na grade.

É importante que a imagem do primeiro foco seja menor possível porque a função das lentes condensadoras é a de tornar o feixe eletrônico divergente quando se afasta do canhão, em um feixe o mais fino possível, monocromático e focado na superfície da amostra. O diâmetro do "encruzamento" é o ponto de partida para a colimação e focagem do feixe eletrônico sobre a amostra. Se o diâmetro do encruzamento for grande, pode haver perda de resolução ou as lentes magnéticas serão muito solicitadas para colimarem e assim não haver perda de desempenho da coluna.

Observa-se do exposto acima que a resolução de um MEV não depende apenas da tensão de aceleração utilizada, mas também do desempenho das lentes condensadoras e do número de elétrons que se consegue tirar do filamento, mantendo a área de emissão a menor possível.

É sabido que para termos um feixe de elétrons estacionário sobre a amostra é necessário depois da formação dos elétrons pelo canhão eletrônico uma focagem deste feixe sobre a superfície da amostra. Este feixe defletido sobre a amostra na direção x e y,(Fig. (4.14)).



Figura 4.14: Varredura do feixe de elétrons.

Esta varredura do feixe de elétrons pelas bobinas defletoras é também acompanhada pela deflexão de sua imagem no vídeo. O aumento da varredura da imagem é simplesmente a relação entre o tamanho da imagem no vídeo pelo tamanho da área varrida na amostra. Como o tamanho da imagem do vídeo não varia, as bobinas de deflexão é que serão as responsáveis pelo aumento da amostra. Quanto maior o aumento, menor a região varrida e menor a deflexão do feixe.

E muito importante do fato de se poder variar o aumento da imagem somente variando a área varrida sem ter que modificar outros parâmetros do MEV. Uma conseqüência é a possibilidade do operador selecionar um aumento maior do que o desejado para a imagem, podendo então focar adequadamente o feixe na amostra e com isso obter uma correta focagem.

Conforme pode ser observado na figura acima, o tamanho do feixe considerado ideal, para um determinado aumento, é aquele cujas bordas do feixe tocam levemente a linha anteriormente varrida. Se o diâmetro do feixe é muito grande, ocorre uma sobreposição das linhas varridas e o resultado é uma imagem fora de foco.

Para finalizar nosso pequeno relato desta poderosa técnica de caracterização falaremos do processamento e interpretação da imagem obtida pela interação elétronamostra. Esta interação é de bastante relevância, pois nos informa da natureza da amostra incluindo composição, topografia, potencial eletrostático, campo magnético local e outras propriedades da amostra.

O elétron do feixe eletrônico ao atingir a superfície da amostra irá interagir com os átomos da amostra. Como conseqüência da presença do potencial atômico e nuclear da amostra este elétron sofrerá modificação na sua velocidade inicial. Esta variação da velocidade pode ser somente na direção ou pode ocorrer tanto na direção quanto no módulo (magnitude).

As interações nas quais ocorre a mudança na trajetória do elétron, sem que ocorra variação na sua energia cinética são ditas interações elásticas. Aquelas em que há transferência de energia do elétron primário (ep) para os átomos da amostra são chamadas de interações inelásticas.

Entretanto, para uma correta interpretação e necessário também levar em

conta a presença dos elétrons do próprio átomo. O elétron do feixe ao penetrar no átomo irá interagir também com os elétrons ao redor do átomo resultando principalmente em espalhamento inelástico do elétron e transferência de energia para o átomo. Como resultado destas interações, elétrons das várias camadas do átomo poderão ser liberados.

Contudo a amostra ficará com um excesso de elétrons, devido a tal excesso um revestimento metálico muito fino é aplicado sobre a superfície de materiais não condutores, tal metalização consiste na precipitação de uma película de ouro, paládio ou carbono, para nossas amostras usamos uma metalização a base de carbono. As imagens são obtidas através dos elétrons retroespelhados (BCE) e secundários (SE) emitidos pelo material. As imagens obtidas para esta dissertação foram feitas no microscópio eletrônico de varredura de alta resolução MEV-FEG, modelo Mira3 LMU da TESCAN, com espectrômetro de energia dispersiva EDS acoplado, modelo X-ACT da Oxford. Como trata-se de um método de caracterização não destrutivo, podemos reutilizar as amostras para estudos posteriores ou então para medidas complementares.

## 4.4 Caracterização Magnética

#### 4.4.1 Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV)

O magnetômetro de amostra vibrante (MAV) foi um aparelho desenvolvido na década de 50 por Simon Forner [40], ele é o mais utilizado nos laboratórios de pesquisas devido seu bom desempenho, baixo custo e simplicidade de funcionamento. Este poderoso aparelho faz medidas de magnetização em função da temperatura e do campo magnético utilizando como princípio a lei de indução de faraday.

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \tag{4.4}$$

Está equação afirma que a variação temporal de indução magnética  $\vec{B}$  num dado ponto do espaço  $\vec{r}$  origina um campo elétrico naquele ponto. Com este conhecimento podemos escrever o valor da diferença de potencial para uma bobina de nvoltas e seção transversal de área A.

$$V = -nA\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \tag{4.5}$$

Se a bobina é posicionada em um campo magnético constante, temos que:

$$\vec{B} = \mu_0 H \tag{4.6}$$

consequentemente teremos:

$$vdt = -nA\mu_0 \vec{M} \tag{4.7}$$

Isso significa que o sinal de saída da bobina é proporcional à magnetização M, mas independente do campo magnético no qual o valor de M é determinado.

