



Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN

Faculdade de Ciências Exatas e Naturais – FANAT

Departamento de Física

Programa de Pós-Graduação em Física

Wesley de Paiva Araujo

Síntese e caracterização das propriedades físicas de
nanopartículas de manganitas do tipo perovskitas

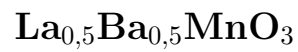


Mossoró-RN

2020

Wesley de Paiva Araujo

**Síntese e caracterização das propriedades físicas de
nanopartículas de manganitas do tipo perovskitas**



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

Mossoró-RN

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Universidade Estadual do Rio Grande do Norte

Sistema de Bibliotecas

Araujo, Wesley de Paiva.

Síntese e caracterização das propriedades físicas de nanopartículas de manganitas do tipo perovskitas $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_3$. [Recurso eletrônico] / Wesley de Paiva Araujo. - 2020.

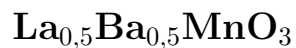
CD-ROM contendo o arquivo no formato PDF do trabalho de acadêmico com 83 folhas, acondicionado em caixa de DVD Slim (19 x 14 cm x 7 mm).

Trabalho de Conclusão de Curso (Mestrado) - Universidade Estadual do Rio Grande do Norte, Faculdade de Ciências Exatas e Naturais, Mestrado em Física, Mossoró, 2020.

Orientação: Prof. Dr. João Maria Soares.

Wesley de Paiva Araujo

**Síntese e caracterização das propriedades físicas de
nanopartículas de manganitas do tipo perovskitas**



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

Aprovada em 13/03/2020

Banca Examinadora

Prof. Dr. João Maria Soares

Orientador

UERN

Prof(a). Dra. Andarair Gomes dos Santos

Examinador externo

UFERSA

Prof. Dr. José Alzamir Pereira da Costa

Examinador interno

UERN

Dedico esta dissertação primeiramente a Deus, por ter me dado sabedoria e força para enfrentar as dificuldades da vida, aos meus amados pais, Delvir da Silva Araujo e Francisca Uguineide Paiva dos Santos, aos meus irmãos, Wendell de Paiva Araujo e Wigna de Paiva Araujo, à minha esposa, Williane Vivian de Souza Queiroz e também a todos os professores que me acompanharam durante minha vida acadêmica.

“ Grandes coisas fez o Senhor por nós, e, por isso, estamos alegres.”

(Salmos 126:3)

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a **Deus**, por ter permitido enxergar a vida de uma forma especial e me ajudado nos momentos difíceis.

A toda minha **família** e **amigos**, por todo esforço realizado e incentivo, por todo amor, carinho, paciência e compreensão que tens me dedicado.

A todos os professores do Departamento de Física da UERN, pela contribuição na minha vida acadêmica e em especial ao meu orientador Dr. **João Maria Soares**, coorientadores Dr. **Rodolfo Bezerra da Silva** e a Dra. **Manoela Oliveira de Castro**, que com muita paciência dedicaram seu tempo e conhecimento para me orientar em cada etapa deste trabalho.

A todos os meus amigos e colegas do curso de graduação e do mestrado. Em especial, **Vandeilma Bezerra da Silva**, **Rômulo Augusto de Oliveira Pinto** e **Marcos Santos Nunes**, por compartilhar os melhores e piores momentos durante a graduação e mestrado tornando essa caminhada menos cansativa e mais prazerosa.

Aos amigos do CSAMA-Lamop: **Elvis**, **Ernani**, **Henrique**, **Vinícius**, **Yasmim**, **Vinicius Ramires**, **Malu** e em especial a **Meirielle** que contribuiu bastante na minha formação como aluno de iniciação científica. Aos técnicos **João Barbosa Neto** e **Euclides** por todo apoio e auxílio durante a pesquisa, aos colegas e professores do curso de Química-UERN. A todos que de uma forma direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

A **UERN**, **CNPq**, **FAPERN** e **CAPES**, por todo o apoio e auxílios financeiros concedidos durante toda minha formação.

Resumo

Nanopartículas $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_3$ manganitas perovskitas tetragonal (Grupo espacial P4/mmm) foram sintetizadas via sol-gel utilizando os compostos como precursores $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e BaN_7O_6 . Após a síntese, o material resultante foi macerado e recozido com taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ a 1200 , 1000 e $800^\circ\text{C} - 120$ min em forno tipo Mufla. As amostras obtidas foram maceradas e analisadas para caracterização de suas estruturas cristalinas por técnica de DRX e de suas propriedades magnéticas por técnicas de MAV. Os padrões de espalhamento de raios-x obtidos para as amostras revelaram a formação da estrutura característica perovskita manganita $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_3$ (ICSD 246456). Observou-se que o diâmetro médio (Dm) das partículas aumenta (45 - 81 nm), de acordo com o aumento da temperatura de recozimento. As medidas de magnetização versus campo magnético à temperatura ambiente mostraram que a magnetização máxima do campo (M_{Hmax}) diminui com o diâmetro médio das partículas. A relação entre M_{Hmax} e Dm é usada para calcular o diâmetro superparamagnético crítico destes manganitos. As medidas de RPE à temperatura ambiente revelaram um estreitamento da largura da linha (ΔH) e dois perfis de ressonância em cada espectro. Os resultados mostraram um comportamento predominantemente ferromagnético para as amostras compostas de partículas com diâmetros maiores e um comportamento paramagnético das amostras compostas de partículas com diâmetros menores corroborando com as medidas de Magnetização.

Palavras-chave: $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_3$; Sol-gel; DRX; MAV; RPE.

Abstract

Nanoparticles $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ tetragonal perovskite manganites (Space group P4/mmm) were synthesized sol-gel method using the compounds as precursors $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and BaN_7O_6 . After synthesis, the resulting material was macerated and annealed at $10^\circ\text{C}/\text{min}$ to 1200, 1000 and $800^\circ\text{C} - 120$ min in a muffle furnace. The samples obtained were macerated and analyzed to characterize their crystalline structures using the XRD technique and their magnetic properties using VSM techniques. The X-ray scattering patterns obtained for the samples revealed the formation of the characteristic structure of the perovskite manganite $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ (ICSD 246456). It was observed that the average particle diameter (Dm) increases (45 - 81 nm), according to the increase in the annealing temperature. Magnetization versus magnetic field measurements at room temperature showed that the maximum field magnetization (M_{Hmax}) decreases with the average particle diameter. The relation between M_{Hmax} and Dm is used to calculate the critical superparamagnetic diameter of these manganites. Measurements of EPR at room temperature revealed a narrowing of the linewidth (ΔH) and two resonance profiles in each spectrum. The results showed a predominantly ferromagnetic behavior for the samples composed of particles with the larger diameters and a paramagnetic behavior for the samples composed of particles with the smaller diameters corroborating with the measurements of magnetization.

Keywords: $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$; Sol-gel; DRX; VSM; EPR.

Lista de Figuras

| | | |
|-----|---|----|
| 1.1 | Arranjo atômico cúbico ideal de perovskita ternário ABO_3 | 18 |
| 1.2 | Organização atômica em uma dupla perovskita $A(B'_x B''_y)O_3$ | 20 |
| 1.3 | Comportamento das partículas no processo de transição do sistema sol para o sistema gel. | 24 |
| 1.4 | Representação do efeito de magnetorresistência gigante em um dispositivo com três camadas | 27 |
| 1.5 | Resistência em função da magnetização e calculo da magnetorresistência . | 28 |
| 1.6 | Mecanismo de interação magnética de dupla-troca | 30 |
| 1.7 | Laços de histereses, amostras $La_{0,5}Ba_{0,5}MnO_3$ | 32 |
| 1.8 | Curva de <i>Field Cooled (FC)</i> e <i>Zero Field Cooled (ZFE)</i> | 33 |
| 3.1 | Etapas da síntese sol-gel da perovskita $La_{0,5}Ba_{0,5}MnO_3$, apresentando as reações químicas que ocorrem durante a formação do sol, do gel e do xerogel. (a) Solubilização dos nitratos durante a reação, (b) Formação do Gel, (c) Secagem do Gel e (d) xerogel após maceração. | 39 |
| 3.2 | Material obtido na segunda etapa do método sol-gel, tratada termicamente em $1200^\circ C$ por 2h. | 40 |
| 3.3 | Cálculo da intensidade pelo Método Rietveld | 42 |
| 4.1 | Padrões de difração de raios-x obtidos para as amostras (a) LBMO $800^\circ C$, (b) LBMO $1000^\circ C$ e (c) LBMO $1200^\circ C$ e os respectivos ajustes realizados, utilizando o método Rietveld (curva na cor vermelha). | 48 |

| | | |
|------|---|----|
| 4.2 | Micrografia das amostras (a)(d) LBMO 800 °C, (b)(e) LBMO 1000 °C e (c)(f) LBMO 1200 °C com auxilio dos tamanhos das partículas estimado na forma de histograma das amostras respectivamente. | 50 |
| 4.3 | Curvas de histerese magnética obtidas para as amostras LBMO1200°C, LBMO1000°C e LBMO 800°C a temperatura ambiente. O detalhe mostra o comportamento magnético em campos baixos (próximos da origem, 10 Oe). | 51 |
| 4.4 | (a) Curvas de histerese magnética obtidas em diferentes temperaturas e (b) curvas de histerese magnética em campos baixos para a amostra LBMO1200°C. | 52 |
| 4.5 | (a) Curvas de histerese magnética obtidas em diferentes temperaturas e (b) curvas de histerese magnética em campos baixos para a amostra LBMO1000°C. | 53 |
| 4.6 | (a) Curvas de histerese magnética obtidas em diferentes temperaturas e (b) curvas de histerese magnética em campos baixos para a amostra LBMO 800°C. | 54 |
| 4.7 | Gráficos da magnetização de remanência e do campo coercitivo das amostras (a)(d) LBMO1200°C, (b)(e) LBMO1000°C e (c)(f) LBMO 800°C, respectivamente, em função das temperaturas utilizadas nas medidas de magnetização. | 56 |
| 4.8 | Gráfico da razão entre magnetização (M) e magnetização de saturação (M_s) das amostras (a) LBMO1200°C , (b) LBMO1000°C e (c) LBMO 800°C em função do campo magnético externo. | 57 |
| 4.9 | Curva de ZFC (Azul) e FC (Vermelha) em função da temperatura, obtida para a amostra LBMO1200°C. | 59 |
| 4.10 | Cálculos da derivada da função ZFC em função da temperatura da amostra LBMO1200°C. | 60 |
| 4.11 | Cálculos da temperatura de irreversibilidade magnética das amostras (a) LBMO1200°C, (b) LBMO1000°C e (c) LBMO 800°C. | 62 |

| | | |
|------|--|----|
| 4.12 | Cálculos da função inverso da curva de <i>ZFC</i> das amostras LBMO1200°C, LBMO1000°C e LBMO 800°C. | 63 |
| 4.13 | Espectro de <i>RPE</i> realizado em temperatura ambiente (300 K), para as amostras de $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_3$ tratadas nas temperatura: 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C e 1200°C. | 66 |
| 4.14 | Variação do fator g como uma função do tamanho de cristalito. Calculado a partir do espectro de <i>EPR</i> das amostras de $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_3$ tratadas nas temperatura: 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C e 1200°C. | 68 |

Lista de Tabelas

| | | |
|-----|---|----|
| 1.1 | Tipos de perovskitas e algumas propriedades físicas | 26 |
| 3.1 | Reagentes utilizados na preparação das nanopartículas de $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_3$, através do método Sol-Gel. | 38 |
| 4.1 | Parâmetros obtidos a partir do refinamento Rietveld dos padrões de difra- ção de raios-x das amostras LBMO 800°C, LBMO1000°C e LBMO1200°C. | 49 |
| 4.2 | Parâmetros obtidos a partir das medidas de magnetização em função da temperatura das amostras LBMO 800°C, LBMO1000°C e LBMO1200°C. | 55 |
| 4.3 | Parâmetros obtidos a partir das curvas de <i>ZFC</i> e <i>FC</i> para as amostras LBMO1200°C, LBMO1000°C e LBMO 800°C. | 64 |

Lista de Símbolos

λ : Comprimento de onda

θ : Ângulo de difração

d : Distância entre planos cristalinos

N : Eixo do plano da normal

n : Número inteiro positivo

D : Tamanho de partículas

K : Fator adimensional da equação de Scherrer

β : Valor da largura de meia altura

U : Voltagem

ϕ : Fluxo magnético

G : Função da geometria das bobinas

m : Momento magnético

ω : Frequência angular

ΔE : Diferença de energia

h : Constante de Planck

e : Carga do elétron

g_e : Razão giromagnética do elétron

H : Campo magnético externo

B : Campo magnético induzido

μ_B : Momento magnético de Bhor

Dm : Tamanho médio das partículas

ϵ : Microdeformação

T_{amb} : Temperatura ambiente

M : Magnetização

M_s : Magnetização de saturação

M_{Max} : Magnetização a campo máximo

M_r : magnetização remanente

H_c : Campo coercividade

T_{Max} : Temperatura de ponto máximo

T_{irr} : Temperatura de irreversibilidade magnética

T_C : Temperatura de Curie

Sumário

| | |
|--|-----------|
| Introdução | 16 |
| 1 Revisão e fundamentação teórica | 18 |
| 1.1 A estrutura perovskita | 18 |
| 1.2 Métodos de sínteses das perovskitas | 21 |
| 1.2.1 O método Sol Gel | 23 |
| 1.3 Propriedades das perovskitas | 25 |
| 1.3.1 Propriedades elétricas | 25 |
| 1.3.2 Propriedades magnéticas | 29 |
| 2 Objetivos | 35 |
| 2.1 Objetivo geral | 35 |
| 2.2 Objetivos específicos | 35 |
| 3 Metodologia Experimental | 37 |
| 3.1 Materiais utilizados | 37 |
| 3.2 Preparação das nanopartículas de LaBaMnO | 38 |
| 3.2.1 Síntese pelo método sol-gel | 38 |
| 3.2.2 Tratamento térmico | 40 |
| 3.3 Caracterização das nanopartículas de LaBaMnO | 41 |
| 3.3.1 Difractometria de Raios-x (DRX) | 41 |
| 3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 44 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 3.3.3 | Magnetometria de Amostra Vibrante (MAV) | 45 |
| 4 | Resultados e Discussão | 47 |
| 4.1 | Caracterização Estrutural | 47 |
| 4.1.1 | Difratometria de raios-x | 47 |
| 4.1.2 | Microscopia eletrônica de varredura | 49 |
| 4.2 | Caracterização Magnética | 51 |
| 4.2.1 | Magnetização em função da temperatura | 58 |
| 4.2.2 | Caracterização do espectro de RPE | 65 |
| 5 | Conclusões | 69 |
| | Referências Bibliográficas | 71 |

Introdução

A nanociência e a nanotecnologia tem como objeto de estudo os nanomateriais. Estes materiais possuem ao menos uma dimensão em escala nanométrica e apresentam propriedades especiais que variam quanto ao tamanho, composição química, forma e estrutura, tornando-os atraentes para aplicações em diferentes áreas do conhecimento.

Nanomateriais com estrutura perovskita possuem propriedades elétricas, magnéticas, catalíticas e ópticas singulares [1], bastante exploradas em aplicações na indústria química [2], em componentes eletrônicos [3][4], na fabricação de *lasers* [5], entre outras.

As propriedades das perovskitas podem ser ajustadas devido a presença de elementos dopantes. As perovskitas em que o sítio B é ocupado por um átomo de manganês são denominadas perovskitas manganitas, (as que chamam mais atenção), das quais as mais estudadas são as manganitas de lantânio (LaMnO_3) dopadas com Sr, Ca e Ba [6][7]. Estas perovskitas destacam-se por apresentarem um ordenamento do tipo ferromagnético a temperatura ambiente, os efeitos de magnetorresistência colossal e magnetocalórico [8][9], além de transições de fase magnética e elétrica em temperaturas bem definidas.

A substituição parcial do lantânio pelo bário no sítio A não altera a estrutura da perovskita porém modificam as propriedades físicas dessas perovskitas. Na série $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ as proporções estequiométricas estão relacionadas da seguinte forma $(1-x)\text{LaMnO}_3 - x\text{BaMnO}_3$ devido a heterogeneidade do manganês nas perovskita. Estudos mostram que essa divisão no estado de oxidação, trivalente (Mn^{3+}) – tetravalente (Mn^{4+}), favorece ao surgimento das propriedades elétrica e magnética [10]. A proporção $x = 0.5$ é bastante promissora pois está no intermédio das duas fases, apresenta fase ferromagnética

estável e a temperatura de Curie em $T_C = 339$ K [11], acima da temperatura ambiente.

Neste sentido, este trabalho aborda a preparação e o estudo das propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas com estrutura perovskita $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_3$ obtidos pelo método sol-gel e submetidas a tratamento térmico por 120 minutos sob diferentes temperaturas (800, 1000 e 1200 °C), com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Esta dissertação está organizada em 5 capítulos. No capítulo 1 é apresentada uma breve revisão da literatura, abordando aspectos sobre a estrutura, métodos de síntese, com ênfase no método sol-gel, propriedades elétricas e magnéticas, além de algumas aplicações das perovskitas. Os objetivos geral e específicos encontram-se definidos no capítulo 2, enquanto os procedimentos experimentais realizados e uma breve fundamentação teórica das técnicas de caracterização estrutural e magnética utilizadas são apresentados no capítulo 3. No capítulo 4, os resultados obtidos são descritos e discutidos. Por fim, no capítulo 5 são apresentadas as considerações finais.

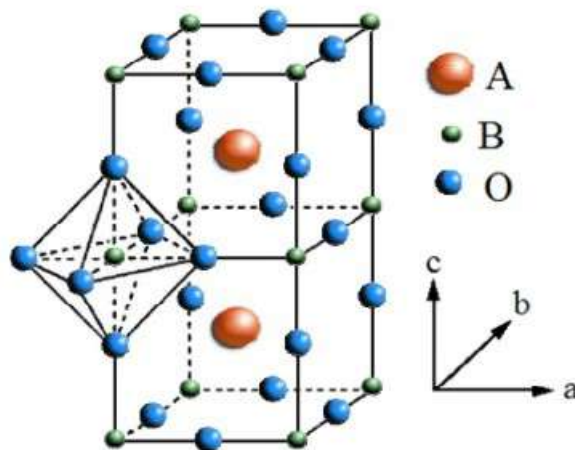
Capítulo 1

Revisão e fundamentação teórica

1.1 A estrutura perovskita

Estruturas perovskitas são, em geral, óxidos que possuem fórmula química ABO_3 , onde sítio A é ocupado por um cátion metal alcalino, alcalino terroso ou terra rara e o sítio B é ocupado por um cátion metal de transição. Estes átomos estão organizados, por diferentes padrões de estrutura cristalina. Em geral perovskitas são encontrados com estrutura cristalina cúbica como por exemplo o $BaTiO_3$ [12].

Figura 1.1: Arranjo atômico cúbico ideal de perovskita ternário ABO_3 .



Fonte: Adaptado de Peña e Fierro (2001) [1].

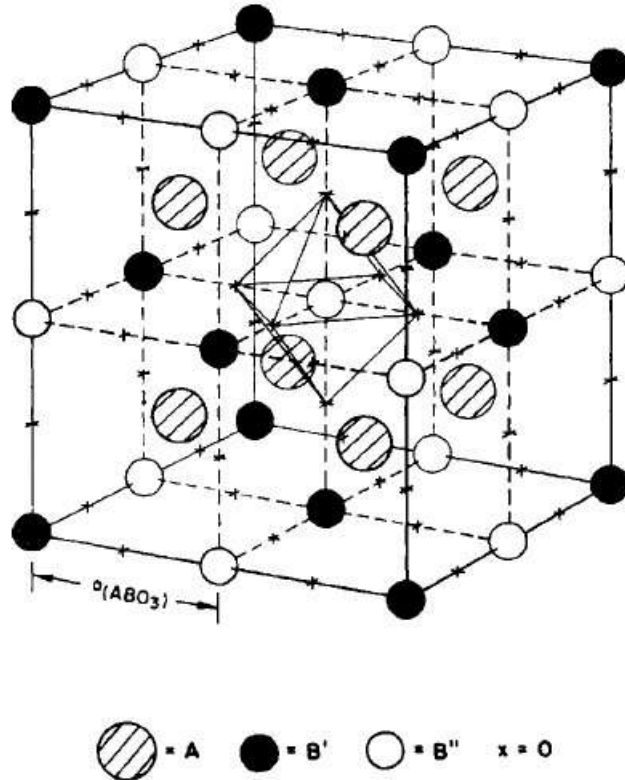
Na figura 1.1 é mostrado um esquema do arranjo atômico cúbico ideal de uma estrutura perovskita ABO_3 . Observa-se que o cátion A é maior que o cátion B e encontra-se no centro da célula cúbica, em um sítio dodecaédrico, isto é, coordenado por 12 átomos de oxigênio. O cátion B está localizado no vértice da célula, em um sítio octaédrico, coordenado por 8 átomos de oxigênio [1].