Os principais componentes de um MAV são a fonte de corrente, eletroímã, bobinas captadoras, sistemas de vibração da amostra, sensor campo magnético, amplificador "Look-in", sistema de refrigeração e computador. A Fig. (4.15) mostra um esquema simplificado de com funciona um MAV.



Figura 4.15: Esquema de funcionamento do MAV.

O funcionamento do MAV é da seguinte maneira: a fonte de corrente elétrica fornece pra o eletroímã uma corrente o qual vai gerar um determinado campo magnético numa região onde está localizada a amostra. A amostra é fixa na extremidade de uma haste rígida de material não magnético e outra extremidade é fixa a um alto-falante que fornece uma frequência de oscilação para o sistema haste-amostra [41].

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 atravès 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.

É possível realizar medidas em baixas temperaturas com o auxílio de um sistema de refrigeração, conectado ao MAV. A Fig. (4.16) mostra um MAV que foi montado no LAMOp (Laboratório de análises magnéticas e ópticas) da UERN, o qual foi usado para realização de algumas medidas magnéticas das amostras deste trabalho.



Figura 4.16: Magnetômetro de Amostra Vibrante do LAMOp.

Com MAV da UERN é possível realizar medidas magnéticas em temperatura ambiente e em baixas temperaturas em torno de 9 K. As medidas de magnetização podem ser realizadas em função do campo magnético aplicado, assim como, em função da temperatura. O campo magnético máximo aplicado é de aproximadamente 12 kOe (1,2 T). Os dados são lidos e interpretados graficamente pelo software Labview 8.5 e mostradas no computador.

#### 4.4.2 Sistema de Medidas de Propriedades Físicas (PPMS)

Para realizar as medidas de magnetização mas precisas, utilizamos o equipamento comercial PPMS (Physical Property Measurement System) da Quantum Design. Esse equipamento possibilita realizar medidas de magnetização, calor específico ou resistividade em função da temperatura (2 a 400 K) ou campo magnético (-9 a 9 T). A vantagem de se utilizar o PPMS é que as medidas são feitas com uma pequena quantidade de amostras e além de tudo ele apresenta uma interface de fácil manuseio a qual permite efetuar-se análise dos dados durante as medidas (Fig. (4.17)).

O equipamento consiste principalmente de um cilindro grande com diâmetro interno de aproximadamente 7,7 mm, onde é colocado um flange com a amostra. Existem bobinas ao longo do cilindro que geram os campos magnéticos necessários para as medidas. A técnica de medida de magnetização DC funciona da seguinte forma: a amostra, magnetizada, é submetida a um movimento oscilatório, paralelo ao eixo do cilindro. As bobinas, chamadas de bobinas de detecção, montadas junto ao cilindro, induzem uma força eletromotriz (fem) produzida pelo movimento da amostra, processo semelhante ao VSM. Esse sinal induzido é proporcional ao momento magnético associado à amostra (variação do fluxo magnético) e à velocidade da amostra durante esse movimento. Portanto, sabendo-se a velocidade de movimentação da amostra, juntamente com o sinal induzido, podemos obter a resposta magnética da amostra.

O equipamento dispõe de software que acompanha tal variação e, programandose as rotinas desejadas, tais como aumento/diminuição do campo magnético ou temperatura, definimos o número de pontos e o intervalo de medidas, taxa de variação de temperatura, etc. Dessa forma, é possível de se obter tais curvas. O PPMS é controlada pelo Modelo 6000, um dispositivo controlado por um microprocessador sofisticado, que elimina a necessidade de usar ou comprar pontes externos, fontes de corrente ou de tensão, ou amplificadores de lock-in. A Fig.(4.17) mostra uma segue a foto do PPMS utilizado no Lamop-Uern.



Figura 4.17: PPMS do Lamop-Uern.

# Capítulo 5 Resultados e Discussões

Este capítulo é dedicado à discussões sobre os diferentes resultados obtidos nas amostras peroskitas tipo:  $La_{0.7}Ba_{0.3-x}Sr_xMnO_3(0 \le x \le 0.3)$ .

# 5.1 Análise Termogravimétrica (TG)

Análise Termogravimétrica (TG) foi feita nas seguintes amostras:  $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ ,  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  e  $La_{0.7}Ba_{0.15}Sr_{0.15}MnO_3$ , onde se pretende observar a perda de massa de uma substância em função da temperatura. A Fig. (5.1) mostra os resultados de TG para todas as amostras. Podemos obervar uma primeira perda de massa até aproximadamente uma temperatura de  $170^{\circ}C$  devido a eliminação de água residual dos nitratos hidratados, seguida por uma segunda perda de massa até T =  $320^{\circ}C$  com a queima do polímero quitosana. Em torno de T =  $420^{\circ}C$ , há outra perda de massa acontece nas temperaturas  $550^{\circ}C$ ,  $600^{\circ}C$  e  $670^{\circ}C$  para as amostras  $La_{0.7}Ba_{0.15}Sr_{0.15}MnO_3$ ,  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  e  $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ , respectivamente. Estes resultados indicam que a temperatura de  $700^{\circ}C$  usada para a calcinação das amostras é suficiente para formação da fase perovskita.



Figura 5.1: Análise Termogravimétrica das amostras feitas no Laboratório de Cromatografia - UERN.

## 5.2 Difração de Raios-X

As amostras obtidas atráves do processo RCI foram submetidas à difração de raios-X.

A medida de difração do pó foi registrado no intervalo  $2\theta = 15^{\circ} - 85^{\circ}$  com taxa de  $0,02^{\circ}/s$ . O pó foi caracterizado por análise microestrutural isotrópica através do refinamento Rietveld dos dados da difração de raios-X pelo programa Maud.
Os difratogramas de raios-X das manganitas tipo  $La_{0.7}Ba_{1-x}Sr_xMnO_3$  (0.15  $\leq x \leq 0.3$ ) calcinadas inicialmente na temperatura de 350°C são mostrados nas Figs. (5.2) e (5.3). Estas amostras denominamos de precursoras. A Fig. (5.2) mostra o DRX da amostra  $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ , os picos de Bragg foram indexados com as fases cristalinas de  $BaCO_3$ ,  $MnCO_3$  e  $Mn_2O_4$ . Na Fig. (5.3) foram identificadas as fases cristalinas de  $SrCO_3$ ,  $MnCO_3$  e  $Mn_2O_4$ . A estrutura cristalina das manganitas estudadas são formadas a partir dessas fases. Também podemos observar nestas figuras a formação inicial da fase cristalina da perovskita através do pico localizado em  $2\theta \sim 32, 5^{\circ}$  é o plano cristalino [110] da fase cristalina de  $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ . Tais resultados estão de acordo com as análises de (TGA), onde observa-se que para temperaturas inferiores a 700°C, ainda obtemos uma grande quantidade de material orgânico.



Figura 5.2: Difração de raios-X da amostra  $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$  calcinada em 350°C por 2 h.

Na Fig. (5.4) temos medidas de difração de raios-X, refinadas pelo método

Fases	$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	$La_{0.7}Ba_{0.15}Sr_{0.15}MnO_3$	$La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$
$La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$	-	-	79%
$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	60,0%	-	-
$La_{0.7}Ba_{0.15}Sr_{0.15}MnO_3$	-	57,8%	-
$SrCO_3$	5,3%	34,8%	-
$MnCO_3$	34,7%	3%	5,8%
$Mn_2O_4$	-	4,2%	3,3%
$BaCO_3$	-	-	11,2%

Tabela 5.1: Fases encontradas com o refinamento MAUD.

Rietveld, das manganitas tipo  $La_{0.7}Ba_{1-x}Sr_xMnO_3$  (0.15  $\leq x \leq$  0.3) calcinadas na temperatura de 350°C em fluxo de  $O_2$ . Nessas amostras é evidente a formação da fase em temperatura abaixo de 700°C, porém o refinamento mostra uma certa quantidade de impurezas. Na amostra de  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  (Fig. (5.4)(a)), o refinamento identificou a formação de três fases:  $SrCO_3$ ,  $MnCO_3$  e  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ . Em  $La_{0.7}Ba_{0.15}Sr_{0.15}MnO_3$  (Fig. (5.4)(b), temos a identificação de quatro fases:  $Mn_2O_4$ ,  $SrCO_3$ ,  $MnCO_3$  e  $La_{0.7}Ba_{0.15}Sr_{0.15}MnO_3$ . Já em  $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$  (Fig. (5.4)(c), identificamos:  $BaCO_3$ ,  $Mn_2O_4$ ,  $MnCO_3$  e  $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ . Na Tabela (5.1) mostramos as proporções das fases encontradas em cada amostra refinada.



Figura 5.3: Difração de raios-X da amostra  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  calcinada em 350°C por 2 h.

A Fig. (5.5) revela por sua vez a formação de picos mais estreitos e bem definidos, característicos de um material com boa cristalinidade. Estas amostras foram tratadas termicamente em temperatura de 700°C em fluxo de  $O_2$ , onde se obteve a fase cristalina pura das manganitas com estrutura ortorrômbica e grupo espacial Pbnm:cab [3]. Na amostra  $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$  observamos ainda pequenos traços de impurezas como a presença de  $BaCO_2$  e  $La_2O_3$  que ainda não foram decompostos para a formação da fase perovskita. Os parâmetros estruturais foram obtidos através do programa de indexação e refinamento de DRX, Maud (versão 2.24) e com a ajuda do banco de dados do portal de pesquisa (www.crystallography.net). Para as amostras tratadas à uma temperatura de 1150°C em fluxo de  $O_2$ , identificamos um alto grau de pureza em cada composição (Fig. (5.6)).



Figura 5.4: (a)Refinamento da amostra  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ , com duas fases identificadas:  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  (Laranja) e  $SrCO_3$  (Azul).(b) Refinamento da amostra  $La_{0.7}Ba_{0.15}Sr_{0.15}MnO_3$ , com três fases identificadas:  $La_{0.7}Ba_{0.15}Sr_{0.15}MnO_3$  (Lilás),  $Mn_2O_4$  (Rosa) e  $MnCO_3$  (Vinho). (c)Refinamento da amostra  $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ , com quatro fases identificadas:  $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$  (Verde),  $Mn_2O_4$  (Rosa),  $BaCO_3$  (Amarelo) e  $MnCO_3$  (Vinho)



Figura 5.5: Difração de raios-X das amostras  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ ,  $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$  e  $La_{0.7}Ba_{0.15}Sr_{0.15}MnO_3$  sinterizadas em 700°C em fluxo de  $O_2$ .