As perovskitas podem ser divididas em duas classes, em relação aos cátions nos sítios A e B. As do tipo ternário ABO_3 visto na figura 1.1, onde o cátion A (Metal alcalino/alcalino terroso ou terra rara) possui um tamanho maior e o cátion B é um metal de transição com tamanho geralmente menor [5]. A segunda classe é denominada perovskitas complexas, dividem-se, geralmente, em perovskitas dopadas no sítio do cátion A, cuja fórmula química é dada por $(A'_x A''_y)BO_3$ (por exemplo, $(La_{0,5}Ba_{0,5})MnO_3$ [11], $(La_{0,7}Ba_{0,3})MnO_3$ [13] e $(La_{1/3}Ag_{2/3})FeO_{3-y}$ [14]) e as duplas perovskitas, dopadas no sítio do cátion B, com fórmula química $A(B'_x B''_y)O_3$ (por exemplo, $La_2(CoMn)O_6$, $La_2(NiMn)O_6$, $Sr_2(FeMo)O_6$). As perovskitas complexas devem possuir proporções estequiométrica que resultem na soma $x + y = 1$ [5]. A organização atômica em uma dupla perovskita é mostrada na figura 1.2, os cations B' (esferas na cor preta) e B'' (esferas na cor branca) são dois metais de transição diferentes.

Além disso, as condições de eletroneutralidade devem ser cumpridas, ou seja, a soma das cargas de A e B devem ser igual à carga total de ânions de oxigênio. Isto é obtido por meio de distribuição de carga apropriada da forma $A^{1+}B^{5+}O_3$, $A^{2+}B^{4+}O_3$ ou $A^{3+}B^{3+}O_3$ [1]. Com isso, a substituição parcial dos íons A e B é permitida, produzindo uma infinidade de compostos e preservando a estrutura da perovskita. No entanto, deficiências de cátions nos locais A ou B ou de ânions de oxigênio são frequentes, o que resulta em perovskitas defeituosas.

A partir do estudo teórico da geometria das estruturas cristalinas Goldschmidt (1926) conseguiu calcular parâmetros interatômicos das perovskitas. Tendo-se como princípio a ideia de que para que os átomos estejam muito próximos, os raios atômicos estão quase se tocando dentro de uma célula unitária, com isso pode-se calcular o valor teórico

Figura 1.2: Organização atômica em uma dupla perovskita $A(B'_x B''_y)O_3$



Fonte: Adaptado de Galasso (2013) [5].

das distâncias interatômica das estruturas cristalinas através dos valores dos raios atômicos dos elementos presente na estrutura. Para a estrutura perovskita cúbica utiliza-se como referencia a distância da aresta da célula unitária, esse valor C serve para calcular a distância entre os átomos B e O. $D_{BO} = R_B + R_O = C/2$. E o espaço entre os átomos A e O é aproximadamente $D_{AO} = R_A + R_O = C/\sqrt{2}$. Goldschmidt encontrou um fator de tolerância (t) para as estruturas perovskitas,[15] definido pela equação:

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (1.1)$$

A estrutura perovskita denominada ideal deve possuir um fator de tolerância próximo de $t = 1$. Porém Goldschmidt encontrou que para uma perovskita ideal esse fator de tolerância encontra-se no intervalo $0,75 < t < 1,0$. [15] Na maioria dos casos, diferentes

distorções da estrutura da perovskita aparecem. Com isso percebeu-se que o primeiro composto de ocorrência natural descoberto CaTiO_3 foi originalmente pensado ser cúbico, mas a sua verdadeira simetria foi mostrada mais tarde como sendo ortorrômbica.[1]

Os desvios da estrutura ideal aparecem para várias outras simetrias: ortorrômbica; romboédrica; tetragonal; monoclínica e triclínica. Essas estruturas são conhecidas como arranjos pseudocúbicos. Desvios da estrutura perovskita cúbica para essas outras simetria são, geralmente, devido a uma distorção simples da célula unitária cúbica, ou um aumento da célula unitária cúbica, ou uma combinação de ambas.[1]. Também é percebido que as perovskitas dopadas e complexas favorecem a distorção da estrutura ideal devido a diferença dos raios atômicos nos sítios dos cátions A e B.

Para as manganitas de lantânio (LaMnO_3), o átomo de manganês é envolvido por um octaedro de oxigênio. Este arranjo favorece o surgimento do efeito Jahn Teller, que é o desdobramento do campo cristalino, que favorece o alongamento de um dos lados do octaédrico composto pelos oxigênios para manter a estabilidade da estrutura. Desta forma, a estrutura cristalina desta manganita possui simetria tetragonal e não a simetria cúbica ideal [16][17].

1.2 Métodos de sínteses das perovskitas

A metodologia de preparação de um material também influencia em sua estrutura e propriedades [18]. Para a obtenção de materiais com estrutura perovskita podem-se destacar os métodos de síntese por reação em estado sólido [19] [20], co-precipitação [21][22], Pechini [23] e sol-gel [24][25].

O método de reação em estado sólido consiste em misturar duas ou mais substâncias químicas precursoras, sem o auxílio de solventes [26]. A mistura pode ser realizada através de processos mecânicos, como a moagem, e/ou tratamento térmico dos materiais de partida [27]. Tais materiais podem ser óxidos binários, carbonatos, nitratos, entre outros [5]. Guo e Sakurai (2000) prepararam perovskita de alumínio ítrio (YAP) a partir da

moagem dos óxidos de ítrio (Y_2O_3) e alumínio (Al_2O_3) em moinho de bolas planetário, sob atmosfera de argônio, durante 24 h. Para a cristalização e estabilidade completa da estrutura pretendida, o pó resultante da moagem foi submetido a tratamento térmico a $1150\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 min a 2 h. Apesar da obtenção da YAP, os autores relataram problemas de contaminação do pó resultante da moagem com carboneto de tungstênio, material de que são feitos os frascos e bolas do moinho utilizado [20].

O método de co-precipitação é o processo pelo qual substâncias solúveis se incorporam aos precipitados durante sua formação [28]. Em soluções homogêneas com cátions metálicos a precipitação geralmente se dá pela formação de um sal insolúvel.[21] Silva (2004) utiliza o método de co-precipitação para a obtenção da perovskita $LaMnO_3$. Na preparação empregou-se o cloreto de manganês e nitrato de lantânio em uma solução de 100 ml de água destilada, e colocadas em repouso por 1 h. Preparou-se também uma solução oxidante de hidróxido de sódio. E sob atmosfera inerte de nitrogênio, adicionou-se gota-a-gota da solução de sais na mistura oxidante. O gel foi obtido, lavando a solução e secando à temperatura ambiente por 48 h. Finalizando com um tratamento térmico à $308\text{ }^\circ\text{C}$. O autor relata o surgimento de impurezas na preparação das perovskita e que é minimizada através da passagem de um fluxo de nitrogênio durante o processo de gotejamento [22].

Semelhantemente os autores Pekala et al (2009) utilizando método de co-precipitação prepararam perovskitas lantânio bário manganês ($La_{0,5}Ba_{0,5}MnO_3$), relataram a presença de 4,4 % da fase secundária de $Ba_4Mn_3O_{10}$ [29].

Perovskitas sintetizadas pelo processo Pechini, se baseia em uma reação de esterificação, que resulta em um sólido homogêneo, de forma que os íons metálicos encontram-se distribuídos em uma matriz polimérica. Ao remover o excesso de solvente, forma-se uma resina intermediária e após a sua calcinação é possível obter a estrutura de perovskita, eliminando-se ainda toda a matéria orgânica residual [30]. Popa e Kakihana (2002) prepararam perovskitas $LaCoO_3$ utilizando o método complexo polimerizável. A cristalização da $LaCoO_3$ foi obtida a partir de $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h, chegando a um material monofásico em

900 °C pelo mesmo tempo [30]. Apesar da boa obtenção do material puro o tempo de tratamento térmico se torna desvantajoso.

O método sol-gel é bastante utilizado na preparação de perovskitas do tipo LaMnO_3 [31][32][33], por ser um método de preparação simples e em alguns casos obtidos em temperaturas relativamente baixas quando comparada com outros tipos de síntese [25]. Também por possibilitar a obtenção de um produto final com uma única fase cristalina, com boa homogeneização dos tamanhos das partículas e principalmente por obter materiais em escalas nanométricas. Desta forma, o método sol-gel foi escolhido para a preparação das nanopartículas com estrutura perovskita LaBaMnO_3 pretendidas neste trabalho e será descrito com maiores detalhes na próxima seção.

1.2.1 O método Sol Gel

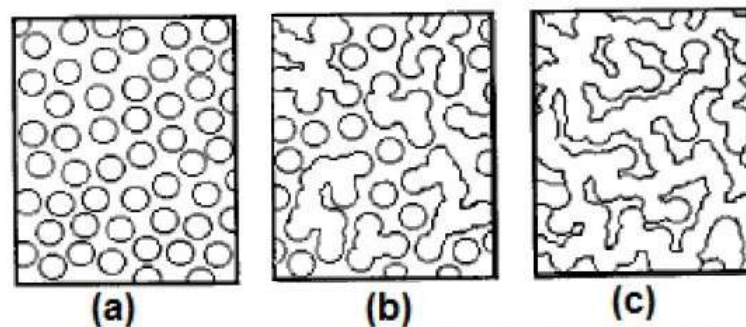
Processo Sol-gel consiste em uma rota de síntese de materiais, onde ocorre uma modificação no estado, sistema sol para sistema gel [34]. Corresponde a um método de síntese utilizado para a obtenção de materiais inorgânicos ou híbridos orgânico-inorgânicos. As reações de hidrólise e condensação do precursor permitem a formação de partículas de tamanho coloidal (sol) e posterior formação da rede tridimensional (gel) [35].

Um sol é uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido. No qual um colóide é uma suspensão na qual a fase dispersa é tão pequena (1-1000 nm) que as forças gravitacionais são desprezíveis e as interações são dominadas por forças de curto alcance, como a atração de van der Waals e as cargas superficiais. Um gel é uma substância que contém uma organização sólido contínuo que envolve uma fase líquida contínua. A continuidade da estrutura sólida é que permite a elasticidade ao gel. O gel pode ser formado a partir de partículas finas, quando as forças de dispersão atraentes fazem com que elas se unam de maneira a formar uma rede [36].

A figura 1.3(a-c) apresenta a transição de um sistema sol para um sistema gel, através do processo de gelatinização. Inicialmente, o sistema encontra-se na fase sol, constituído por partículas dos precursores em suspensão (Figura 1.3(a)). Estas partícu-

las são formadas pela polimerização das primeiras unidades constituinte do polímero e se ligam, formando pequenas cadeias ramificadas tridimensionais. Quando o crescimento destas regiões estruturadas atinge, aproximadamente, a metade do volume total o sistema passa a apresentar um comportamento elástico, alcançando o ponto de gel. (Figura 1.3(b)). No final do processo as pequenas cadeias se unem formando uma grande cadeia polimérica, tendo-se a fase gel totalmente estabelecida (Figura 1.3(c)) [37]. Após a etapa em que o gel é mantido em repouso, ocorre o processo de secagem formando um xerogel. As reações químicas que ocorrem durante a formação do sol, do gel e do xerogel influenciam fortemente a composição e as propriedades do produto final [34].

Figura 1.3: Comportamento das partículas no processo de transição do sistema sol para o sistema gel.



Fonte: Adaptado de Braga (2014) [37].

A finalidade da aplicação do composto indica a utilização ou não de um tratamento térmico pós obtenção do gel. Para alguns materiais, como matrizes de silício dopadas não cristalina [38], o processo não tem necessidade de utilizar tratamentos térmicos, pois a secagem favorece a formação de uma estrutura semissólida. Mas para alguns materiais na forma de pó nanométrico e cristalino, se torna necessário a utilização de tratamento térmico após a preparação do xerogel, pois esse tratamento promove a decomposição e a eliminação dos componentes orgânicos das cadeias poliméricas por evaporação, favorecendo a interação entre os íons metálicos.

O método sol-gel é bastante utilizado em síntese de materiais do tipo perovskita. Samuneva *et al* (1990) preparou um pó de BaTiO_3 pelo processo sol-gel a partir da

hidrólise de uma solução de acetato de bário e etilato de titânio na presença de ácido acético como catalisador utilizado um tratamento térmico na temperatura de 600 °C a 1000 °C, não apresentando a formação de outras fases [39]. Shimizu *et all* (1997) utilizou o processo sol-gel para a preparação de filmes finos e pós finos de LaMnO_3 com estrutura do tipo perovskita. O processo foi desenvolvido com o uso de acetilacetato metálico em pó e álcool vinílico. O pré-tratamento possibilitou a síntese em temperatura relativamente baixa entre 450 °C e 550 °C [40]. Zhang *et all* (2014) sintetizaram óxidos do tipo perovskita de LaMnO_3 pelos métodos sol-gel, combustão de glicina e co-precipitação. A estruturas cristalina da LaMnO_3 foi obtidas pelos métodos sol-gel e combustão enquanto que traços da fase La_2O_3 foram detectados pelo método de co-precipitação [41]. No trabalho de Hernandez *et all* (2015) sistemas de nanopartículas LaMnO_3 foram preparados pelo método sol-gel. O estudo do difratograma de raios-x, juntamente com uma análise de Rietveld, mostraram que o composto LaMnO_3 foi obtido com o tamanho estimado de partículas entre 13 nm e 18 nm [42]. Assim como em outros artigos é visto que o método sol-gel favorece a formação de perovskitas com estrutura cristalina monofásica e nanométrica.

1.3 Propriedades das perovskitas

Os compostos do tipo perovskita possuem grandes variedades em suas estruturas e propriedades, tais como: ferroeletricidade, supercondutividade, ferromagnetismo, piezoeletricidade, termoeletricidade, propriedades ópticas, propriedade de adsorção, propriedades catalíticas, dentre outros [43]. Na tabela 1.1 estão relacionadas algumas estruturas perovskitas e as respectivas propriedades físicas investigadas.

1.3.1 Propriedades elétricas

O comportamento elétrico em perovskitas depende dos elétrons mais externos, principalmente os da camada d , que podem estar localizados em posições atômicas espe-

Tabela 1.1: Tipos de perovskitas e algumas propriedades físicas

| Tipos de perovskitas | Propriedades físicas |
|---|-----------------------------|
| BaTiO ₃ [44], PbZr _{1-x} Ti _x O ₃ [45], Na _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ [46] | Propriedades ferroelétricas |
| La _{2-x} Ba _x CuO ₄ [47], BaPb _{1-x} Bi _x O ₃ [48] | Supercondutividade |
| SrFeO ₃ [49], LaCoO ₃ [50], LaNiO ₃ [51], LaCrO ₃ [52] | Condutividade elétrica |
| LaGaO ₃ [53], SrZrO ₃ [54], BaCeO ₃ [55] | Condutividade Iônica |
| BiTiO ₃ [56], Li _x Na _{1-x} NbO ₃ [57], Bi _{1-x} La _x FeO ₃ [58] | Piezoelectricidade |
| Sr _{1-x} La _x TiO ₃ [59], Ca ₂ Fe ₂ O ₅ [60], CaMnO ₃ [61] | Termoeletricidade |
| LaMnO ₃ [62], LaFeO ₃ [63], La ₂ NiMnO ₆ [64] | Propriedades magnéticas |
| BaHfO ₃ [65], SrSnO ₃ [66], LaAlO ₃ [67] | Propriedades ópticas |
| LaCoO ₃ [68], LaMnO ₃ [69], BaCuO ₃ [70] | Propriedades catalíticas |

Fonte: O Autor.

cíficas, ou podem ser devido a uma contribuição coletiva dos elétrons [71]. Goodenough (1971) estabeleceu um estudo sobre a correlação da estrutura e as propriedades físicas com a composição química dos compostos cristalinos em óxidos de metais de transição (ABO₃) com estruturas de perovskita [72]. Para descrever o comportamento dos elétrons externos em sólidos existe duas teoria limitantes: a teoria dos campos cristalinos e a teoria das bandas.

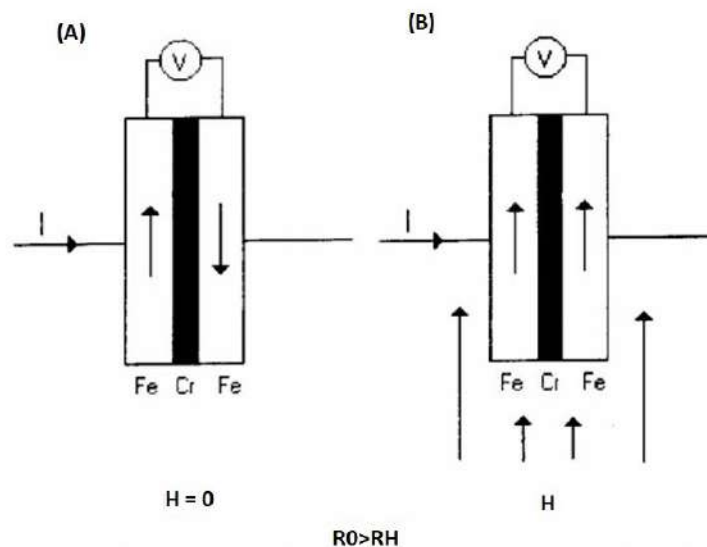
Muitas das perovskitas são conhecidas por suas altas resistências elétricas, o que as torna úteis como materiais dielétricos. No entanto, algumas das fases do tipo perovskita ternário (ABO₃), tais como CaMoO₃, LaTiO₃ e LaVO₃, onde os cátions B encontram-se em estado de valência menor do que seu estado de oxidação mais estável, e as perovskitas complexas (La_{1-x}Sr_xMnO₃, SrVO_{3-x} e Ba_{1-x}La_xTiO₃, por exemplo) são consideradas bons condutores ou até semicondutores [5].

Como os elétrons apresentam momento magnético espontâneo, existe forte correlação entre as propriedades elétricas e magnéticas das perovskitas.[1] Algumas perovskitas apresentam um fenômeno conhecido como magnetorresistência, que é uma propriedade que certos materiais têm de alterar seu valor de resistência elétrica sob a aplicação de um campo magnético externo.

A Magnetorresistência Gigante (MRG) foi descoberto, pelo francês Albert Fert e pelo alemão Peter Gruenberg e pelo brasileiro Mário Norberto Baibich [73]. O objetivo

do trabalho era estudar as propriedades de múltiplas camadas de materiais diferentes, usando finíssimas camadas de material magnético separadas por uma camada de material não-magnético. A MRG apareceu quando os físicos fizeram 3 camadas muito estreitas, organizada uma ao lado da outra (Figura 1.4). A primeira era de material magnético, a do meio era de material não magnético, e a terceira com o mesmo material magnético. Os ímãs microscópicos das camadas magnéticas podem ser orientados por um campo magnético, gerando um alinhamento desses elétrons, tornando a resistência elétrica pequena (Figura 1.4) (B). Mas, se a terceira camada tiver ímãs alinhados na direção oposta, esses mesmos elétrons encontrarão grande resistência (Figura 1.4) (A). A diferença proporcional entre essas resistências (grande e pequena) é a chamada MRG [74]. A figura 1.5 ilustra a diferença entre o comportamento das duas situações no quais os spin dos elétrons estão em paralelo e anti-paralelo em função do campo magnético.