Figura 5.6: Difração de raios-X das amostras  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ ,  $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$  e  $La_{0.7}Ba_{0.15}Sr_{0.15}MnO_3$  sinterizadas em 1150°C em fluxo de  $O_2$ .

Amostras	Temperatura (° $C$ )	$D_m(nm)$	Parâmetros de rede (Å)
$La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$	$700^{\circ}C$	20,76	a = 5,5396; b = 5,4982; c = 7,7677
$La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$	$1150^{\circ}C$	108,06	a = 5,5256; b = 5,4974; c = 7,7992
$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	$700^{\circ}C$	36,67	a = 5,5002; b = 5,4597; c = 7,7133
$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	$1150^{\circ}C$	106,17	a = 5,490; b = 5,4413; c = 7,7306
$La_{0.7}Ba_{0.15}Sr_{0.15}MnO_3$	$700^{\circ}C$	32,0	a = 5,4681; b = 5,4930; c = 7,7832
$La_{0.7}Ba_{0.15}Sr_{0.15}MnO_3$	$1150^{\circ}C$	72,46	a = 5,5099; b = 5,4751; c = 7,7686

Tabela 5.2: Parâmetros de rede e diâmetro médio das partículas das amostras utilizando o MAUD.

A Tabela (5.2) mostra alguns parâmetros obtidos por difração de raios-X na série de amostras produzidas pelo método RCI, tratadas termicamente à 700°C e 1150°C em fluxo de  $O_2$ . Os resultados estão de acordo com os valores já reportados na literatura [23]. Moreira e *et al* [2], calcinou amostras de  $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ , variando a temperatura de 873 K para 1273 K, obtendo diâmetro médios das partículas em torno de 20 à 95 nm. Apartir dos resultados mostrados, notamos que a temperatura de calcinação das amostras influência consideravelmente na microestrutura da amostra, onde observamos um aumento no diâmetro médio das partículas com o aumento da temperatura.

Na Fig. (5.7), mostramos um difratograma de raios-X da amostras  $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ , sinterizadas em 1150°C em fluxo de  $O_2$ , variando a pressão de compactação no processo de produção das pastilhas. Os parâmetros de rede e os diâmetros médios das partículas estão expressos na tabela (5.3).

Amostras	Pressão (MPa)	$D_m(nm)$	Parâmetros de rede (Å)
$La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$	0,374	108,06	a = 5,5256; b = 5,4974; c = 7,7992
$La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$	0,624	78,26	a = 5,5455; b = 5,5137; c = 7,8094
$La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$	0,873	113,13	a = 5,5113; b = 5,5318; c = 7,8097

Tabela 5.3: Parâmetros de rede e diâmetro médio das partículas das amostras de  $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ , prensadas em 0,374 MPa, 0,624 MPa e 0,873 MPa, utilizando o MAUD.



Figura 5.7: Difração de raios-X da amostra  $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ , sinterizadas em 1150°C em fluxo de  $O_2$ , e compactadas em diferentes pressões.

#### 5.3 Microcospia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microcospia Eletrônica de Varredura é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise das características microestruturais de materiais sólidos, podendo fornecer rapidamente informações morfológicas da amostra. As Figs. (5.8) (a)-(b)-(c)-(d) mostram imagens de microscopia eletrônica de varredura para a pastilha composta por  $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3 \text{ em } 0,374 \text{ MPa}$ , em diferentes resoluções. As imagens com menor magnificação (300x e 1000x) mostram a microestrutura superficial das pastilhas. Pode-se observar pouca porosidade indicando que a compactação e o tratamento térmico foram suficientes para uma boa sinterização do material. Nas Figs. (5.9), (5.10), (5.11) e (5.12) observamos imagens com diferentes ampliações nas pastilhas de  $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$  com aplicação de 0,374 MPa<br/>, 0,624 MPa e 0,873 MPa. As medidas fornecem informações morfológicas do material. Identificamos a partir das imagens que a pressão se torna um parâmetro de influência nas propriedades físicas das amostras. Podemos observar nas imagens de MEV com magnificação de 1000x que a variação da pressão modificou visivelmente a superfície da amostra. A amostra de  $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$  cuja a pressão aplicada de foi de 0,624 MPa mostra uma superfície mais densa e, consequentemente, melhor efeito na sinterização do material. Isto ocorre por que nesta amostra o efeito da pressão fez com diminuíssem os tamanhos das partículas e portanto, melhor compactação e maior densidade o que colabora com o processo de sinterização. Isto pode ser bem visto nas três imagens (ver Fig. (5.11)) comparativas feitas com as amostras obtidas sob diferentes pressões.



Figura 5.8: Imagens de MEV com ampliação de 300x (a), 1000x (b), 20000x (c) e 30.000x (d) na pastilha composta por  $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ , feitas no LAMOp-UERN.



Figura 5.9: Imagens de MEV com ampliação de 300x na pastilha composta por  $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$  com aplicação de 0,374 MPa (a), 0,624 MPa (b) e 0,873 MPa (c).



Figura 5.10: Imagens de MEV com ampliação de 1.000x na pastilha composta por  $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$  com aplicação de 0,374 MPa (a), 0,624 MPa (b) e 0,873 MPa (c).



Figura 5.11: Imagens de MEV com ampliação de 20.000x na pastilha composta por  $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$  com aplicação de 0,374 MPa (a), 0,624 MPa (b) e 0,873 MPa (c).



Figura 5.12: Imagens de MEV com ampliação de 30.000x na pastilha composta por  $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$  com aplicação de 0,374 MPa (a), 0,624 MPa (b) e 0,873 MPa (c).

### 5.4 Medidas de Magnetização

As medidas de magnetização das amostras feitas em um magnetômetro de amostra vibrante (MAV) e em um Sistema de Medidas de Propriedades Físicas (PPMS), instalado no LAMOp da UERN. Foram realizadas medidas de histereses magnéticas à temperatura ambiente com campo máximo de 12 kOe e medidas Zero-Field-Cooling e Field-Cooling sob campo magnético de 50 Oe e 100 Oe. A Fig. (5.13) mostra a magnetização em função da temperatura (M x T), para as amostras  $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ ,  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  e  $La_{0.7}Ba_{0.15}Sr_{0.15}MnO_3$ , todas prensadas em 3 toneladas, respectivamente. Para estas amostras podemos observar uma dependência da temperatura  $T_C$  com a quantidade de estrôncio (Sr). Na amostra de  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ ,  $T_C$  é de aproximadamente 347 K, já a amostra de  $La_{0.7}Ba_{0.15}Sr_{0.15}MnO_3$ , tem-se  $T_C$  de aproximadamente 338 K, enquanto que a amostra de  $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ ,  $T_C$  cai para 288 K. Tal comportamento ocorre devido a presença do Sr na rede cristalina. A substituição parcial do Ba pelo Sr leva a mudanças microestruturais, que interfere diretamente na temperatura de Curie  $(T_C)$ .



Figura 5.13: Medidas de ZFC e FC em 50 Oe nas pastilhas composta de:  $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ ,  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  e  $La_{0.7}Ba_{0.15}Sr_{0.15}MnO_3$  Realizadas no LAMOp-UERN.

Já a Fig. (5.14), ressalta a influência da pressão de compactação sobre  $T_C$ . Neste caso observamos claramente um shift na temperatura de Curie. Como se tinha mensionado anteriormente a amostra de  $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$  compactada em 0,374 MPa possui  $T_C$  de aproximadamente 288 K, já para a mesma amostra agora prensada em 0,624 MPa,  $T_C$  é de aproximadamente 330 K. Esse deslocamento de  $T_C$  ocorre devido o efeito da pressão, a componente ferromagnética ocasiona uma diminuição do comprimento da ligação Mn - O - Mn, levando assim, um aumento de  $T_C$ .



Figura 5.14: Medidas de ZFC e FC em 50 O<br/>e nas pastilhas composta de:  $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$  compactadas em 0,374 MPa e 0,624 MPa.

Nas curvas de magnetização em função da temperatura das medidas de  $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ e  $La_{0.7}Ba_{0.15}Sr_{0.15}MnO_3$ , calcinadas em 350 °C em  $O_2$ , foram realizadas resfriando a amostra em campo nulo (ZFC) e em seguida foi aplicado o campo magnético (100 Oe). A temperatura foi aumentada lentamente e foi medido o momento magnético até 310 K. Por fim a amostra foi resfriada lentamente com este campo aplicado (FC) e medido o momento magnético. Na Fig. (5.15), observamos a curva ZFC da amostra  $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$  com campo de 100 Oe, vemos que a magnetização aumenta rapidamente com a temperatura em seguida tem um aumento com taxa menor e constante até chegar à temperatura de Curie aproximadamente 147,51K e a de irreversibilidade magnética de 187,25 K, para o estado paramagnético.



Figura 5.15: Curvas de magnetização em função da temperatura para a amostra de  $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$  com campo aplicado de 100 Oe.

Na Fig. (5.16) temos as curvas de magnetização para a amostra  $La_{0.7}Ba_{0.15}Sr_{0.15}MnO_3$ com campo aplicado de 100 Oe. Da figura podemos observar uma diminuição da magnetização com o aumento da temperatura, e uma irreversibilidade magnética em torno de 260 K, já a temperatura de Curie para esta amostra encontra-se acima de 300 K, o que justifica o comportamento magnético dela em 300 K.



Figura 5.16: Curvas de magnetização em função da temperatura para a amostra de  $La_{0.7}Ba_{0.15}Sr_{0.15}MnO_3$  com campo aplicado de 100 Oe.

Curvas de histereses MxH em temperaturas pré-estabelecidas, sob campo magnético aplicado variando de -15 kOe até +15 kOe foram obtidas para os compostos  $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$  e  $La_{0.7}Ba_{0.15}Sr_{0.15}MnO_3$ , calcinadas em 350 °C em  $O_2$ . As curvas de histereses MxH obtidas em T = 10 K, são mostradas nas Fig. (5.17) e (5.18). A Fig. (5.17) mostra a curva de histerese para a amostra  $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ feita em 300K , tem-se uma comportamento linear da magnetização, típico de uma material paramagnético. O que corrobora com as informações tiradas desta mesma amostra nas curvas MxT, onde a temperatura de Curie é de aproximadamente 147,51 K. Já a curva feita em 10K confirma o nossa observação onde tem-se uma curva típica de um material ferromagnético com baixo campo coercivo (0,16 kOe) e fraca remanência (5,22 emu/g).



Figura 5.17: Ciclos de histerese magnética (MxH), sob temperaturas constantes de T = 10 K e T = 300 K, para o composto de  $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ .