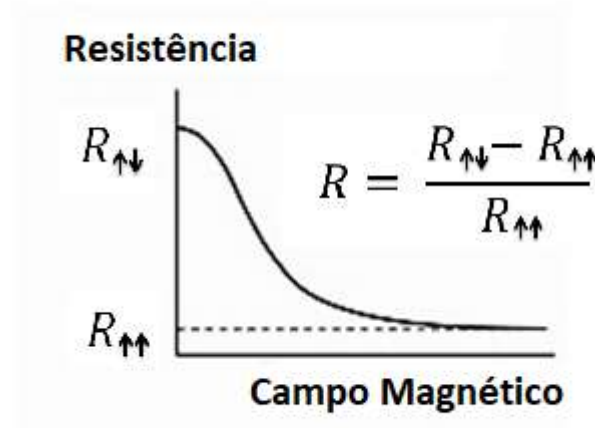
Figura 1.4: Representação do efeito de magnetorresistência gigante em um dispositivo com três camadas



Fonte: Adaptado de baibich *et al* [73].

Um fenômeno mais intenso do que o MRG é a magnetorresistência colossal (MRC),

Figura 1.5: Resistência em função da magnetização e cálculo da magnetorresistência



Fonte: Adaptado de Seara da ciência [74].

que é a propriedade de alguns materiais (principalmente óxidos com estrutura de perovskita baseados em manganês $A_{1-x}B_xMnO_3$) que lhes permite mudar consideravelmente a sua resistência elétrica em presença de um campo magnético, superior à magnetorresistência convencional, em várias ordens de magnitude.

A interpretação dos fenômenos MRC ainda não está completamente estabelecida, mas acredite-se que seja semelhante aos de MRG, agora em escalas atômicas. No fenômeno MRG, a função de onda eletrônica, responsável por transportar a informação do alinhamento magnético preferencial, tem penetração de dezenas de nanômetros (10 nm) de uma camada a outra. Já nos materiais que apresentam MRC, os fenômenos se dão em escala atômica, ou seja, na ordem de 0.1 nm [8].

Lopez *et all* (2000) estudou os compostos com fórmula $A_{1-x}B_xMnO_3$, percebeu que o efeito de MRC se dá devido a heterogeneidade da valência dos íons de manganês nessas perovskitas, onde cátion A consiste em um elemento terra rara com valência 3+ e interage com o Mn^{3+} enquanto que o cátion B é um metal alcalino com valência 2+ e que interage com Mn^{4+} . O mecanismo de interação entre os spins na MRC é de troca indireta, ou seja, os elétrons de condução do material se movem de um átomo de manganês a outro

através dos átomos de oxigênio. Estes elétrons de condução interagem fortemente com os momentos magnéticos dos átomos de manganês. Este tipo de transporte eletrônico é facilitado quando os momentos magnéticos do manganês estão alinhados paralelamente aos dos elétrons de condução. Contudo, como os momentos dos átomos de manganês se alinham naturalmente em direções aleatórias, a aplicação de um campo magnético provoca um alinhamento dos momentos e a condutividade elétrica cresce. Este efeito, embora seja bastante importante na compreensão do fenômeno, não é suficiente para explicar a CMR [8].

Mirji *et al* (2004) investigaram as perovskitas manganitas $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ obtida por reação do estado sólido na temperatura de 900 °C por 8 h sem nenhuma fase secundária e tamanho médio de aglomerados de partículas em torno de 1 μm . Essas perovskitas apresentaram o efeito de MRC com um pico próximo da temperatura de 200 K, que é observado perto da temperatura de transição de fase magnética, Temperatura de Curie (T_C). Mostrando assim, a relação entre os efeito elétrico e magnético [75].

Um estudo feito por Pekala *et al* (2009) mostraram as propriedades físicas do $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ policristalino com tamanho médio de partículas em torno de 500 nm. O objetivo foi obter parâmetros microscópicos e discutir a interação entre excitações magnéticas, elétricas e fonônicas. Os resultados de magnetização em função da temperatura mostraram transição de fase próximo de 325 K e os de resistividade mostraram valores máximo entre 274 e 288 K. O MRC em temperaturas abaixo de T_C , indica uma ordem aprimorada dos spins Mn^{3+} e Mn^{4+} provavelmente nos limites do domínio magnético, pelo campo magnético externo. O efeito de magnetorresistência relativamente alto de 55% a 8 T e 10 K faz do $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ um material muito interessante para outras aplicações de sensores [29].

1.3.2 Propriedades magnéticas

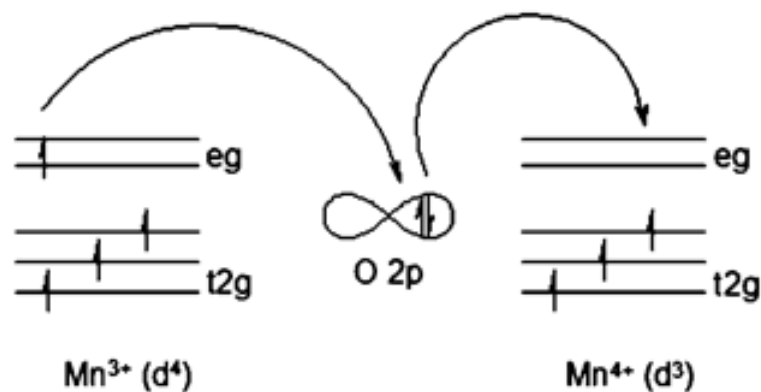
As interações magnéticas consistem na interação entre elétrons de átomos magnéticos vizinhos. É uma interação de origem eletrostática, associada com o princípio de

exclusão de Pauli. A disposição dos spins implica na energia de interação magnética, que podem ser classificado como interação de troca direta, dupla-troca e supertroca.

A interação magnética de troca direta consiste na interação de troca entre elétrons de átomos magnéticos vizinhos, sem que ocorra a participação de um íon intermediando o acoplamento. Já na interação magnética de dupla-troca, o acoplamento entre os íons de metais de transição se dá por intermédio de um elétron itinerante que permuta entre esses íons. Assim como na interação magnética de dupla-troca, na supertroca há uma interação de troca indireta entre íons magnéticos não vizinhos, que é mediada por um íon não magnético que se encontra entre os dois íons magnéticos.

As manganitas, óxidos de metais à base de Mn, são materiais que possuem interação magnética de dupla-troca. Esse mecanismo consiste na oscilação do elétron itinerante do íon Mn^{3+} para o íon Mn^{4+} por intermédio do oxigênio que se encontra entre eles. A figura 1.6 ilustra o mecanismo de dupla-troca que ocorre quando o oxigênio recebe um elétron do íon Mn^{3+} e cede um elétron ao íon Mn^{4+} .

Figura 1.6: Mecanismo de interação magnética de dupla-troca



Fonte: adaptado de Coutrim *et al* (2015) [76].

Materiais com estrutura perovskita possuem um grande potencial para aplicações tecnológicas principalmente devido as suas propriedades magnéticas. Dependendo da composição essas perovskitas podem apresentar diferentes comportamentos magnéticos: ferromagnetismo, antiferromagnetismo, ferrimagnetismo entre outros [1]. Perovskitas

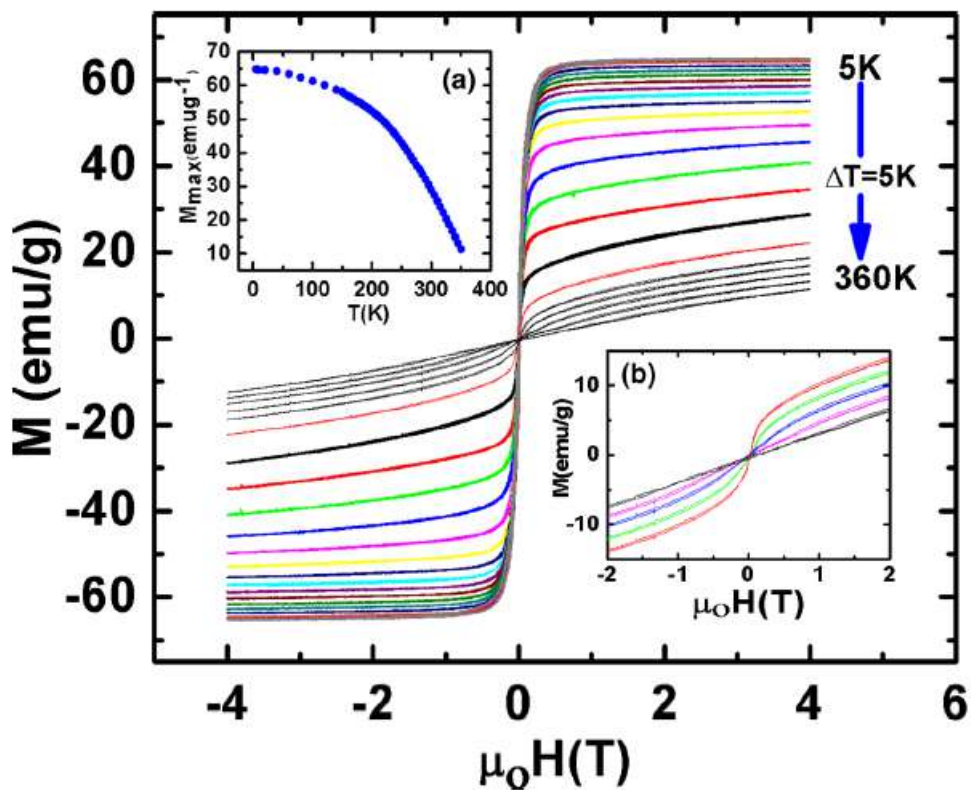
$\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{BO}_3$, onde A é um dos metais alcalinos Ba, Ca ou Sr e B é um íon do metal manganês, destacam-se devido ao comportamento ferromagnético acima da temperatura ambiente (300 K). Pois possuem a possibilidade de diversas aplicações, dentre elas podemos citar os dispositivos de sensores de campo e carga, filtros e amplificadores de sinais e fases, atenuadores e comutadores, mídia de armazenamento de dados digital, etc [77].

Goodenough (1971) defende a ideia de que o ferromagnetismo desses materiais, é devido a introdução de íons Mn^{4+} na matriz Mn^{3+}O_3 do LaMnO_3 pois criam portadores de carga livres. Esses portadores introduzem um componente de dupla-troca ferromagnética no acoplamento antiferromagnético ao longo do maior eixo da estrutura, por sua vez, introduz uma inclinação dos spins que aumenta linearmente com a concentração do íon Mn^{4+} [72]. Pena *et all* (2001) observaram que as perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ possuem capacidade de mudança do comportamento magnético alterando o íon A dos metais alcalinos e a proporção presente x na amostra, pois os íons de manganês nessa situação favorece um estado de heterogeneidade de valências Mn^{3+} e Mn^{4+} . Um estudo sobre as interações magnéticas, observou-se que as interação magnética entre os íons Mn^{3+} são interações de troca direta, assim como entre os íons Mn^{4+} , apresentando um comportamento resultante antiferromagnético. No entanto, o comportamento ferromagnético é observado quando existe a interação entre os dois estados de valência dos íons Mn^{3+} e Mn^{4+} , em proporção de 25 a 35% dos íons de Mn^{4+} [1]. Hernandez *et all* (2015) observaram que as nanopartículas de $\text{LaMnO}_{3\pm\gamma}$ sintetizadas pelo método de sol-gel exibe um comportamento ferromagnético. Esses resultados são devidos a falta ou excesso de átomos de oxigênio presente nessa manganita [42].

Iqbal *et all* (2018) apresentam um estudo das propriedades magnéticas da perovskita $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ preparado pelo método hidrotérmico. Essa perovskita exibem um comportamento ferromagnético, obtido para temperatura abaixo de Temperatura de Curie (T_C), em torno de 339 K. Indicando através dos laços de histerese conforme a figura 1.7 que mostras as curvas de histerese das amostras $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ variando a temperatura de 5 até 360 K. O comportamento é do tipo soft-ferromagnético com pouca remanescência

e coercividade desprezíveis, visto também que a magnetização de saturação diminui com o aumento da temperatura, e esse comportamento é ressaltado próximo ao T_C . Como existe uma queda considerável na magnetização junto com a transição de fase Ferromagnético-Paramagnético no T_C para essas amostras, esperasse uma mudança na entropia magnética nesta região de redução de magnetização.[11]

Figura 1.7: Laços de histereses, amostras $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_3$.

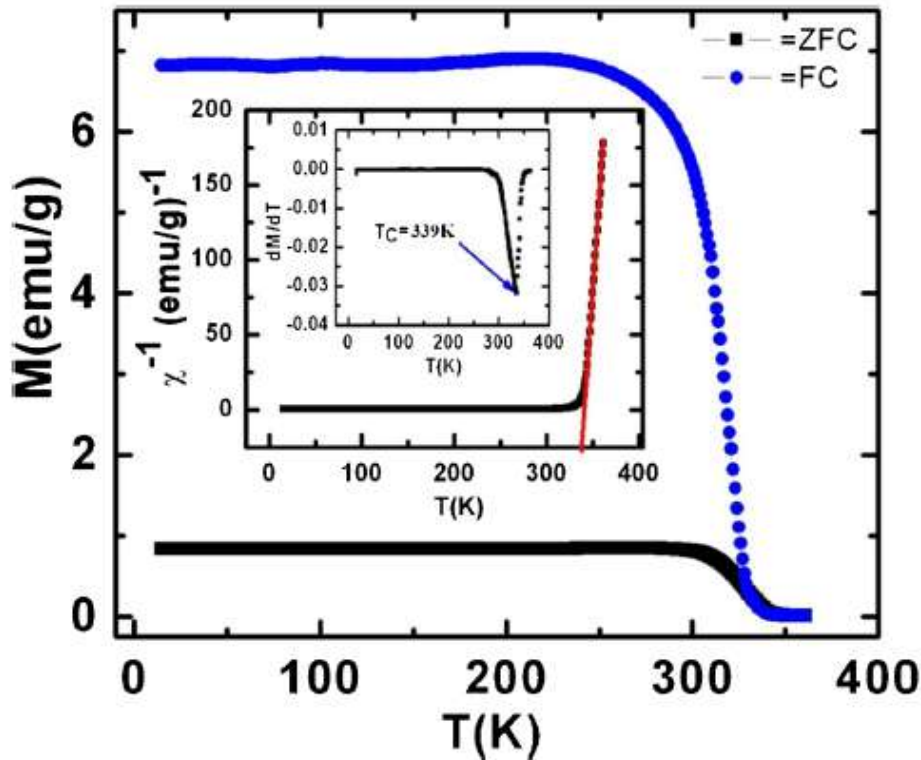


Fonte: Figura adaptada de Iqbal.[11]

Iqbal *et al* (2018) estudou a dependência da temperatura de magnetização para as perovskitas $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_3$ através das medidas de *Field Cooled (FC)* e *Zero Field Cooled (ZFC)* na faixa de temperatura de 10 até 320 K em um campo aplicado de 0,01 T (Figura 1.8). A obtenção da temperatura de Curie (T_C), conforme o detalhe da figura 1.8, é encontrado através do mínimo ($\frac{\partial M}{\partial T}$) calculado no ponto de inflexão da curva ZFC ou pode ser verificada a partir do gráfico de inversão de suscetibilidade magnética (χ^{-1})

versus temperatura (T), os dois métodos mostraram que o valor de T_C é em torno de 339 K, acima da temperatura ambiente [11].

Figura 1.8: Curva de *Field Cooled (FC)* e *Zero Field Cooled (ZFC)*



Fonte: Figura adaptada de Iqbal.[11]

A mudança na entropia magnética na região próxima da temperatura de Curie (T_C), apresentam indicativo para o efeito de Magnetocalórico. Devido a efeitos elétricos e magnético estudado anteriormente assim como os efeitos de Magnetorresistência colossal e Magnetocalórico. As perovskitas do tipo $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ pode proporcionar a aplicação em novos equipamentos tecnológicos, tais como refrigeradores magnético, sensores, equipamento eletrônico entre outros.

Diante do exposto nas seções anteriores, observa-se que a variedade de métodos de síntese e a possibilidade de combinação de diferentes elementos químicos possibilitam a

obtenção de estruturas perovskita com propriedades físicas e químicas diversas, que podem atender a especificidades. Desta forma, estes materiais encontram espaço para aplicação em novas áreas da ciência e tecnologia. Destaca-se o potencial de aplicações desses materiais para as seguintes áreas: catálise [1]; refrigeração magnética [9]; hipertermia magnética [24]; energia solar fotovoltaica [78] entre outros.

Capítulo 2

Objetivos

2.1 Objetivo geral

Preparar nanopartículas com estrutura perovskita $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_3$, utilizando o método sol-gel, a fim de estudar as propriedades estruturais e magnéticas destes nanomateriais.

2.2 Objetivos específicos

I - Preparar nanopartículas com estrutura perovskita $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_3$ a partir de nitratos de lantânio, bário e manganês utilizando o método de síntese sol-gel;

II - Estudar a influência do uso de diferentes temperaturas (800, 1000 e 1200) na etapa de tratamento térmico sobre propriedades estruturais e magnéticas das nanopartículas;

III - Caracterizar a morfologia e a estrutura cristalina das nanopartículas através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura e difratometria de raios x, respectivamente;

IV - Determinar o comportamento magnético das nanopartículas preparadas, através das técnicas de magnetização de amostra vibrante e espectroscopia de ressonância

paramagnética eletrônica;

V - Estudar a relação entre os tamanhos das nanopartículas obtidas e as propriedades magnéticas investigadas.

Capítulo 3

Metodologia Experimental

Neste capítulo são descritas as metodologias experimentais de preparação e caracterização das nanopartículas de $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_3$. Tais informações são acompanhadas por breve fundamentação teórica sobre as técnicas de caracterização utilizadas. Todas as análises foram realizadas no Centro de Síntese e Análise de Materiais Avançados (CSAMA), vinculado ao departamento de física da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN). Para as caracterizações estruturais, foram usados os seguintes equipamentos: Difrátômetro de Raios-x e Microscópio Eletrônico de Varredura de alta resolução, já as caracterizações magnéticas se deram através de um magnetômetro de amostra vibrante homemade e o espectrômetro para as medidas de ressonância paramagnética das amostras.

3.1 Materiais utilizados

Para a preparação das nanopartículas de $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_3$, além de água deionizada, foram utilizados os reagentes relacionados na tabela 3.1. Nenhum reagente químico foi utilizado para as caracterizações estruturais e magnéticas.

Tabela 3.1: Reagentes utilizados na preparação das nanopartículas de $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_3$, através do método Sol-Gel.

| Reagentes | Fórmula molecular | Massa molar | Fabricante |
|------------------------------------|--|--------------|---------------|
| Ácido cítrico | $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ | 210,14 g/mol | Sigma |
| Nitrato de manganês tetrahidratado | $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 433,01 g/mol | Alphatec |
| Nitrato de lantânio hexahidratado | $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 205,90 g/mol | Vetec, Brasil |
| Nitrato de bário | BaN_7O_6 | 261,34 g/mol | Vetec, Brasil |
| Etilenoglicol | $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ | 62,07 g/mol | Vetec, Brasil |

Fonte: O Autor.

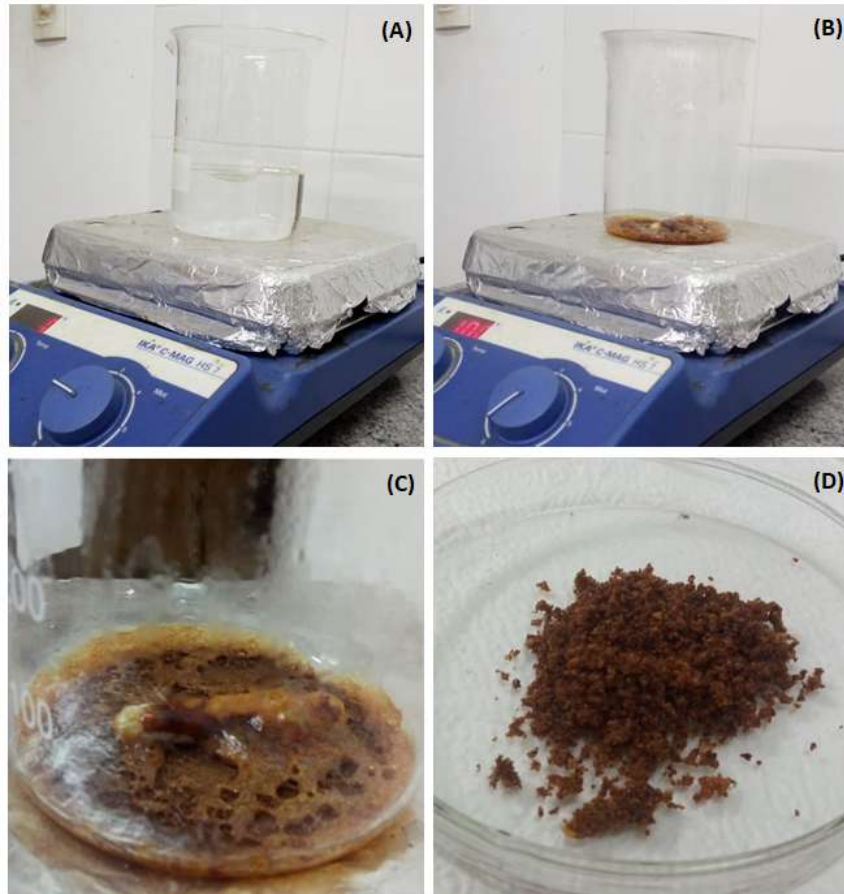
3.2 Preparação das nanopartículas de LaBaMnO

3.2.1 Síntese pelo método sol-gel

Para a obtenção da fase sol, 4 g de ácido cítrico monohidratado foram adicionados a 200 ml de água deionizada sob agitação magnética (agitador C-MAG HS 7, Ika). A adição do ácido cítrico contribui para tornar o meio mais solúvel e ativar íons metálicos presente na reação, desempenhando a função de catalisador. Também é utilizado para cercar cátions aquosos e aprisioná-los em uma rede polimérica [79]. Em seguida, os nitratos foram adicionados nas proporções estequiométricas necessárias para a obtenção de 1,0 g do produto $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_3$: 0,895 g lantânio hexahidratado, 0,540 g de bário e 1,041 g de manganês tetrahidratado respectivamente. Após a solubilização completa dos nitratos (Figura 3.1(a)) foram adicionados 2,42 ml de etilenoglicol. A adição deste álcool promove a reação (de poliesterificação com o ácido cítrico) presente na solução. A cadeia polimérica do etilenoglicol tem o papel de intensificar a coordenação iônico na reação, uma vez que os íons metálicos dispersos na solução são atraídos pelo oxigênio presente nessas cadeias [79]. Por fim, o meio reacional é aquecido a 100 °C e mantido a esta temperatura por 24 horas.

A condensação acontece devido aos efeitos de temperatura e vaporização da água presente, que contribui para a criação de uma rede tridimensional das cadeias polimérica presente na reação, cada vez maior até a formação de uma única cadeia. Formando assim

Figura 3.1: Etapas da síntese sol-gel da perovskita $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_3$, apresentando as reações químicas que ocorrem durante a formação do sol, do gel e do xerogel. (a) Solubilização dos nitratos durante a reação, (b) Formação do Gel, (c) Secagem do Gel e (d) xerogel após maceração.



Fonte: O autor.

o "gel", que leva o nome da segunda etapa desse método. A figura 3.1 (b) (c) mostra o gel de cor amarelo escuro formado pela reação.

Após a formação do gel a temperatura é mantida na reação, e começa a acontecer o processo de secagem do gel reduzindo a o volume inicial do gel, nesse processo obtemos um produto chamado "xerogel", (Figura 3.1 (d)), que é um substância sólida com micróporos obtida pela secagem do gel. Em seguida material é macerado em almofariz de ágata. obtém-se um material em escala nanométrica auto-organizado em cadeias poliméricas. Finalizando assim o método de síntese sol-gel.

3.2.2 Tratamento térmico

A segunda etapa da preparação das nanopartículas é o tratamento térmico, que promove a decomposição e a eliminação dos componentes orgânicos das cadeias poliméricas por evaporação, favorecendo a interação entre os íons metálicos. Em consequência, tem-se a formação do óxido metálico em um única fase cristalina. Para que isto ocorra, a amostra deve ser submetida a tratamento térmico sob altas temperaturas, em geral, acima de 400 °C.

Neste trabalho, os tratamentos térmicos foram realizados em forno tipo mufla (Modelo Jung - LF2313). As amostra foram dispostas em cadinho de alumina e submetidas a tratamentos térmicos sob as temperaturas 800, 1000 e 1200 °C. Em todos os processos, utilizou-se taxa de aquecimento de 10 °C/min, tempo de permanência de 120 min e a etapa de resfriamento ocorreu sem intervenções. Não houve controle da atmosfera em nenhuma destas etapas.

Figura 3.2: Material obtido na segunda etapa do método sol-gel, tratada termicamente em 1200°C por 2h.



Fonte: O autor.

As amostras obtidas após os tratamentos térmicos consistem em um pó de cor cinza (Figura 3.2) e foram apenas maceradas em almofariz de ágata para as caracterizações. Doravante, estas amostras serão denominadas LBMO 800°C, LBMO1000°C e LBMO1200°C, em acordo com a temperatura utilizada no tratamento térmico. Este material foi macerado e o pó obtido consistiu na amostra utilizada para as caracterizações.

3.3 Caracterização das nanopartículas de LaBaMnO

3.3.1 Difractometria de Raios-x (DRX)

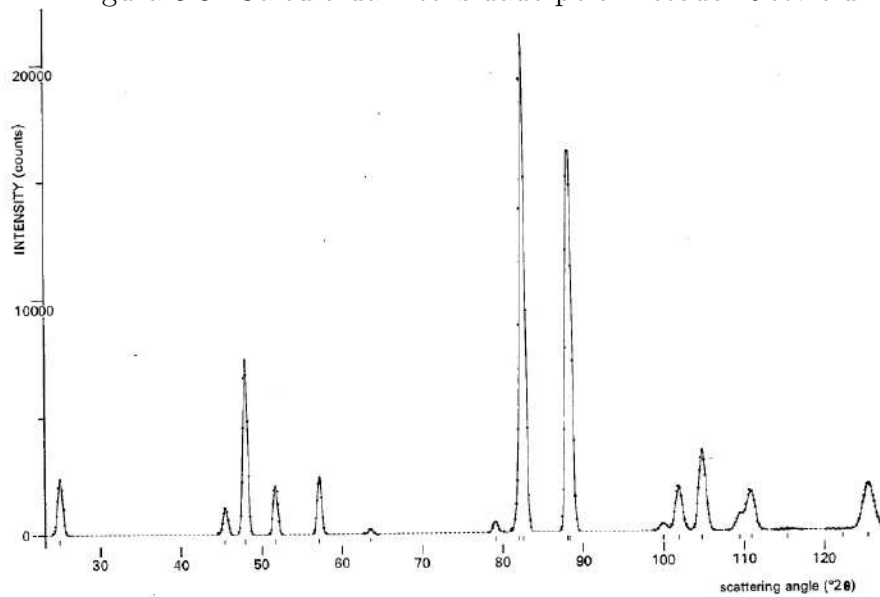
3.3.1.1 O método de refinamento Rietveld

Diversos métodos são utilizados na análise quantitativa através da difração de raios-x, tendo como premissa básica o fato de considerarem os efeitos da absorção sobre as intensidades e utilizarem as intensidades integradas através das comparações entre picos arbitrariamente. Através do avanço da informática, o método de Rietveld, que tem por base a simulação do perfil difratométrico a partir das estruturas das fases componentes de uma amostra, permitiu que maiores informações pudessem ser extraídas dos difratogramas.

A maior dificuldade encontrada na interpretação do resultados de difração de raios estava nos cálculos das intensidades integradas que sofriam uma sobreposição a tal ponto que não era possível separar os picos com qualquer grau de precisão.[80] Essa dificuldade é superada pelo método Rietveld permitindo a extração da quantidade máxima de informação contida no difratograma do pó de um material cristalino através do calculo da intensidades de perfil (Figura 3.3), utilizando um programa de mínimos quadrados de fator de estrutura. [81] [82]

Hugo M. Rietveld criou o primeiro programa computacional de tratamento de dados em 1969 para reduzir os efeitos anteriormente mencionados, possibilitando a obtenção de informações sobre a estrutura cristalina e permitindo uma maior precisão na determinação dos parâmetros de célula unitária, de tamanho das partículas, orientação

Figura 3.3: Cálculo da intensidade pelo Método Rietveld



Fonte: Adaptado de Rietveld (1966) [82].

preferencial e na análise quantitativa de amostras polifásicas, a intensidade e o perfil dos picos. Informações necessários para a caracterização estrutural. [83]

Abaixo será abordada as principais equações utilizado para o refinamento Rietveld, empregado nos cálculos dos parâmetros dos difratogramas de raios-x

A primeira equação consiste na minimização da intensidade através da subtração dos valores observados e calculados é dado pela seguinte expressão:

$$R_{Min} = \sum W_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2 \quad (3.1)$$

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

A segunda equação apresentada é a função intensidade. Esta intensidade $Y_i(calc)$ é a quantidade fundamental do refinamento estrutural de difratograma.

$$Y_i(calc) = \sum_k [L_k |F_k|^2 \Omega (2\theta_i - 2\theta_k) A_k T_k P_k] + Y_i(bkg) \quad (3.2)$$

Onde o termo somado com a intensidade representa a função Background $Y_i (bkg)$ que é a radiação de fundo presente no difratograma. A expressão em colchete representa o perfil do pico que é calculado através da forma e espaçamento de cada pico.

A terceira função representa a equação de scherrer é uma fórmula que relaciona o tamanho de partículas em escala de nanômetros em sólidos ao analisar o alargamento de um pico de um padrão de difração [84]. Essa equação é usado na determinação do tamanho médio de partículas:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.3)$$

Onde os parâmetros, D é o tamanho médio dos grãos (cristalinos), K é um fator de forma adimensional (tem um valor típico de cerca de 0,9), λ é o comprimento de onda dos raios-x, β é o valor da largura de meia altura (FWHM) e θ é o ângulo de Bragg.

Por ultimo será apresentado a função que define o padrão de qualidade do refinamento. Existem vários critérios matemáticos que permitem avaliar essa qualidade e sua evolução. Os "fatores de confiabilidade" podem ser expressos da seguinte forma:

$$R = \left[\frac{\sum (I_{2\theta_i}^{obs} - I_{2\theta_i}^{calc})^2}{\sum (I_{2\theta_i}^{obs})^2} \right]^{0.5} \quad (3.4)$$

$$R_{WP} = \left[\frac{\sum [W_{2\theta} (I_{2\theta_i}^{obs} - I_{2\theta_i}^{calc})^2]}{\sum [W_{2\theta} (I_{2\theta_i}^{obs})^2]} \right]^{0.5} \quad (3.5)$$

$$R_{exp} = \left[\frac{N - P}{\sum [W_{2\theta} (I_{2\theta_i}^{obs})^2]} \right]^{0.5} \quad (3.6)$$

O uso do fator Rwp (erro residual ponderado) Eq.2.6 permite associar cada intensidade em um ponto $2\theta_i$ com um peso que é inversamente proporcional ao número de contagens medidas naquele ponto ($W_{2\theta_i} = 1/I_{2\theta_i}$). Esse fator de qualidade leva em consideração pontos que correspondem a valores baixos e valores altos de intensidade, o que faz

com que esse parâmetro seja um bom indicador da qualidade do refinamento. Note que R e Rwp dependem diretamente da intensidade medida. Os valores desses fatores tendem a zero quando o padrão calculado se ajusta às medições com precisão. No entanto, na prática, esse valor zero nunca é alcançado e, geralmente, um coeficiente Rwp entre 2 e 10 indica um bom resultado.[85] O fator Rexp (erro esperado) Eq.2.7, que é baseado na contagem de estatísticas, é uma estimativa do valor mínimo possível de Rwp. N sendo o número de observações e P o número de variáveis refinadas.

A qualidade do ajuste também pode ser estimada comparando os valores dos fatores Rwp e Rexp, considerando o número de variáveis usadas durante todo processo de refinamento. Em alguns lugares esse fator é denominado GofF (*Goodness of Fit*).

$$GofF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (3.7)$$

3.3.1.2 Descrição do difratômetro de raios-x

Para determinar a fase, caracterizar a estrutura cristalina e estimar o tamanho das nanopartículas de LBMO utilizou-se o difratômetro de raios-x Miniflex II, Rigaku, dotado de ânodo de Cu . As medidas foram realizadas no intervalo $2\theta = 15^\circ - 85^\circ$, taxa de varredura de $0,02^\circ/s$, tempo de integração de 1s, com comprimento de onda $CuK\alpha = 1,541 \text{ \AA}$, tensão 30 kV e corrente 15 mA.

Todos os picos dos difratogramas de raios-x foram refinados pelo método Rietveld e indexados com o auxílio do programa *Material Analysis Using Diffraction - MAUD* (versão 2.24) [86].

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias utilizadas para a investigação da morfologia e para auxiliar na estimativa do tamanho médio das nanopartículas de LBMO foram obtidas através do microscópio de alta resolução MEV-FEG (modelo Mira3 LMU, da Tescan) com EDS acoplado (modelo X-ACT Oxford).

Foram preparadas 3 amostras do composto $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_3$ para utilização do MEV. As amostras foi inserida em uma solução de acetona e dispersada em um sonicador ultrassônico (Ultronique QR 500, Ecosonics). Em seguida gotejada sobre uma fita de carbono. Como as amostras não apresentaram um bom grau de metalicidade as amostras foram recobertas com uma fina camada de um material condutor através do metalizador (modelo Quorum marca Q15ORES). Para a distribuições do tamanho de partículas foram determinadas com o auxílio do software *ImageJ* (Versão 1.52a) [87].

3.3.3 Magnetometria de Amostra Vibrante (MAV)

O equipamento utilizado para a realização de medidas de magnetização em função do campo e da temperatura foi um magnetômetro "homemade", desenvolvido por integrantes do CSAMA.

O pó das amostras LaBaMnO_3 foi dividido conforme o tratamento térmico das amostra e pesado (Aproximadamente 0,025g). Foi realizadas medidas de Histereses magnéticas, *Zero Field Colling (ZFC)* e *Field Colling (FC)*.

3.3.4.1 Descrição do espectrômetro de ressonância paramagnética eletrônica

Para a obtenção dos espectros de RPE apresentados neste trabalho, o equipamento utilizado foi o EMX micro, da Bruker. Este espectrômetro opera utilizando micro-ondas na banda X (faixa de frequência entre 9.2 e 9.9 GHz), geradas por um diodo Gunn, e campo magnético de até 7000 Gauss, produzido por um eletroímã. As análises são realizadas após o ajuste de uma frequência fixa da micro-onda e a definição de um intervalo de varredura para o campo magnético aplicado[88].

Através dos espectros é possível obter parâmetros, como o fator g (constante giro-magnética de spin), largura de linha e intensidade, os quais permitem obter informações como o número de oxidação de íons na amostra, o número de spins ativos (que participam da ressonância), o tempo de relaxação dos spins, identificação e transições de fases magnéticas, etc. Tais informações, aliadas àquelas obtidas através das técnicas de DRX e MAV

possibilitam a caracterização dos materiais preparados em relação a diferentes aspectos, com maior nível de aprofundamento.

Nesta dissertação, a técnica de RPE foi empregada como auxiliar no estudo das propriedades magnéticas das amostras preparadas e no entendimento da influência da distribuição de tamanho de partícula sobre o comportamento magnético destas.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos em investigações acerca da estrutura cristalina e de propriedades magnéticas das nanopartículas manganitas do tipo $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_3$ preparadas através dos procedimentos descritos no Capítulo 3. Os dados obtidos estão dispostos em tabelas e gráficos, analisados e organizadas em seções por técnica de caracterização.

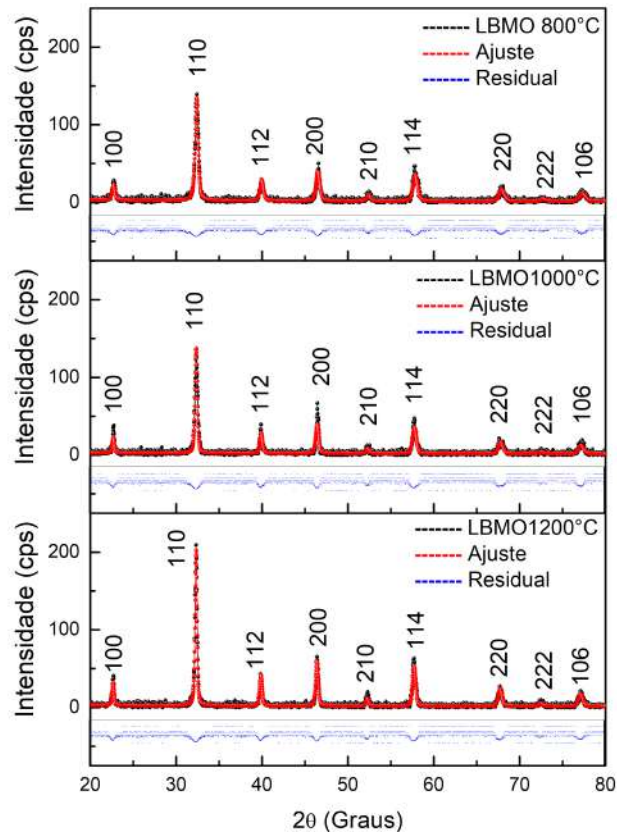
4.1 Caracterização Estrutural

4.1.1 Difractometria de raios-x

A figura 4.1 mostra os padrões de difração obtidos para as amostras LBMO 800°C, LBMO1000°C e LBMO1200°C (curvas na cor preta) e as curvas resultantes do ajuste dos dados experimentais através do método de refinamento Rietveld (curvas na cor vermelha). Para cada gráfico é mostrada a barra de erro residual, resultante da subtração das curvas experimental e ajustada (curvas na cor azul). Os picos apresentados foram satisfatoriamente indexados aos planos (100), (110), (112), (200), (114), (220), (222) e (106) característicos da estrutura cristalina tipo perovskita $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_3$ [89]. A simetria cristalina é do tipo tetragonal e o grupo espacial é o $P4/mmm$ (Tabela 4.1).

É possível perceber, embora sensivelmente, a redução da largura a meia altura dos

Figura 4.1: Padrões de difração de raios-x obtidos para as amostras (a) LBMO 800°C, (b) LBMO1000°C e (c) LBMO1200°C e os respectivos ajustes realizados, utilizando o método Rietveld (curva na cor vermelha).



Fonte: O Autor.

picos de difração em função do aumento da temperatura utilizada no tratamento térmico, o que indica aumento da cristalinidade e do tamanho de partícula [84]. Tais hipóteses são confirmadas através dos refinamentos, que revelam a redução da microdeformação e o aumento de 44,4 para 81,0 nm no tamanho médio do cristalito (D_m) das amostras (Tabela 4.1).

As partículas nanométricas ao serem submetidas à sinterização sofrem coalescência e, conseqüentemente, o aumento do tamanho do grão com o incremento da temperatura utilizada no processo [90]. O parâmetro microdeformação refere-se à deformação da célula

Tabela 4.1: Parâmetros obtidos a partir do refinamento Rietveld dos padrões de difração de raios-x das amostras LBMO 800°C, LBMO1000°C e LBMO1200°C.

| Parâmetro | LBMO 800°C | LBMO1000°C | LBMO1200°C |
|---|------------|------------|------------|
| Simetria | Tetragonal | | |
| Grupo espacial | $P4/mmm$ | | |
| Tamanho médio do cristalito (D_m) | 44,4 nm | 60,9 nm | 81,0 nm |
| Parâmetro de rede (a) | 3,9008 Å | 3,9073 Å | 3,9102 Å |
| Parâmetro de rede (b) | 3,9008 Å | 3,9073 Å | 3,9102 Å |
| Parâmetro de rede (c) | 7,8034 Å | 7,8169 Å | 7,8229 Å |
| Microdeformação (ε) | 0,00270 | 0,00192 | 0,00170 |
| Ajuste do Refino (sig) | 0,81879 | 0,85279 | 0,82446 |

Fonte: O Autor.