Já a amostra  $La_{0.7}Ba_{0.15}Sr_{0.15}MnO_3$  calcinada em  $O_2$  apresenta um comportamento magnético diferente da amostra  $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ , claramente observamos, na fig. (5.18), que a curva MxH feita em temperatura ambiente apresenta um comportamento superparamagnético. Enquanto que o mesmo material em 10 K é puramente ferromagnético.



Figura 5.18: Ciclos de histerese magnética (MxH), sob temperaturas constantes de T = 10 K e T = 300 K, para o composto de  $La_{0.7}Ba_{0.15}Sr_{0.15}MnO_3$ .

A Fig. (5.19) mostra os resultados das medidas de curva de histerese magnética, feitas em 300 K, nas amostras de:  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ ,  $La_{0.7}Ba_{0.15}Sr_{0.15}MnO_3$  e

 $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$  sinterizadas em 1150 °C. Das curvas podemos perceber um comportamento típico de um material ferromagnético. Para essas amostras observamos que o valor de medida da magnetização de saturação  $(M_S)$  possui uma dependência com a quantidade de Sr na rede. Na tabela (5.4) observamos claramente a dependência da magnetização das amostras com a quantidade de Sr. Tais resultados são oriundos da misturas de valências dos íons de Mn, na rede o que é decorrente da inserção do elemento Sr.



Figura 5.19: Curvas de histerese das pastilhas  $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ ,  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  e  $La_{0.7}Ba_{0.15}Sr_{0.15}MnO_3$  analisadas no LAMOp-UERN.

Amostras	$La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$	$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	$La_{0.7}Ba_{0.15}Sr_{0.15}MnO_3$
$M_S \ (emu/g)$	33,3	73	45,8
$M_R \ (emu/g)$	7,4	15	8,7
$H_C$ (kOe)	0,18	0,19	0,17

Tabela 5.4: Magnetização de saturação  $(M_S)$ , remanência  $(M_R)$  e campo coercitivo  $(H_C)$  das amostras.

Na Fig. (5.20), temos curvas de histerese para a amostra  $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ , em 3 pressões distintas, 0,374 MPa, 0,674 MPa e 0,873 MPa. Das curvas podemos observar uma leve mudança na magnetização de saturação em relação a mesma amostra sem influência de pressão. Observamos que a amostra de prensada sob 0,374 MPa tem um menor valor de magnetização de saturação, em torno de 26,7 emu/g, já as amostras prensada em 0,674 MPa e 0,873 MPa apresentam uma magnetizaçãode saturação maior de 46,9 emu/g, o que representa um ganho de 57% no valor da magnetização de campo máximo. Outro fato interessante, é que devido a pressão, temos uma mudança na forma da curva, indicando que as amostras sob alta pressão não irão saturar para campos baixos.

Kamenev *et al*, encontraram resultados similares, onde observou uma mudança microestrutural e magnética em manganitas tipo  $La_{0.835}Sr_{0.165}MnO_3$ , produzidas em diferentes pressões [42].



Figura 5.20: Curvas de histerese das pastilhas  $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ , prensadas em 0,374 MPa, 0,674 MPa e 0,873 MPa.

#### 5.5 Conclusões

Neste trabalho estudamos e sintetizamos propriedades estruturais e magnéticas das nanopartículas de  $La_{0.7}Ba_{0.3-x}Sr_xMnO_3$  ( $0.0 \le x \le 0.3$ ) sintetizadas pelo método de reação por coordenação iônica (RCI). As amostras foram calcinadas em diferentes condições atmosféricas e temperaturas, e sinterizadas sob diferentes pressões atmosféricas. Os refinamentos Rietveld dos difratogramas de raios-X mostraram que para as amostras calcinadas em  $350^{\circ}C$  em ar apresentam grande quantidade de resíduos orgânicos. Estes resultados são de acordo com as análises termogravimétricas, nas quais foi observada que para temperaturas acima de 700 °C não há mais perda de massa nas amostras. Entretanto, quando as amostras são calcinadas a  $350^{\circ}C$  em fluxo de  $O_2$ , observou-se a formação da fase cristalina da manganita em temperatura abaixo de 700°C com a presença de poucas impurezas, como carbonatos de bário, estrôncio e manganês.

As amostras foram compactadas em formato de pastilhas sob diferentes pressões hidrostáticas e depois passaram por duas sinterização: 700°C e 1150°C, em fluxo de  $O_2$ . O refinamento das duas amostras sinterizadas em 700°C e 1150°C, identificou uma fase policristalina pura com estrutura cristalina ortorrômbica e grupo espacial Pbnm:cab. Os diâmetros médios das partículas obtidos para as amostras sinterizadas em 700°C em fluxo de  $O_2$ , foram em torno de 35 nm, já para as amostras 1150°C em fluxo de  $O_2$ , foram em torno de 100 nm.

Amostras de  $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$  sinterizadas em 1150°C em fluxo de  $O_2$ , foram submetidas à pressões hidrostáticas de 0,374 MPa, 0,674 MPa e 0,873 MPa. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelam que a pressão se torna um parâmetro de influência nas propriedades físicas das amostras. Observa-se na medida em que aumentamos o valor da pressão sobre a pastilha, o tamanho das partículas diminuiu tornando o material bem compacto e com nanopartículas com formato aproximadamente esféricos. O que está de acordo com o refinamento feito nessas amostras.