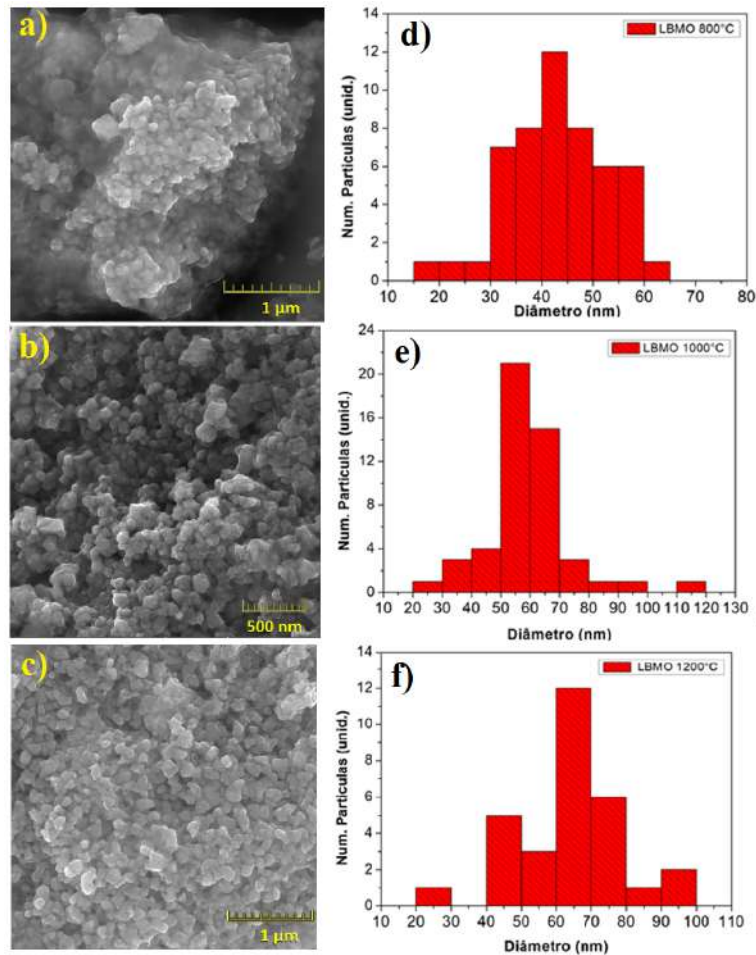
unitária do material, portanto, alguns trabalhos mostram que quanto maior a cristalinidade do material, menor a microdeformação [91].

4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

Micrografias por MEV obtidas para as amostras LBMO 800°C, LBMO1000°C e LBMO1200°C com ampliação de 57 à 83 kx são mostradas na figura 4.2, juntamente com os respectivos histogramas de tamanhos médios das partículas. A partir das imagens foi possível visualizar a morfologia e distribuição dos grãos das amostras preparadas.

As amostras são constituídas por partículas com morfologia quasi-esféricas, distribuídas aleatoriamente em aglomerados. De acordo com os histogramas obtidos para as amostras LBMO 800°C (Figura 4.2(d)), LBMO1000°C (Figura 4.2(e) e LBMO1200°C (Figura 4.2(f)), as distribuições dos tamanhos das partículas apresentam comportamento semelhante aquele de uma função gaussiana. Os diâmetros médios estimados revelam valores próximos dos tamanhos médios de cristalito (Tabela 4.1) obtidos através do método de refinamento Rietveld. Os valores estimados através do MEV foram 42,5 nm para

Figura 4.2: Micrografia das amostras (a)(d) LBMO 800 °C, (b)(e) LBMO 1000 °C e (c)(f) LBMO 1200 °C com auxílio dos tamanhos das partículas estimado na forma de histograma das amostras respectivamente.



Fonte: O Autor.

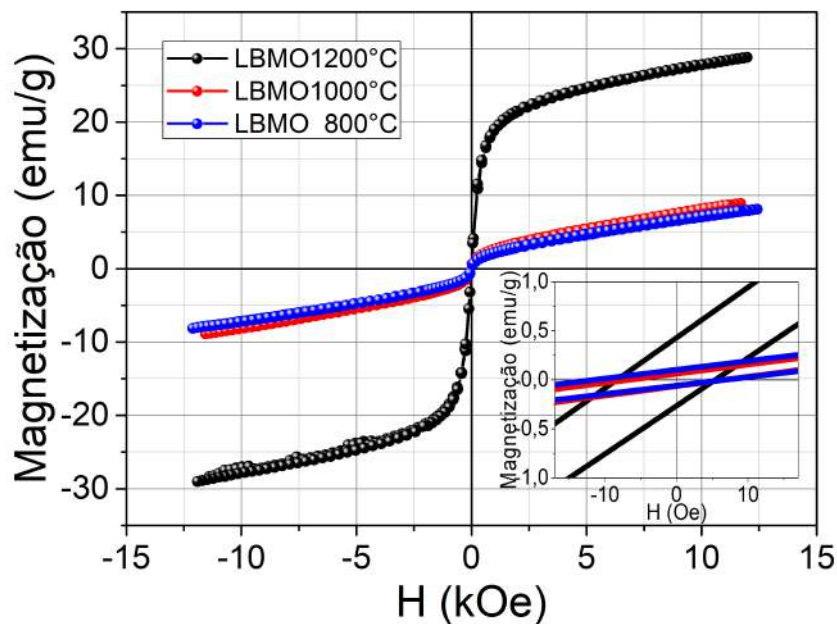
LBMO 800, 57,5 nm para LBMO 1000 e 70,0 nm para LBMO 1200.

Assim, pode-se afirmar que a temperatura utilizada na etapa de tratamento térmico contribui para a variação dos tamanhos médios das nanopartículas constituintes das amostras, tal que quanto maior a temperatura, maior o tamanho das partículas.

4.2 Caracterização Magnética

Na figura 4.3 são apresentadas as curvas de histerese magnética obtidas para as amostras LBMO 800°C, LBMO1000°C e LBMO1200°C a temperatura ambiente ($T_{Amb} = 300$ K). Observa-se que a curva de histerese referente a amostra LBMO1200°C apresenta perfil característico de um material ferromagnético mole, com magnetização máxima (28,8 emu/g) em função do campo aplicado, além da coercividade quase nula (6 Oe). As curvas referentes às amostras LBMO1000°C e LBMO 800°C apresentam magnetizações remanente (0,084 e 0,083 emu/g, inset figura 4.3) e máxima (8,9 e 8,1 emu/g) próximas e muito mais baixas que aquelas observadas para a amostra LBMO1200°C. Desta forma, pode-se afirmar que, a temperatura ambiente, as amostras apresentam comportamento magnético diferente devido a transição de fase magnética do material, passando de paramagnéticas a ferromagnéticas quanto maior temperatura utilizada no tratamento térmico.

Figura 4.3: Curvas de histerese magnética obtidas para as amostras LBMO1200°C, LBMO1000°C e LBMO 800°C a temperatura ambiente. O detalhe mostra o comportamento magnético em campos baixos (próximos da origem, 10 Oe).

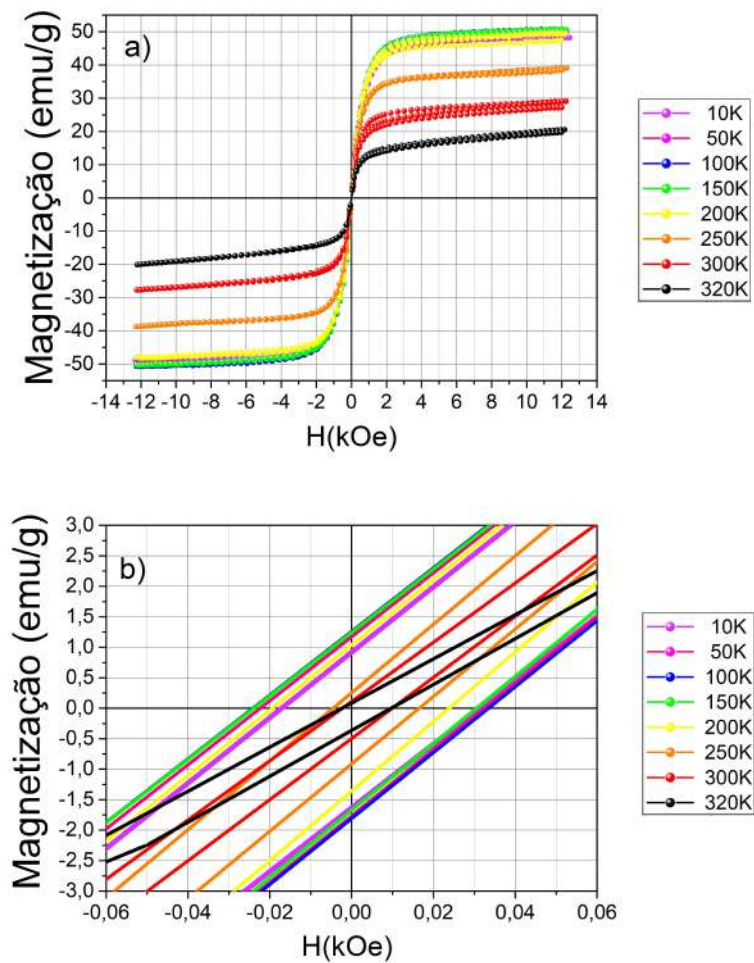


Fonte: O autor.

O comportamento ferromagnético nessa perovskita é devido a indução dos íons divalente (Ba^{2+}) no sítio de La, este favorece o surgimento de íons Mn^{4+} junto com íons Mn^{3+} que é responsável por uma ordenação de longo alcance e resultando no comportamento ferromagnético nesse material abaixo da temperatura de transição de fase magnética [11].

Nas figuras 4.4, 4.5 e 4.6 são apresentadas curvas de histerese magnética em função da temperatura (10, 50, 100, 150, 200, 250, 300 e 320 K) e curvas de histerese magnética em campos baixos (próximos da origem, 60 Oe), para as amostras LBMO1200°C, LBMO1000°C e LBMO 800°C, respectivamente.

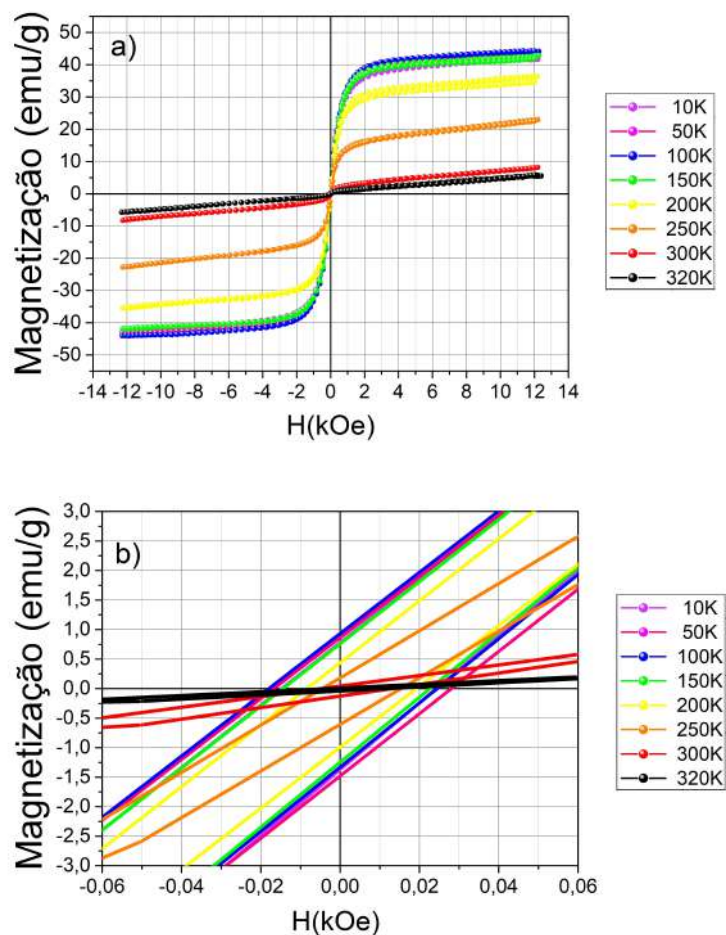
Figura 4.4: (a) Curvas de histerese magnética obtidas em diferentes temperaturas e (b) curvas de histerese magnética em campos baixos para a amostra LBMO1200°C.



Fonte: Autor.

Para a amostra LBMO1200 °C (Figura 4.4), o perfil das curvas de histerese magnética revela tratar-se de um material ferromagnético mole. Essa amostra apresenta valores de magnetização de saturação (M_s) entre 20,0 e 50,0 emu/g, magnetização remanente entre 0,20 e 1,25 emu/g e coercividade entre 5 e 20 Oe (Apresentado na Tabela 4.2). Verifica-se que, para as medidas feitas em temperaturas menores que $T = 200$ K, os valores de magnetização de saturação são próximos a 50,0 emu/g. Para $T = 250$, 300 e 320 K, a amostra continua a apresentar comportamento ferromagnético mole, entretanto, com magnetização de saturação menor quanto maior a temperatura (38,7, 28,7 e 20,0 emu/g).

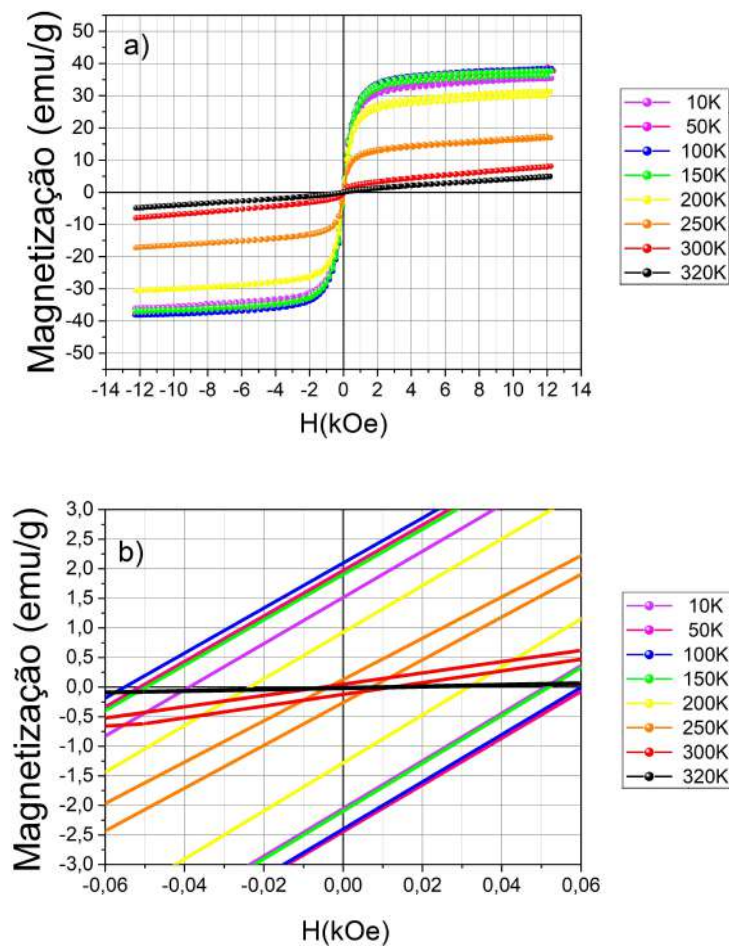
Figura 4.5: (a) Curvas de histerese magnética obtidas em diferentes temperaturas e (b) curvas de histerese magnética em campos baixos para a amostra LBMO1000°C.



Fonte: Autor.

Para as amostras LBMO1000°C (Figura 4.5) e LBMO 800°C (Figura 4.6) observa-se que o aumento da temperatura da medida induz mudança no comportamento magnético das amostras, isto é, uma transição gradual de fase ferromagnética mole para fase paramagnética. Em ambos os casos, verifica-se que as curvas apresentam perfil ferromagnético sob temperaturas até 250 K, atingindo os maiores valores de M_s (42,5 e 38,0 emu/g, respectivamente) até $T = 150$ K. A partir de $T = 200$ K, M_s começa a reduzir (35,4 e 30,6 emu/g) e em $T = 300$ K, as curvas passam a variar quase linearmente com o campo magnético exibindo um perfil característico de materiais paramagnéticos.

Figura 4.6: (a) Curvas de histerese magnética obtidas em diferentes temperaturas e (b) curvas de histerese magnética em campos baixos para a amostra LBMO 800°C.



Fonte: Autor.

Para as três amostras ocorre uma diminuição nos parâmetros M_r e H_c com o aumento da temperatura, conforme observado nas figuras 4.4(b), 4.5(b) e 4.6(b). Para as amostras LBMO1000°C e LBMO 800°C são confirmados o comportamento de um material paramagnético na temperatura 320 K, devido a ausência de M_r e H_c . E para a temperatura 300 K é visto que os essas amostras já apresenta esses valores próximos de zero, diferente do comportamento da amostra LBMO1200°C. Também é visto que a resposta ao campo magnético abaixo da temperatura de 150 K, a amostra LBMO 800°C apresenta os maiores valores de M_r e H_c em comparação com as outras amostras [11].

Na tabela 4.2 foram obtidos os valores de magnetização de saturação, magnetização remanente e campo coercivo das amostras LBMO 1200°C, LBMO1000°C e LBMO 800°C em função da temperatura, (obtido nos gráficos da figura 4.4(b), 4.5(b) e 4.6(b)).

Tabela 4.2: Parâmetros obtidos a partir das medidas de magnetização em função da temperatura das amostras LBMO 800°C, LBMO1000°C e LBMO1200°C.

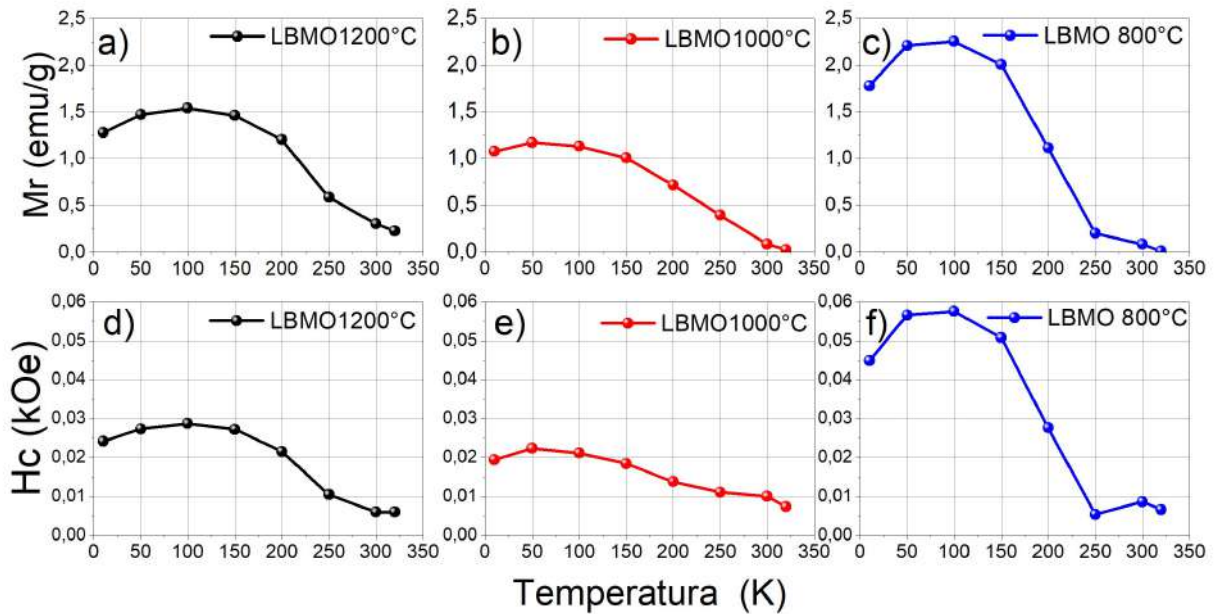
| Temperatura (K) | 10 | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 | 320 |
|--|--------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Amostra | LBMO 1200°C | | | | | | | |
| Magnetização de Saturação (emu/g) | 48,9 | 49,9 | 50,7 | 50,3 | 47,9 | 38,7 | 27,7 | 20,1 |
| Magnetização Remanente (emu/g) | 1,28 | 1,47 | 1,54 | 1,46 | 1,20 | 0,58 | 0,30 | 0,22 |
| Campo Coercivo (Oe) | 17,1 | 22,3 | 24,0 | 23,9 | 19,3 | 4,5 | 2,2 | 2,4 |
| Amostra | LBMO 1000°C | | | | | | | |
| Magnetização de Saturação (emu/g) | 42,6 | 43,3 | 44,0 | 41,9 | 35,4 | 22,7 | 8,19 | 5,7 |
| Magnetização Remanente (emu/g) | 1,08 | 1,17 | 1,13 | 1,01 | 0,72 | 0,39 | 0,08 | 0,02 |
| Campo Coercivo (Oe) | 14,7 | 16,7 | 17,9 | 14,3 | 8,3 | 4,4 | 4,7 | 3,0 |
| Amostra | LBMO 800°C | | | | | | | |
| Magnetização de Saturação (emu/g) | 36,0 | 38,0 | 38,2 | 36,9 | 30,6 | 17,2 | 7,9 | 4,8 |
| Magnetização Remanente (emu/g) | 1,78 | 2,21 | 2,26 | 2,00 | 1,11 | 0,19 | 0,08 | 0,01 |
| Campo Coercivo (Oe) | 38,8 | 51,3 | 55,0 | 49,6 | 23,5 | 3,5 | 4,9 | 2,5 |

Fonte: O Autor.