Medidas de magnetização em função do campo magnético e da temperatura mostram que tais perovskitas possuem um comportamento tipicamente ferromagnético e que parâmetros como campo coercitivo, remanência, magnetização de campo máximo e a temperatura de Curie  $T_C$  possui uma dependência com a quantidade de Sr, temperatura de calcinação e pressão hidrostática neste material. Já as medidas de FC e ZFC na magnetização revelam uma forte irreversibilidade magnética nessas amostras oriunda da interação interpartículas monodomínios e de um comportamento tipo vidro de spin. O comportamente vidro de spin nessas amostras é uma proposta para dar continuidade ao trabalho já realizado. Propomos como perspectivas futuras:

- Fazer medidas de susceptibilidade em função da frequência para verificar se realmente existe uma fase tipo vidro de spin nestas amostras;
- Medidas de Resistividade, afim de observar o caráter metal-isolante para estas amostras;
- Medidas de Magnetoimpedância;
- Sinterizar e estudar novas amostras com concentrações maiores de Sr.

# Apêndice A Outras medidas realizadas

Após o processo de calcinação e sinterização as amostras foram compactadas em forma de pastilhas, aplicando uma pressão hidrostática de 0,374, 0,624 e 0,873 MPa e submetidas a um tratamento térmico no forno tubular, permanecendo por 10 h na temperatura de 1150 °C. Medidas de resistência elétrica foram feitas nessas pastilhas, com a ajuda de um multímetro digital e obtemos os seguintes valores mostrados na tabela (A.1).

Pressão (MPa)	$La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$	$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	$La_{0.7}Ba_{0.15}Sr_{0.15}MnO_3$
0,374	$800 \ \Omega$	$7 \Omega$	$450 \ \Omega$
0,624	$520 \ \Omega$	8 Ω	200 Ω
0,873	$280 \ \Omega$	$14 \ \Omega$	$160 \ \Omega$

Tabela A.1: Resistência elétrica as amostras sinterizadas em 1150 °C.

Outras medidas de magnetização em função da temperatura foram feitas para a amostra de  $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$  calcinada a 350 °C em  $O_2$ . A amostra foi submetida à dois diferentes campos: 50 Oe (Fig. (A.1)) e 20 Oe (Fig. (A.2)).



Figura A.1: Curvas de magnetização em função da temperatura para a amostra de  $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$  calcinadas em 350 °C em  $O_2$ , com campo aplicado de 50 Oe.



Figura A.2: Curvas de magnetização em função da temperatura para a amostra de  $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$  calcinadas em 350 °C em  $O_2$ , com campo aplicado de 20 Oe.

## Bibliografia

- PEñA, M.; FIERRO, J. Chemical strutures and performance of perovskite oxides. Chemical Reviews, v. 101, p. 1981–2017, 2001.
- [2] MOREIRA, M. L. et al. Structural and magnetic properties of nanoparticles of la<sub>2/3</sub>sr<sub>1/3</sub>mno<sub>3</sub>. Physica B, v. 384, n. 51-53, 2006.
- [3] USKOKOVIC, V.; DROFENIK, M. Four novel co-precipitation procedures for the synthesis of lanthanum-strontium manganites. *Science direct*, v. 28, p. 667– 672, 2007.
- [4] OUMEZZINE, M. et al. Correlation between structural, magnetic and electrical transport properties of barium vacancies in the  $la_{0.67}ba_{0.33-x}mno_3(x = 0, 0.05, and 0.1)$  manganite. Journal of Alloys and Compounds, v. 582, p. 640–646, 2014.
- [5] TOKURA Y.AND TOMIOKA, Y. Colossal magnetoresistive manganites. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 200, p. 1–23, 1999.
- [6] ITOH, M.; NISHI, J. D. Y.; INAGUMA, Y. Phys. Rev B, v. 55, p. 14408, 1997.
- [7] MITCHELL, R. Perovskite: a revised classification scheme for an important rare earth element host in alkaline rocks. in: A.p. jones, f. wall, c.t.williams (eds.). rare earth minerals: chemistry, origin and ore deposits. *Chapman Hall, London*, v. 7, p. 372, 1996.
- [8] RAYCHAUDHURI, A. Metal-insulator transition in perovskite oxides: A lowtemperature perspective. Adv. in Physics, v. 44, n. 1, p. 21–46, 1995.
- [9] JONKER G. H.AND VAN SANTEN, J. H. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physical Review B*, v. 16, n. 3, p. 337–349, 1950.
- [10] DAS S.AND DHAK, D. R. M. A. V. D. T. Room temperature giant magnetoimpedance in la<sub>0.7</sub>ba<sub>0.15</sub>sr<sub>0.15</sub>mno<sub>3</sub> compound. Materials Chemistry and Physics, v. 120, p. 468–471, 2010.