Na figura 4.7 foram construídos gráficos dos valores magnetização remanente e

campo coercivo das amostras LBMO 1200°C, LBMO1000°C e LBMO 800°C em função da temperatura obtidos através da tabela 4.2.

Figura 4.7: Gráficos da magnetização de remanência e do campo coercitivo das amostras (a)(d) LBMO1200°C, (b)(e) LBMO1000°C e (c)(f) LBMO 800°C, respectivamente, em função das temperaturas utilizadas nas medidas de magnetização.



Fonte: Autor.

Percebe-se que o campo coercivo para o conjunto das três amostras possuem comportamento semelhante ao da magnetização remanente. E que todas as amostras possuem um leve aumento nas propriedades próximo da temperatura $T = 100$ K, e em seguida ocorre uma diminuição considerada nos valores Mr e Hc , chegando a próximo de zero quando a temperatura é aumentada até $T_{amb} = 300$ K.

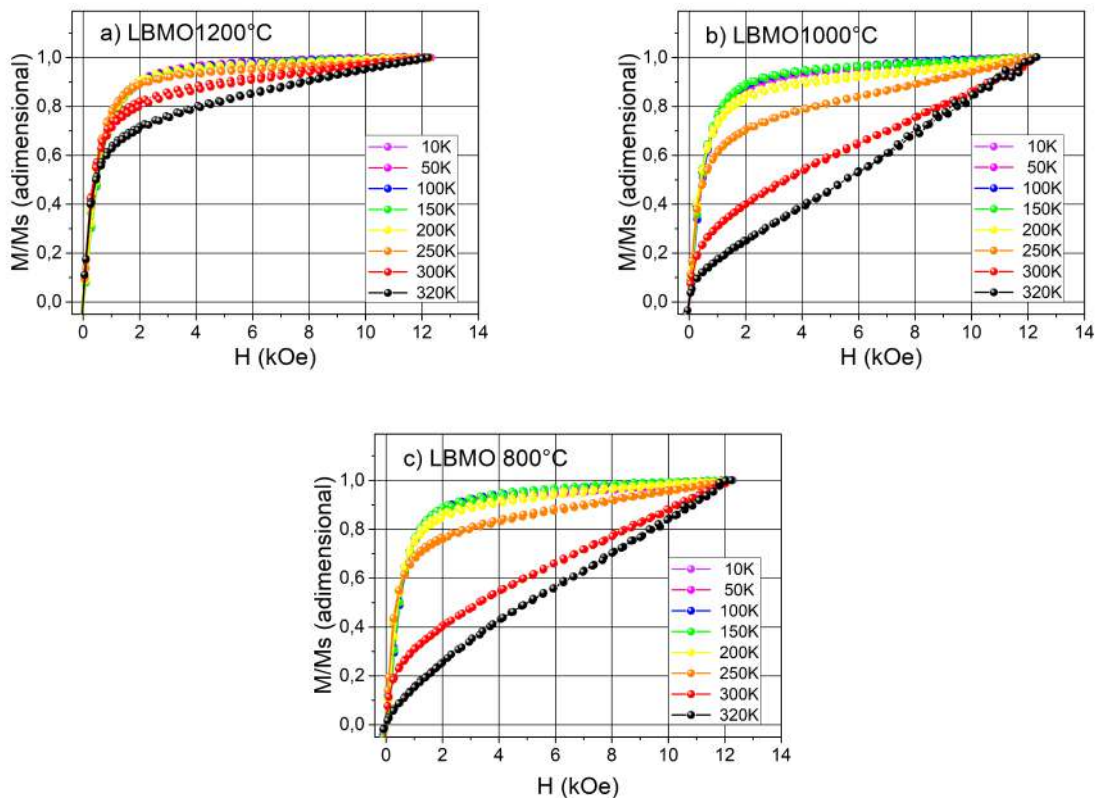
É observado que a amostra LBMO 800°C possui um maior valor nessas propriedades, acredita-se que isso seja por causa do tamanho de partículas, devido a existência de regiões com monodomínios, que em baixas temperaturas favoreçam a formação de aglomerados e que sofram interação entre si, gerando um aumento dos valores de Mr e Hc em baixas temperatura.

Já para as amostra LBMO1000°C e LBMO1200°C ocorra a dependência linear

de entre a Energia Térmica e Energia Magnética. Sendo assim, a Energia térmica do sistema começa ter uma influencia no alinhamento dos domínios magnéticos, causando uma competição entre as energia térmica e magnética, principalmente acima da temperatura ambiente $T_{amb} = 300$ K. As amostras LBMO 800°C e LBMO 1000°C deixaram de apresentar o comportamento ferromagnético próximo $T = 300$ K. Deduzimos que isso ocorreu devido a transição de fase, resultado também observado na literatura por Iqbal *et all* (2018) [11].

Foi utilizado na figura 4.8 o gráfico de magnetização pela magnetização de saturação (M/M_s) com variação da temperatura para as amostras de LBMO 1200°C , LBMO 1000°C e LBMO 800°C em função do campo magnético externo.

Figura 4.8: Gráfico da razão entre magnetização (M) e magnetização de saturação (M_s) das amostras (a) LBMO 1200°C , (b) LBMO 1000°C e (c) LBMO 800°C em função do campo magnético externo.



Fonte: Autor.

Com o auxílio do gráfico 4.8 em função do campo externo, é possível analisar o comportamento entre as curvas sem levar em conta a intensidade. Percebendo assim a diferença pelo detalhe na curva de magnetização (M/M_s), onde a principal influencia desse comportamento dessas perovskitas foram a forma e o tamanho médio das partículas.

É visto que a amostra LBMO1200°C possuem curvas com comportamento semelhante até a temperatura $T = 250$ K, observado através da sobreposição das curvas. Essas curvas possuem característica de saturação dos domínios magnético, comportamento típico de um material ferromagnetismo, que vai até próximo da temperatura ambiente $T = 300$ K, sendo que a Energia Térmica começa influenciar na Energia Magnética da amostra. Para as amostras LBMO1000°C e LBMO 800°C, apresenta um comportamento inicial semelhante, mas difere da primeira amostra a partir da temperatura $T = 250$ K, pois a diminuição da magnetização começa a torna o comportamento magnético de uma reta até $T = 320$ K, característica típica de um material paramagnético [92].

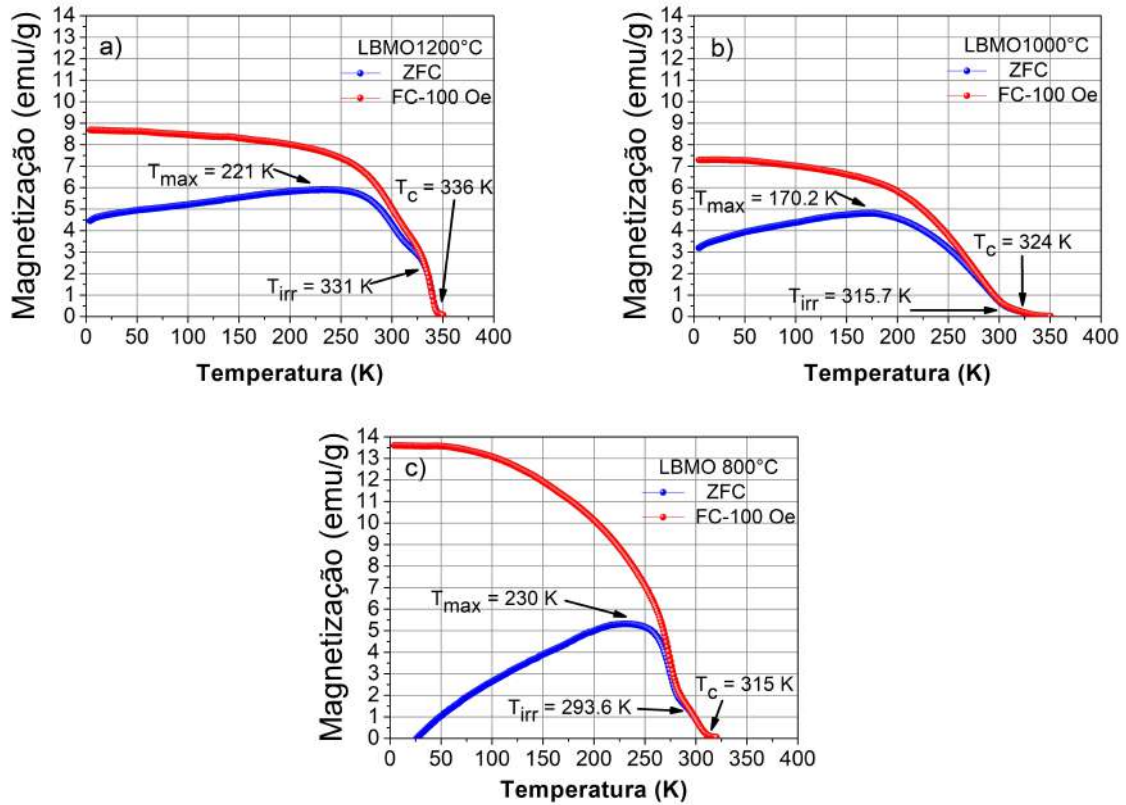
4.2.1 Magnetização em função da temperatura

As medidas de Zero Field Cooling (*ZFC*) e Field Cooling (*FC*) das amostras LBMO1200°C, LBMO1000°C e LBMO 800°C podem ser visualizada na figura 4.9(a), (b) e (c), respectivamente.

As amostras LBMO1200°C, LBMO1000°C e LBMO 800°C apresentam um comportamento semelhante das curvas de Magnetização de remanencia e de Campo coercitivo, visto na figura 4.7. Percebe-se que a amostra LBMO 800°C possui uma maior sensibilidade ao campo de 100 Oe em comparação com as outras amostras.

Na curva de *FC* da amostra LBMO1200°C (Figura 4.9(a)) ocorre uma leve diminuição da magnetização até próximo da temperatura $T = 275$ K e em seguida existe uma queda abrupta até a desmagnetização total. Para a amostra LBMO1000°C (Figura 4.9(b)), ocorre uma leve diminuição da magnetização até próximo da temperatura $T = 200$ K e em seguida uma desmagnetização suave até a temperatura $T = 324$ K. Já a curva da amostra LBMO 800°C (Figura 4.9(c)) a magnetização *FC* se mantém constante até a

Figura 4.9: Curva de *ZFC* (Azul) e *FC* (Vermelha) em função da temperatura, obtida para a amostra LBMO1200°C.



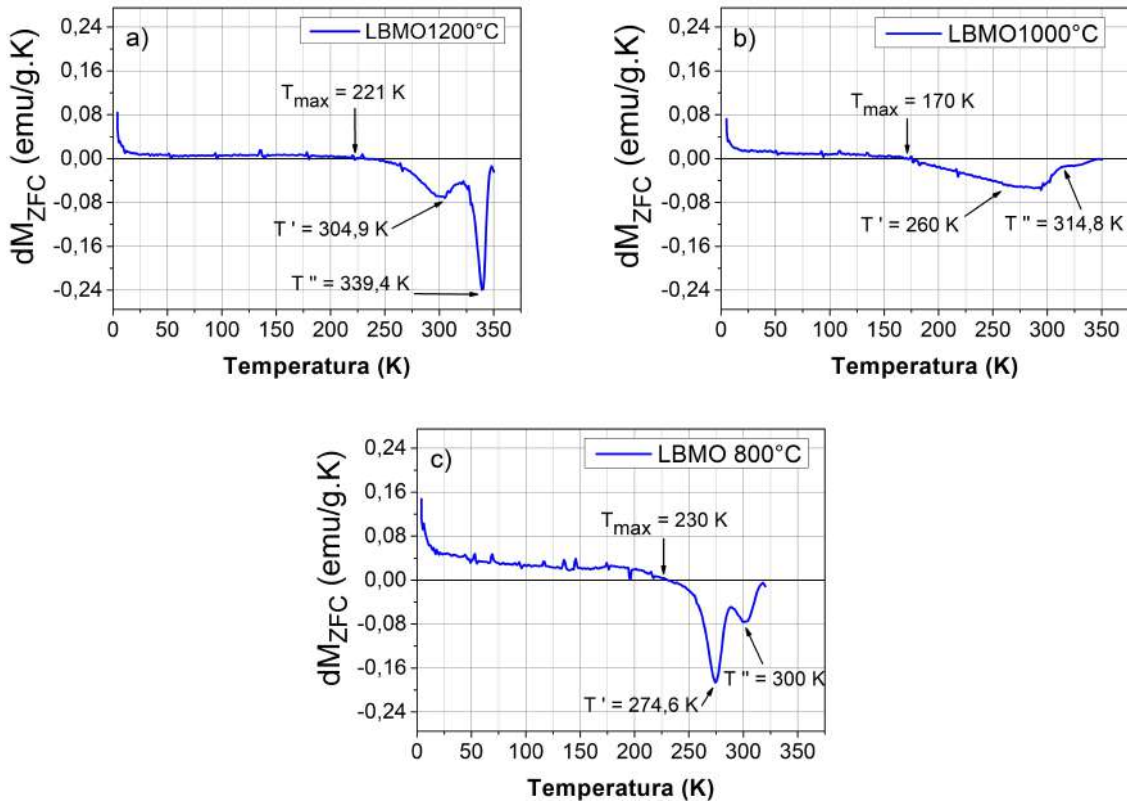
Fonte: Autor.

temperatura $T = 52$ K e em seguida começa a diminuir sua magnetização até $T = 282$ K, e apresenta um novo comportamento ocorrendo uma suavização na desmagnetização até a perda total em $T = 315$ K.

Para curva de *ZFC* as amostras apresentam uma região de máximo antes do processo de desmagnetização, conforme visto na figura 4.9. Esse valor assim como outros pontos da curva de *ZFC* podem ser observado mais detalhadamente através do calculo da derivada da função *ZFC* em função da temperatura, conforme apresentado na figura 4.10. Esse ponto de máximo pode ser encontrado quando a função derivada passa pela origem.

O valor encontrado para a amostra LBMO 1200 °C é $T_{max} = 221$ K. Esse valor também pode ser observado na curva de *ZFC* entre o aumento da magnetização de M

Figura 4.10: Cálculos da derivada da função ZFC em função da temperatura da amostra LBMO1200°C.



Fonte: Autor.

= 4,5 emu/g para $M = 5,9$ emu/g até a primeira desmagnetização, que ocorre até a temperatura $T' = 320$ K (Pico destacado na figura 4.10)(a). Em seguida inicia uma nova diminuição da magnetização até a desmagnetização total em $T = 336$ K, conforme a figura 4.9(a).

Para a amostra LBMO 1000 °C o valor do máximo é $T_{max} = 170$ K. Esse máximo é fácil de ser observado na curva de ZFC , conforme a figura 4.9(b). Percebe-se também uma suavização na desmagnetização a partir de $T' = 295$ K (Região destacada na figura 4.10(b)) até a desmagnetização total $T = 324$ K. Essa amostra apresenta um processo de perda de magnetização diferente das amostras LBMO 1200 °C e LBMO 800 °C.

Na amostra LBMO 800 °C o valor encontrado é $T_{max} = 230$ K. Esse máximo também pode ser observado na curva de ZFC , entre o aumento da magnetização inicial

para $M = 5,3$ emu/g até a primeira desmagnetização, que ocorre de forma abrupta até a temperatura $T' = 288$ K (Pico destacado na figura 4.10)(c), onde inicia uma nova desmagnetização suave até a perda total de magnetização em $T = 315$ K, conforme a figura 4.9(c).

A desmagnetização do material está relacionado com o comportamento magnético do sistema e sua distribuição de tamanhos em regime de monodomínio e multidomínio [93]. Percebe-se que o tipo de desmagnetização das amostras são proporcionais ao comportamento observado nos cálculos da derivada da função *ZFC* em função da temperatura, visto nas figuras 4.10(a), (b) e (c). No qual quanto maior o pico mais intenso é a desmagnetização no local.

Analisando os gráficos das curvas de *ZFC* e das derivadas da função *ZFC* em função da temperatura da amostra LBMO1000 °C, é visto que a desmagnetização ocorre de uma forma suavizada com o aumento da temperatura e não é observado picos nas derivadas da desmagnetização mas observa-se dois comportamento distinto em $T' = 260$ K e $T'' = 314,8$ K. Acredita-se que o processo de desmagnetização ocorra devido a uma distribuição de partículas no regime de monodomínio e multidomínio próximos.

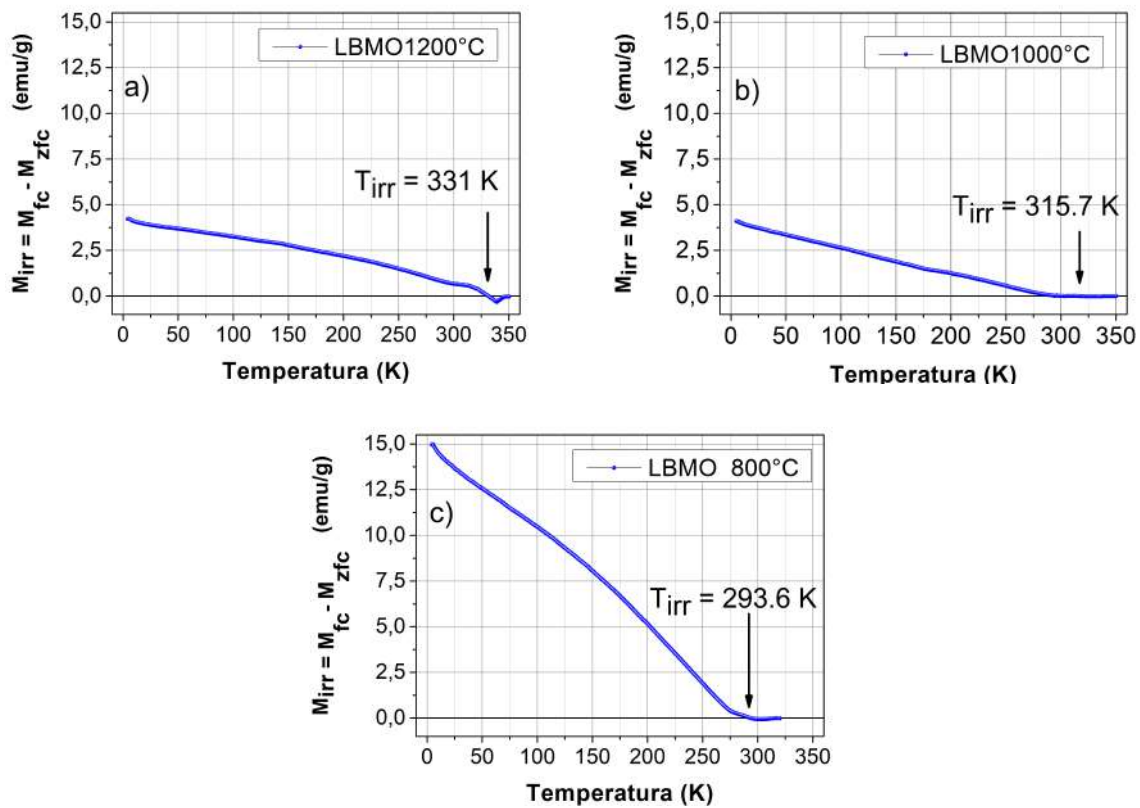
Para a amostra LBMO1200°C o efeito de desmagnetização devido as partículas nos regime de monodomínio e multidomínio são mais distintas. No gráfico 4.10(a), é observado dois picos de intensidade distinta em $T' = 304,9$ K e $T'' = 339,4$ K, que representa duas etapas de desmagnetização vista na figura 4.9(a). Acredita-se que na temperatura T' as partículas no regime de monodomínios que estavam sendo desmagnetizada é sobreposta pela desmagnetiza das partículas no regime de multidomínios e que a quantidades de dessas partículas são superior a da primeira, devido a intensidade dos picos observado no gráfico da derivada da função *ZFC*.

Na amostra LBMO 800°C o efeito de desmagnetização é semelhante ao da amostra LBMO1200°C. No gráfico 4.10(c) também é visto os dois picos que representa as duas etapas de desmagnetização com intensidades distintas em $T' = 274,6$ K e $T'' = 300$ K. Acredita-se que na temperatura T' as partículas no regime de monodomínios estejam

próximo da desmagnetização total e é sobreposta pela desmagnetização das partículas no regime de multidomínios, observado na suavização da curva figura 4.9(c). com isso acredita-se que nessa amostra apresente partículas no regime de multidomínios, no qual a quantidade das partículas nessa região de sejam menores do que a das partículas na região de monodomínios.

Na figura 4.11 são apresentados os valores de temperatura de irreversibilidade para as amostras LBMO 1200 °C, LBMO 1000 °C e LBMO 800 °C.

Figura 4.11: Cálculos da temperatura de irreversibilidade magnética das amostras (a) LBMO1200°C, (b) LBMO1000°C e (c) LBMO 800°C.



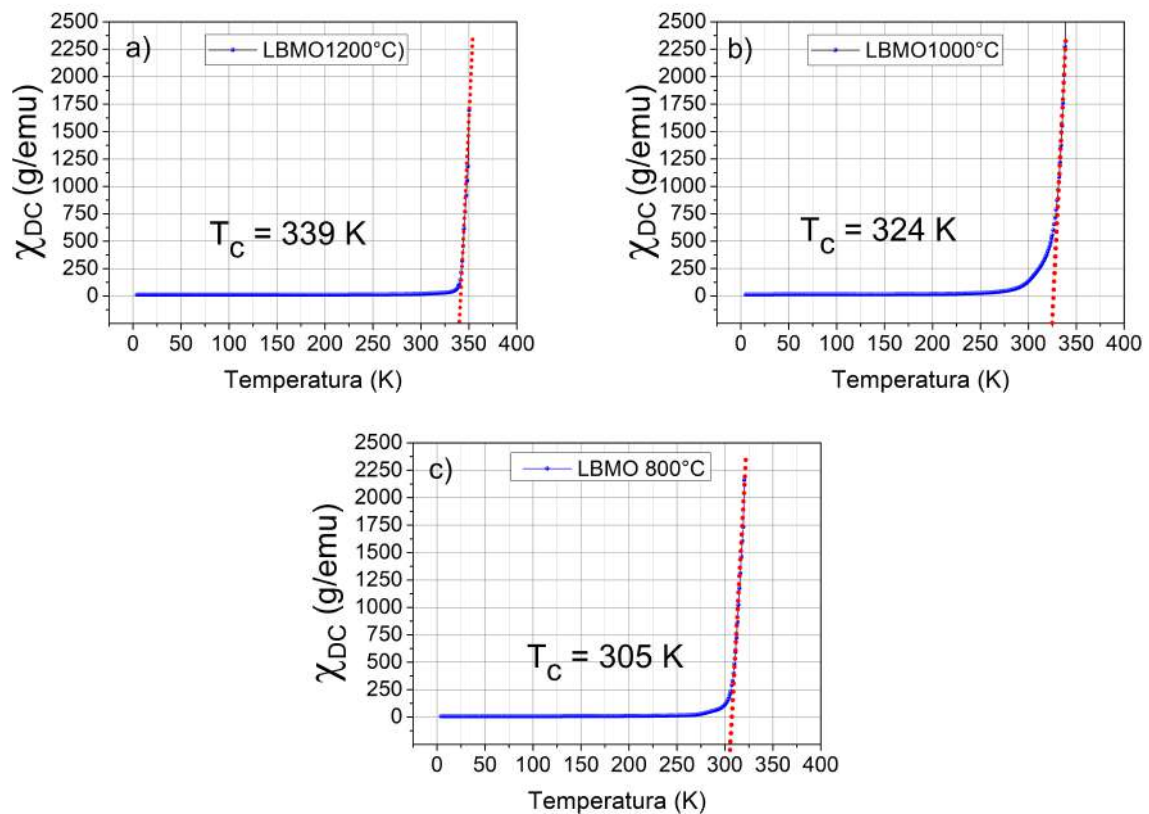
Fonte: Autor.

Outra informação que se pode tirar dos gráficos de *ZFC* e *FC* é a temperatura de irreversibilidade magnética do material. Que é a região onde ocorre a bifurcação das duas curvas, apresentando assim o mesmo comportamento até a desmagnetização total. Essa

temperatura pode ser observada com mais detalhes através da subtração das curvas de *ZFC* e *FC* das amostras. Para as amostras LBMO 1200 °C e LBMO 1000 °C nota-se que a diferença entre as curvas de *ZFC* e *FC* é pequena comparada com a amostra LBMO 800 °C. O valor encontrado para a amostra LBMO 1200 °C é $T_{irr} = 331$ K. Para a amostra LBMO 1000 °C o valor é $T_{irr} = 315,7$ K. Já a amostra 800 °C possui o menor valor $T_{irr} = 293,6$ K e uma diferença maior entre as curvas.

Na figura 4.12 são apresentados os valores da temperatura de Curie das amostras LBMO 1200 °C, LBMO 1000 °C e LBMO 800 °C.

Figura 4.12: Cálculos da função inverso da curva de *ZFC* das amostras LBMO1200°C, LBMO1000°C e LBMO 800°C.



Fonte: Autor.

Outro ponto importante que pode ser observado na curva de *ZFC* e *FC* é a temperatura de Curie. É o ponto onde o material perde toda a magnetização. Esse valor pode ser encontrado através da extrapolação do cálculo da função inverso da curva de

ZFC. Para a amostra LBMO 1200 °C o valor encontrado da temperatura de Currie é $T_C = 339$ K, maior do que o valor encontrado pelo curva de *ZFC*, visto na figura 4.9(a). Para a amostra LBMO 1000 °C o valor é de $T_C = 324$ K, igual ao o valor encontrado pelo curva de *ZFC*, visto na figura 4.9(b). E a amostra LBMO 800 °C apresenta um valor de $T_C = 305$ K, menor do que o valor encontrado pelo curva de *ZFC*, visto na figura 4.9(c). Acredita-se que a diferença dos valores das temperaturas de Currie seja devido a presença de dois comportamento distintos no processo de desmagnetização das amostras LBMO 1200 °C e LBMO 800 °C.

Na tabela 4.3 é apresentado um resumo dos principais parâmetros obtidos através do gráfico de *ZFC*, *FC* e do tamanho médio das partículas (Dm) obtidos pelos resultados de DRX, para as amostras LBMO 1200 °C, 1000 °C e 800 °C.

Tabela 4.3: Parâmetros obtidos a partir das curvas de *ZFC* e *FC* para as amostras LBMO1200°C, LBMO1000°C e LBMO 800°C.

| Parâmetros das curvas de <i>ZFC</i> e <i>FC</i> | LBMO 800°C | LBMO 1000°C | LBMO 1200°C |
|--|-------------------|--------------------|--------------------|
| Temperatura máxima <i>ZFC</i> (T_{max}) | 221,0 K | 170,2 K | 230,0 K |
| Temperatura de irreversibilidade (T_{irr}) | 293,6 K | 315,7 K | 331,0 K |
| Temperatura de Currie (T_C) | 315 K | 324 K | 336 K |
| Tamanho médio de partícula (Dm) | 44.4 nm | 60.9 nm | 81.0 nm |

Fonte: O Autor.

Acredita-se que o fator que altera o comportamento magnético das amostras estudadas são as propriedades estruturais do material. Para a perovskita do tipo $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_3$ o comportamento ferromagnético, aparece devido a interação supertroca ferromagnética, como discutido anteriores [11]. Quanto menor o tamanho médio de partículas o comportamento ferromagnético vai tendendo a um superparamagnetismo.

Através da tabela 4.3 é visto que existe uma relação entre a desmagnetização e o tamanho médio de partícula, ocorrendo uma diminuição dos valores da temperatura de Curie com a diminuição dos tamanhos de partícula. Iqbal e colaboradores (2018), apresentam nanopartículas de $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_3$ sintetizada pelo método hidrotermal e tratada termicamente em 1000°C por 12 h, com tamanho médio de partícula $Dm = 60$ nm, com um comportamento ferromagnético e temperatura de Curie $T_C = 339$ K [11]. Valores esses diferente dos encontrados para amostra tratada na mesma temperatura ($\text{LBMO}1000^\circ\text{C}$), acredita-se que a diferença entre os valores de T_C da amostra, seja devido a presença de regiões menores de domínios magnéticos favorecendo uma diminuição de T_C para 324 K.

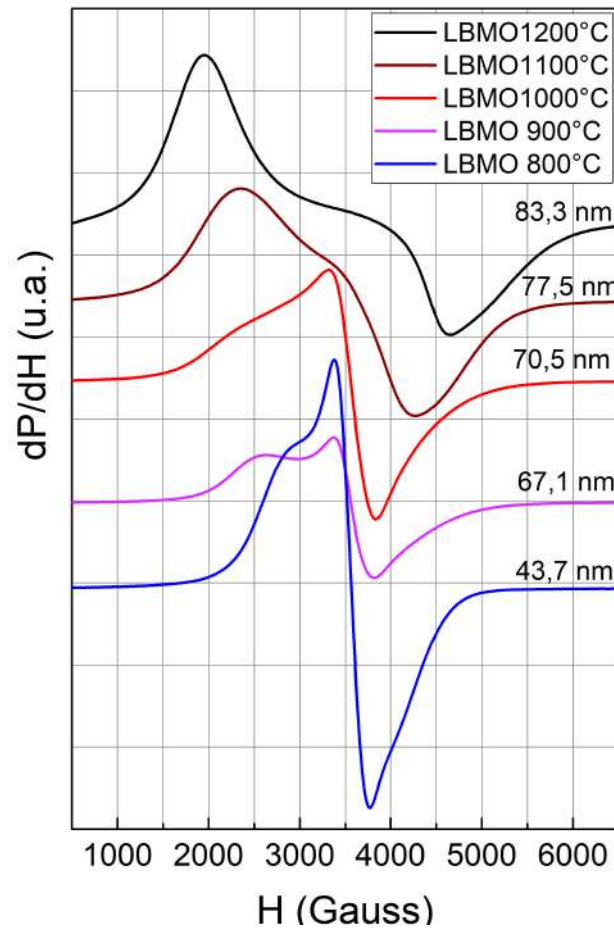
Kalita e colaboradores (2017), apresentam o comportamento de nanopartículas do tipo $\text{La}_{0,77}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ sob diferentes tipos de respostas induzidas por campo magnético. O efeito superparamagnético dessas partículas ocorre devido ao tamanho crítico superparamagnético, que se encontra na faixa de 47 nm, esse valor pode ser encontrado através da expressão de Neel-Brown [93]. Com isso acredita-se que o tamanho crítico superparamagnético da perovskita $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_3$ estudada neste trabalho seja próximo do valor 47 nm. Das três amostras, a $\text{LBMO } 800^\circ\text{C}$ aponta para um comportamento superparamagnético, devido o tamanho médio de partículas estarem na região de monodomínios. Além disso as curvas de ZFC e FC nos mostra também a influencia do tamanho de partículas com a temperatura de transição de fase do material (T_C), provando a relação aumento da temperatura de Curie com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

4.2.2 Caracterização do espectro de RPE

Por ultimo foi realizado uma medida de espectroscopia de Ressonância paramagnética eletrônica (RPE), para as amostra $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_3$ (Figura 4.13) com o objetivo de observar o comportamento magnético das amostra a temperatura ambiente $T_{amb} = 300\text{K}$.

A Figura 4.13 mostra o espectro de RPE na temperatura ambiente para as amostras de $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_3$ nanométricas. O sinal de absorção muda radicalmente com os

Figura 4.13: Espectro de *RPE* realizado em temperatura ambiente (300 K), para as amostras de $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_3$ tratadas nas temperatura: 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C e 1200°C.



Fonte: O autor.

tamanhos das partículas. Dois casos limites são observados. Para tamanhos menores que 70 nm, os espectros são compostos por duas linhas. A primeira linha de ressonância é caracterizada por um padrão de ressonância simétrico com a forma de Lorentziana, a posição da linha de ressonância localizasse em torno de $H_{RES} = 3570$ Oe ($g \sim 1,95$). Estes espectros são comparados com as manganitas num estado desordenado, consistente com o domínio paramagnético (*PM*). A segunda linha é caracterizada por pico extra deslocado da posição do campo de ressonância com $g \sim 1,95$ e desviado para baixos campos devido a presença de um campo efetivo proporcional a magnetização, associado a formação de uma

pequena concentração de ferromagnético (*FM*) não-homogêneo. O modo de absorção da ressonância magnética electrónica muda para uma larga linha assimétrica do tipo Dyson [94] [95] [96], onde há um deslocamento no campo ressonante para um valor baixo que é claramente observado com o aumento do tamanho das partículas.

A condição de ressonância para o sinal de ressonância magnética eletrônica satisfaz a condição de Larmor. O campo de ressonância diminui quando o tamanho de cristalito aumenta pode ser explicado em termos das componentes do campo total na condição de ressonância de Larmor definida pela expressão $\omega = \gamma H$, onde ω é a frequência de ressonância, γ é o fator giromagnético e H é campo total nos spins [97].

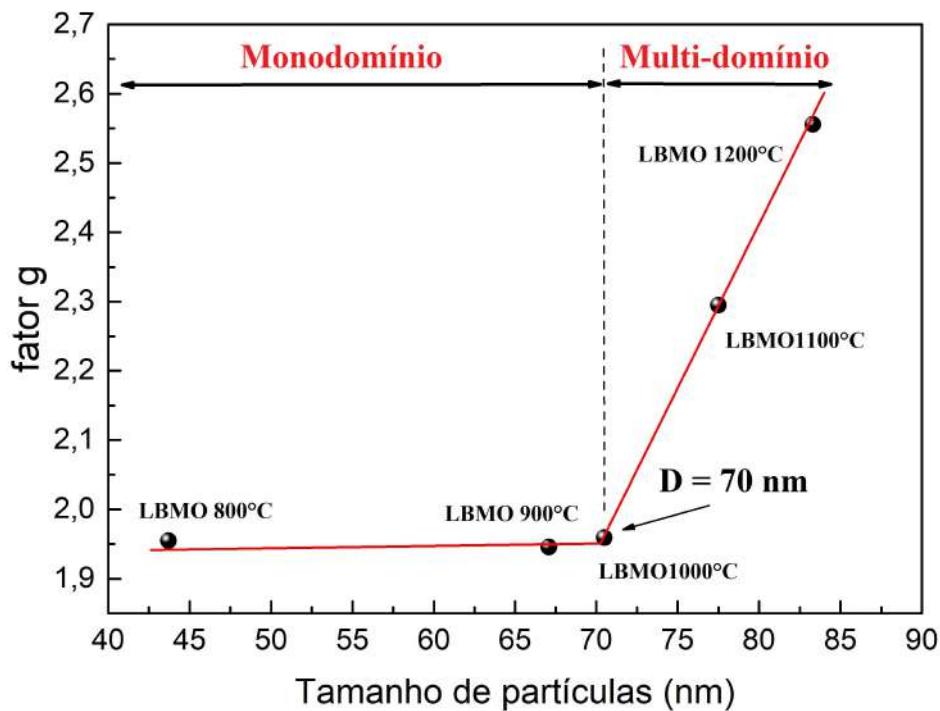
Para as componentes paramagnéticas a energia térmica é suficientemente grande para suprimir o campo interno, os spins estão livres para interagir com o campo aplicado e o campo de micro-onda. Assim, o campo magnético deve satisfazer completamente a relação de Larmor. No caso de materiais ferromagnéticos com uma magnetização espontânea resultante da ordem de spin de longo alcance, H inclui o campo interno, portanto, um campo externo menor já é suficiente para atingir as condições de ressonância. O deslocamento do espectro para campos ressonantes menores está de acordo com o já observado para outros sistemas ferromagnéticos [98] [99].

A variação do fator g como uma função do tamanho de cristalito mostra uma descontinuidade e pode ser dividida em duas regiões, como mostrado na Figura 4.14. A primeira correspondendo as amostras com tamanhos de cristalitos menores 70 nm. Suas linhas de ressonância localizam-se num campo em torno de 3570 Oe, correspondendo a $g \sim 1,95$. Este valor é ligeiramente menor que o valor típico do estado paramagnético ($g = 2$). A segunda região é caracterizada por um grande aumento no fator g , e corresponde as amostras com tamanhos de cristalitos entre 70 e 83 nm. Existe um tamanho diâmetro crítico abaixo do qual é mais favorável energeticamente que uma partícula tenha um estado de monodomínio magnético, denominado diâmetro crítico de monodomínio [100]:

$$D_C = \frac{72\sqrt{AK_1}}{\mu_0(M_s)^2} \quad (4.1)$$

onde A é a constant de troca, K_1 é a constante de anisotropia, μ_0 é a permeabilidade do vácuo e M_s é a magnetização de saturação.

Figura 4.14: Variação do fator g como uma função do tamanho de cristalito. Calculado a partir do espectro de EPR das amostras de $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_3$ tratadas nas temperatura: 800°C , 900°C , 1000°C , 1100°C e 1200°C .



Fonte: O autor.

O ponto de inflexão ($D = 70$ nm) na curva do fator g versus diâmetro das nanopartículas de $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_3$ mostra a separação de regimes magnéticos. Na região entre 43 - 70 nm, temos um regime em partículas estão no estado de monodomínio. Já na região entre 70 - 83 nm, a maioria das partículas estão no regime multidomínio. Portanto, o diâmetro crítico de monodomínio para esse sistema de partículas das manganitas $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_3$ é aproximadamente, 70 nm. Este valor está de acordo com valores já reportados na literatura para manganitas $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_3$ nanocristalinas que está entre 60 - 70 nm [101] [102].

Capítulo 5

Conclusões

Esta dissertação teve objetivo de verificar a influencia do tamanho médio de partícula nas propriedades magnéticas de nanopartículas magnética com estrutura perovskita do tipo $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_3$, obtidas pelo método sol-gel com o tratamento térmico nas temperaturas: 1200 °C, 1000 °C e 800 °C.

Os resultados mostraram uma diminuição do diâmetro médio das amostras de 45 - 81 nm conforme o tratamento térmico realizado. E a formação de uma única fase cristalina com estrutura perovskita do tipo $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_3$, com simetria Tetragonal e grupo espacial P4/mmm.

As medidas de magnetização revelaram que as amostras apresentam um comportamento característico de um material ferromagnético mole, que diminui com o aumento da temperatura. As medidas de magnetização em função da temperatura *ZFC* e *FC* revela que a amostra LBMO 800°C apresenta característica de um material superparamagnético diferente das demais amostras. E os valores da temperatura de Curie das amostras se encontram próximo da temperatura ambiente: $T = 336$ K, $T = 324$ K e $T = 315$ K, respectivamente.

As amostras que apresentam tamanhos de partículas menores apresentam um comportamento predominantemente paramagnético, a temperatura ambiente, no entanto, as amostras com tamanhos de partículas maiores apresentam um comportamento ferromag-

nético. Através da variação do fator g em função do tamanho das partículas foi possível obter o diâmetro crítico de monodomínio ($D = 70$ nm) para as manganitas $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_3$ nanocristalinas.