- [11] ANDERSON, P. W.; HASEGAWA, H. Considerations on double exchange. *Physical Review*, v. 100, n. 2, p. 675–681, 1955.
- [12] M.T., H. Solid State Physics. New York: Academic Press, 1964.
- [13] ZENER, C. Interaction between the d-shells in transition metals: Ii. ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physical Review*, v. 82, n. 3, p. 403–405, 1951.
- [14] WOLLAN E. O.AND KOEHLER, W. C. Neutron diffraction study of the magnetic properties of the series of perovskite-type compounds [(1 - x)la, xca]mno<sub>3</sub>. *Physical Review*, v. 100, n. 2, p. 545–563, Oct. 1955.
- [15] HELMOLT R.AND WOCKER, J. V. Giant negative magnetoresistance in perovskitelike la2/3ba1/3mnox ferromagnetic films. *Physical Review Letters*, v. 71, n. 14, p. 2331–2333, Oct. 1993.
- [16] JU, H. L. et al. Giant magnetoresistance in  $la_{1-x}sr_xmno_z$  films near room temperature. Appl. Phys. Lett., v. 65, p. 16, October 1994.
- [17] HARRISON, E. P.; TURNEY, G. L.; ROWE, H. Electrical properties of wires of high permeability. *Nature*, v. 135, p. 961, 1935.
- [18] PHAN, M.-H.; PENG, H.-X. Giant magnetoimpedance materials: Fundamentals and applications. *Progress in Materials Science*, v. 53, p. 323–420, 2008.
- [19] MACHADO F. L. A.AND SILVA, B. L. R. S. M. M. C. S. Giant ac magnetoresistence in the soft ferromagnetic co70.4fe4.6 si15 b10. *J.Appl. Phys*, v. 75, p. 6563, 1994.
- [20] MACHADO, F. L. A.; SILVA, B. L.; MONTARROYOS, E. Journal of Applied Physics, v. 73, p. 6587, 1993.
- [21] QIN, H. et al. Giant magnetoimpedance and colossal magnetoresistance in  $la_{0.75}sr_{0.25}mno_3$  at room temperature. Journal of applied physics, v. 91, n. 12, Jun. 2002.
- [22] KRAUS, L. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 195, p. 764–778, 1999.
- [23] ANDRADE, V. et al. Magnetic and structural investigations on la<sub>0.6</sub>sr<sub>0.4</sub>mno<sub>3</sub> nanostructured manganite: Evidence of a ferrimagnetic shell. Journal of Solid State Chemistry, v. 219, p. 87–92, 2014.

- [24] COEY, J. M. D.; VIRET, M.; MOLNáR, S. von. Mixed-valence manganites. Advances in Physics, v. 48, n. 2, p. 167–293, 1999.
- [25] MILLIS, A. J.; LITTLEWOOD, P. B.; SHRAIMAN, B. I. Double exchange alone does not explain the resistivity of la<sub>1-x</sub>sr<sub>x</sub>mno<sub>3</sub>. Physical Review Letters, v. 74, n. 25, p. 5144–5147, 1995.
- [26] URUSHIBARA A.AND MORITOMO, Y. A. T. A. A. K. G. T. Y. Insulatormetal transition and giant magnetoresistance in la<sub>1-x</sub>sr<sub>x</sub>mno<sub>3</sub>. Physical Review B, v. 51, n. 20, p. 14103–14109, May 1995.
- [27] LÓPEZ J.AND LISBOA FILHO, P. N. P. W. A. C. O. W. A. M. F. M. A. Breve introdução à magnetoresistência colossal e outros efeitos correlacionados. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 22, n. 3, p. 378–381, set. 2000.
- [28] MACHADO, F.; MARTINS, C.; REZENDE, S. Giant magnetoimpedance: concepts and recent progress. *Physical Review B*, v. 51, p. 3926, 1995.
- [29] HEMBERGER, J. et al. Structural, magnetic, and electrical properties of singlecrystalline  $la_{1-x}sr_xmno_3$  (0.4 < x < 0.85). *Physical Review B*, v. 66, p. 94410, 2002.
- [30] ARNOLD, Z. et al. *Phys. Rev. Lett*, v. 67, p. 2875, 1995.
- [31] NEUMEIER, J. J. et al. *Phys. Rev B*, R7006, 1995.
- [32] SOARES, J. M. et al. Processo para produção de hexaferritas nanocristalinas. depósito de patente ao INPI, n. PI0401224-0, 2004.
- [33] PADILHA, A. F.; FILHO, F. A. Técnicas de Análise Microestrutural. \*. São Paulo: , 1985. (, ). . ISBN .
- [34] CALLISTER-JúNIOR, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução. Quinta. Rio de Janeiro: , 1980. (, ). . ISBN .
- [35] GOBBO, L. d. A. Aplicação da difração de raios-X e método de Rietveld no estudo de cimento Portland. Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia - USP, São Paulo, 2009.
- [36] PAIVA-SANTOS, C. d. O. Aplicações do método de rietveld. Araraquara: Lab-CACC, Instituto de Química, UNESP, Material de Curso á Distância, 1989.
- [37] YOUNG, R. The rietveld method. International Union of Crystallography Monographs on Crystallography, n. ISBN 0-19-855912-7, 1993.

- [38] R., W. A. Solid state hemistry and its applications. John Wiley Sons Ltd., 1990.
- [39] LOPES, W. S. Síntese, caracterização e cinética da decomposição térmica de complexos de lantanídeos. Dissertação (Mestrado) — Tese universidade federal da Paraíba, João pessoa, 2005.
- [40] FONER, S. Review of scientific instruments. v. 30, p. 548, 1959.
- [41] SAMPAIO, L. e. a. Técnicas de magnetometria. Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 22, p. 406–410, 2000.
- [42] KAMENEV, K. et al. Influence of pressure on structural and magnetic phase transitions in la<sub>0.835</sub>sr<sub>0.165</sub>mno<sub>3</sub>. Phys. Rev B, v. 56, n. 5, 1997.