Por fim, percebe-se que o tamanho médio de partícula influencia nas propriedades magnéticas das perovskitas $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_3$, principalmente no possível deslocamento da temperatura de Curie, pois isso possibilita a aplicação desse material em estudo de hipertermia magnética e refrigeradores magnéticos.

Referências Bibliográficas

- [1] PENA, M.; FIERRO, J. Chemical structures and performance of perovskite oxides. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 101, n. 7, p. 1981–2018, 2001.
- [2] WANDERLEY, J. et al. Síntese e estudo microestrutural de perovskita do tipo $La_{0.8}Ca_{0.2}MO_3$ ($M = Co$ ou Mn) com gelatina como precursor orgânico para aplicação em catálise automotiva. *Cerâmica*, v. 59, n. 349, p. 156–159, 2013.
- [3] JIMÉNEZ, R. et al. Relaxor-like behavior of $Pb_{0.5}Ca_{0.5}TiO_3$ thin films. *Ferroelectrics*, Taylor & Francis, v. 302, n. 1, p. 215–220, 2004.
- [4] MILLIS, A. Lattice effects in magnetoresistive manganese perovskites. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 392, n. 6672, p. 147, 1998.
- [5] GALASSO, F. S. *Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds: international series of monographs in solid state physics*. [S.l.]: Elsevier, 2013. v. 5.
- [6] ZENER, C. Interaction between the d-shells in the transition metals. ii. ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physical Review*, APS, v. 82, n. 3, p. 403, 1951.
- [7] SANTEN, J. V.; JONKER, G. Electrical conductivity of ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physica*, v. 16, p. 599–600, 1950.
- [8] LÓPEZ, J. et al. Breve introdução à magnetoresistência colossal e outros efeitos correlacionados. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 22, n. 3, p. 378–381, 2000.

- [9] XU, Y. et al. Perovskite manganites: potential materials for magnetic cooling at or near room temperature. *Crystal Engineering*, Elsevier, v. 5, n. 3-4, p. 383–389, 2002.
- [10] JONKER, G.; SANTEN, J. V. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *physica*, Elsevier, v. 16, n. 3, p. 337–349, 1950.
- [11] IQBAL, M. et al. Investigation of magnetic, magnetocaloric, and critical properties of $La_{0.5}Ba_{0.5}MnO_3$ manganite. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, Springer, v. 31, n. 11, p. 3535–3544, 2018.
- [12] SILVA, R. et al. Multifunctional translucent ferroelectric $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ ceramics produced by laser sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier, v. 36, n. 16, p. 4023–4030, 2016.
- [13] FREITAS, C. R. D. d. et al. Influence of pellet compaction pressure on the physical properties of $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ manganite. *Materials Research*, SciELO Brasil, v. 21, n. 1, 2018.
- [14] SILVA, R. da et al. Origin of spin-glass and exchange bias in $La_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3 - \gamma$ nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 115, n. 11, p. 113906, 2014.
- [15] GOLDSCHMIDT, V. M. Die gesetze der krystallochemie. *Naturwissenschaften*, Springer, v. 14, n. 21, p. 477–485, 1926.
- [16] ZANG, J.; BISHOP, A.; RÖDER, H. Double degeneracy and jahn-teller effects in colossal-magnetoresistance perovskites. *Physical Review B*, APS, v. 53, n. 14, p. R8840, 1996.
- [17] RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. et al. Neutron-diffraction study of the jahn-teller transition in stoichiometric $LaMnO_3$. *Physical Review B*, APS, v. 57, n. 6, p. R3189, 1998.
- [18] SANTOS, H.; PAULA, C. S. Ludmila de; PASSOS, F. B. Aplicação de óxidos mistos do tipo perovskita para obtenção de gás de síntese a partir da conversão do metano. *Revista Virtual de Química*, v. 7, n. 4, p. 1441–1468, 2015.

- [19] JANCAR, B.; VALANT, M.; SUVOROV, D. Solid-state reactions occurring during the synthesis of $\text{CaTiO}_3 - \text{NdAlO}_3$ perovskite solid solutions. *Chemistry of materials*, ACS Publications, v. 16, n. 6, p. 1075–1082, 2004.
- [20] GUO, X.; SAKURAI, K. Formation of yttrium aluminum perovskite and yttrium aluminum garnet by mechanical solid-state reaction. *Japanese Journal of Applied Physics*, IOP Publishing, v. 39, n. 3R, p. 1230, 2000.
- [21] BARNARD, K. et al. Lanthanum cobalt oxide oxidation catalysts derived from mixed hydroxide precursors. *Journal of Catalysis*, Elsevier, v. 125, n. 2, p. 265–275, 1990.
- [22] SILVA, P. R. N. da. Emprego de óxidos tipo perovskita nas oxidações do propano e CO. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 27, n. 1, p. 35–41, 2004.
- [23] LUXOVÁ, J.; ŠULCOVÁ, P.; TROJAN, M. Study of perovskite compounds. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, Springer, v. 93, n. 3, p. 823–827, 2008.
- [24] ROSTAMNEJADI, A. et al. Superparamagnetic behavior of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ nanoparticles prepared via sol–gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 321, n. 19, p. 3126–3131, 2009.
- [25] WANG, X. et al. Synthesis of substituted m- and w-type barium ferrite nanostructured powders by stearic acid gel method. *Journal of alloys and compounds*, Elsevier, v. 237, n. 1-2, p. 45–48, 1996.
- [26] D'ADDARIO, D. *Organic solid state reactions*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2005. v. 254.
- [27] SCHAAK, R. E.; MALLOUK, T. E. Perovskites by design: a toolbox of solid-state reactions. *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 14, n. 4, p. 1455–1471, 2002.
- [28] SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. *Fundamentos de química analítica*. [S.l.]: Reverté, 1997. v. 2.

- [29] PÉKALA, M. et al. Magnetotransport of $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 105, n. 1, p. 013923, 2009.
- [30] POPA, M.; KAKIHANA, M. Synthesis of lanthanum cobaltite (LaCoO_3) by the polymerizable complex route. *Solid State Ionics*, Elsevier, v. 151, n. 1-4, p. 251–257, 2002.
- [31] LI, Y. et al. The effect of citric acid to metal nitrates molar ratio on sol-gel combustion synthesis of nanocrystalline LaMnO_3 powders. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 478, n. 1-2, p. 493–497, 2009.
- [32] LI, Y. et al. Sol-gel combustion synthesis of nanocrystalline LaMnO_3 powders and photocatalytic properties. *Journal of materials science*, Springer, v. 44, n. 16, p. 4455–4459, 2009.
- [33] WANG, J. et al. The effect of partial substitution of co in LaMnO_3 synthesized by sol-gel methods for no oxidation. *Catalysis Communications*, Elsevier, v. 25, p. 106–109, 2012.
- [34] ALFAYA, A. A.; KUBOTA, L. T. et al. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. *Química Nova*, SciELO Brasil, 2002.
- [35] DISLICH, H. Glassy and crystalline systems from gels: chemical basis and technical application. *Journal of non-crystalline solids*, Elsevier, v. 57, n. 3, p. 371–388, 1983.
- [36] BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. [S.l.]: Academic press, 2013.
- [37] BRAGA, A. et al. Síntese de mulita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 9, n. 2, 2014.
- [38] BURITI, J. et al. Caracterização de matrizes silicoaluminosas dopadas com lantânio para uso em lasers.

- [39] SAMUNEVA, B. et al. Sol-gel synthesis of $BaTiO_3$ and $Ba_{1-x-y}Ca_ySr_x(Zr_yTi_{1-y})O_3$ perovskite powders. *Ceramics International*, Elsevier, v. 16, n. 6, p. 355–360, 1990.
- [40] SHIMIZU, Y.; MURATA, T. Sol-gel synthesis of perovskite-type lanthanum manganite thin films and fine powders using metal acetylacetonate and poly (vinyl alcohol). *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 80, n. 10, p. 2702–2704, 1997.
- [41] ZHANG, C. et al. $LaMnO_3$ perovskite oxides prepared by different methods for catalytic oxidation of toluene. *Applied Catalysis B: Environmental*, Elsevier, v. 148, p. 490–498, 2014.
- [42] HERNÁNDEZ, E.; SAGREDO, V.; DELGADO, G. Synthesis and magnetic characterization of $LaMnO_3$ nanoparticles. *Revista mexicana de física*, Sociedad Mexicana de Física, v. 61, n. 3, p. 166–169, 2015.
- [43] ISHIHARA, T. *Perovskite oxide for solid oxide fuel cells*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2009.
- [44] ZHOU, T. et al. Improving dielectric properties of $BaTiO_3$ /ferroelectric polymer composites by employing surface hydroxylated $BaTiO_3$ nanoparticles. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 3, n. 7, p. 2184–2188, 2011.
- [45] JIA, C.-L. et al. Direct observation of continuous electric dipole rotation in flux-closure domains in ferroelectric $Pb(Zr,Ti)O_3$. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 331, n. 6023, p. 1420–1423, 2011.
- [46] ELKECHAI, O. *Céramiques ferroélectriques dans les systèmes $NaBiTiO_3 - KBiTiO_3$, $NaBiTiO_3 - PbTiO_3$ et $KBiTiO_3 - PbTiO_3$* . Tese (Doutorado) — Limoges, 1995.

- [47] ATTFIELD, J.; KHARLANOV, A.; MCALLISTER, J. Cation effects in doped La_2CuO_4 superconductors. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 394, n. 6689, p. 157–159, 1998.
- [48] HEWAT, A. Relations between superconductivity and structure obtained by neutron diffraction. [*BaPbBiO*; *YBaCuO*; *LaBaCuO*; *TlCaBaCuO*; *BiCaSrCuO*; *TlCaBaCuO*]. 1991.
- [49] WANG, Y.; CHEN, J.; WU, X. Preparation and gas-sensing properties of perovskite-type $SrFeO_3$ oxide. *Materials letters*, Elsevier, v. 49, n. 6, p. 361–364, 2001.
- [50] ØYGARDEN, V.; LEIN, H. L.; GRANDE, T. Structure, thermal expansion and electrical conductivity of Nb -substituted $LaCoO_3$. *Journal of Solid State Chemistry*, Elsevier, v. 192, p. 246–254, 2012.
- [51] LING, T.-R.; CHEN, Z.-B.; LEE, M.-D. Catalytic behavior and electrical conductivity of $LaNiO_3$ in ethanol oxidation. *Applied Catalysis A: General*, Elsevier, v. 136, n. 2, p. 191–203, 1996.
- [52] LIU, L. et al. Electrical conductivity and performance of doped $LaCrO_3$ perovskite oxides for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, Elsevier, v. 176, n. 1, p. 82–89, 2008.
- [53] ISHIHARA, T.; MATSUDA, H.; TAKITA, Y. Effects of rare earth cations doped for La site on the oxide ionic conductivity of $LaGaO_3$ -based perovskite type oxide. *Solid State Ionics*, Elsevier, v. 79, p. 147–151, 1995.
- [54] YAJIMA, T. et al. Protonic conduction in $SrZrO_3$ -based oxides. *Solid State Ionics*, Elsevier, v. 51, n. 1-2, p. 101–107, 1992.
- [55] KATAHIRA, K. et al. Protonic conduction in Zr -substituted $BaCeO_3$. *Solid State Ionics*, Elsevier, v. 138, n. 1-2, p. 91–98, 2000.

- [56] PARK, K.-I. et al. Piezoelectric $BaTiO_3$ thin film nanogenerator on plastic substrates. *Nano letters*, ACS Publications, v. 10, n. 12, p. 4939–4943, 2010.
- [57] SU, T. et al. A facile synthesis of $NaNbO_3$ powders by decomposition of ammonium niobium oxalate with sodium salt at low temperature. *Research on Chemical Intermediates*, Springer, v. 36, n. 5, p. 565–575, 2010.
- [58] LEONTSEV, S. O.; EITEL, R. E. Dielectric and piezoelectric properties in Mn -modified $(1-x)BiFeO_3 - xBaTiO_3$ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 92, n. 12, p. 2957–2961, 2009.
- [59] KWOK, H. Thermoelectric effect in quantum wells and hetero-structure. *WIT Transactions on Engineering Sciences*, WIT Press, v. 64, p. 329–335, 2009.
- [60] ASENATH-SMITH, E. et al. p-type thermoelectric properties of the oxygen-deficient perovskite $Ca_2Fe_2O_5$ in the brownmillerite structure. *Journal of Solid State Chemistry*, Elsevier, v. 183, n. 7, p. 1670–1677, 2010.
- [61] ZHANG, F. et al. First principle investigation of electronic structure of $CaMnO_3$ thermoelectric compound oxide. *Journal of alloys and compounds*, Elsevier, v. 509, n. 2, p. 542–545, 2011.
- [62] SKUMRYEV, V. et al. Weak ferromagnetism in $LaMnO_3$. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, Springer, v. 11, n. 3, p. 401–406, 1999.
- [63] GAIKWAD, V. M.; ACHARYA, S. A. Novel perovskite–spinel composite approach to enhance the magnetization of $LaFeO_3$. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 19, p. 14366–14373, 2015.
- [64] ROGADO, N. S. et al. Magnetocapacitance and magnetoresistance near room temperature in a ferromagnetic semiconductor: La_2NiMnO_6 . *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 17, n. 18, p. 2225–2227, 2005.

- [65] AZAHAF, C. et al. Theoretical investigation of spontaneous polarization, electronic and optical properties of cubic perovskite $BaHfO_3$. *Optical and Quantum Electronics*, Springer, v. 47, n. 8, p. 2889–2897, 2015.
- [66] ONG, K. P. et al. Transparent conducting properties of $SrSnO_3$ and $ZnSnO_3$. *APL Materials*, AIP Publishing LLC, v. 3, n. 6, p. 062505, 2015.
- [67] HIMCINSCHI, C. et al. Optical properties of epitaxial $BiFeO_3$ thin films grown on $LaAlO_3$. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing LLC, v. 106, n. 1, p. 012908, 2015.
- [68] DACQUIN, J.-P.; DUJARDIN, C.; GRANGER, P. Surface reconstruction of supported Pd on $LaCoO_3$: Consequences on the catalytic properties in the decomposition of N_2O . *Journal of Catalysis*, Elsevier, v. 253, n. 1, p. 37–49, 2008.
- [69] ZHANG, C. et al. Relationship between catalytic deactivation and physicochemical properties of $LaMnO_3$ perovskite catalyst during catalytic oxidation of vinyl chloride. *Applied Catalysis B: Environmental*, Elsevier, v. 186, p. 173–183, 2016.
- [70] ATTA, N. F.; GALAL, A.; EL-ADS, E. Perovskite nanomaterials—synthesis, characterization, and applications. *Perovskite Materials—Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications*; Pan, L., Ed, p. 107–151, 2016.
- [71] HAYASHI, S.; AOKI, R.; NAKAMURA, T. Metallic conductivity in perovskite-type compounds $AMoO_3$ ($A = Ba, Sr, Ca$) down to 2.5 k. *Materials Research Bulletin*, Elsevier, v. 14, n. 3, p. 409–413, 1979.
- [72] GOODENOUGH, J. B. Metallic oxides. *Progress in solid state chemistry*, Elsevier, v. 5, p. 145–399, 1971.
- [73] BAIBICH, M. N. et al. Giant magnetoresistance of (001) $Fe/(001)$ Cr magnetic superlattices. *Physical review letters*, APS, v. 61, n. 21, p. 2472, 1988.
- [74] CIÊNCIA, S. da. Campus do pici-ufc. *Fortaleza/CE*.

- [75] MIRJI, S. et al. Microwave-hydrothermal accelerated solid state reaction route for the synthesis of $La_{0.5}Ba_{0.5}MnO_3$. *Materials letters*, Elsevier, v. 58, n. 5, p. 837–841, 2004.
- [76] COUTRIM, L. T. et al. Propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas dos óxidos $La_{2-x}Ca_xCoIrO_6$. Universidade Federal de Goiás, 2015.
- [77] SILVA, R. X. d. et al. Síntese e caracterização de perovskitas complexas multiferróicas com estrutura dupla ordenada. Universidade Federal do Maranhão, 2015.
- [78] SILVA, M. N. Células solares de perovskita: Uma nova tecnologia emergente.
- [79] NISHIO, K.; TSUCHIYA, T. Sol-gel processing of thin films with metal salts. *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*, Springer, p. 1–22, 2017.
- [80] RIETVELD, H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of applied Crystallography*, International Union of Crystallography, v. 2, n. 2, p. 65–71, 1969.
- [81] RIETVELD, H. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*, Wiley Online Library, v. 22, n. 1, p. 151–152, 1967.
- [82] RIETVELD, H. The crystal structure of some alkaline earth metal uranates of the type M_3UO_6 . *Acta Crystallographica*, International Union of Crystallography, v. 20, n. 4, p. 508–513, 1966.
- [83] SANTOS, C. Aplicações do método de rietveld e potencialidades do método de scarlett-madsen. *São Paulo: UNESP*, 2009.
- [84] PATTERSON, A. The scherrer formula for x-ray particle size determination. *Physical review*, APS, v. 56, n. 10, p. 978, 1939.
- [85] GUINEBRETIERE, R. *X-ray diffraction by polycrystalline materials*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2013.

- [86] THE MAUD program. Disponível em: <<http://maud.radiographema.eu/>>. Acesso em: 24 nov. 2017.
- [87] IMAGE J, Wayne Rasband. Disponível em: <<https://imagej.nih.gov/ij/>>. Acesso em: 10 jul. 2019.
- [88] WEBER, R. Xenon users guide. *Bruker ed. Billerica, MA USA:[sn]*, p. 336, 2011.
- [89] CHMAISSEM, O. et al. Effects of a-site ordering on the structures and properties of $La_{1-x}Ba_xMnO_3(x=0.5)$. *Physical Review B*, APS, v. 72, n. 10, p. 104426, 2005.
- [90] RIGONI, J. F. et al. Síntese e caracterização de perovskitas sem e com dopagem de Nb_2O_5 . UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA, 2014.
- [91] MOTE, V.; PURUSHOTHAM, Y.; DOLE, B. Williamson-hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, Springer, v. 6, n. 1, p. 6, 2012.
- [92] CHI, E. O. et al. A macroporous perovskite manganite from colloidal templates with a curie temperature of 320 K. *Chemistry of materials*, ACS Publications, v. 15, n. 10, p. 1929–1931, 2003.
- [93] KALITA, V. et al. Interplay between superparamagnetic and blocked behavior in an ensemble of lanthanum–strontium manganite nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 19, n. 39, p. 27015–27024, 2017.
- [94] HINTZE, C. E. et al. Size-induced changes of structural and ferromagnetic properties in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing LLC, v. 121, n. 21, p. 214303, 2017.
- [95] DYSON, F. J. Electron spin resonance absorption in metals. ii. theory of electron diffusion and the skin effect. *Physical Review*, APS, v. 98, n. 2, p. 349, 1955.

- [96] YAHYA, M. et al. ESR studies of transition from ferromagnetism to superparamagnetism in nano-ferromagnet $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 466, p. 341 – 350, 2018.
- [97] DATT, G.; KOTABAGE, C.; ABHYANKAR, A. C. Ferromagnetic resonance of $NiCoFe_2O_4$ nanoparticles and microwave absorption properties of flexible $NiCoFe_2O_4$ carbon black poly vinyl alcohol composites. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, The Royal Society of Chemistry, v. 19, p. 20699 – 20712, 2017.
- [98] TERANISHI, T.; HORI, H.; MIYAKE, M. ESR study on palladium nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 101, p. 5774–5776, 1997.
- [99] GUSKOS, N. et al. Ferromagnetic resonance and ac conductivity of a polymer composite of Fe_3O_4 and Fe_3C nanoparticles dispersed in a graphite matrix. *Journal of Applied Physics*, v. 97, p. 024304–024304, 2004.
- [100] YI, L.; SELLMYER., D.; DAISUKE, S. *Handbook of Advanced Magnetic Materials*. [S.l.]: Springer US, 2006.
- [101] MAMISHIN, S. et al. Lorentz microscopy study on magnetization reversal process in single-domain state in perovskite-type manganite. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 49, p. 630031–630034, 2010.
- [102] DAS, H. et al. Influence of crystallite size on the magnetic and heat generation properties of $La_{0.77}Sr_{0.23}MnO_3$ nanoparticles for hyperthermia applications. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 112, 09 2017.