

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



TESE DE DOUTORADO

**Comportamento Termomagnético Multifuncional em
Perovskitas Duplas Desordenadas em Dois Sítios**

ROMUALDO SANTOS SILVA JUNIOR

SÃO CRISTÓVÃO
2023

Romualdo Santos Silva Junior

Comportamento Termomagnético Multifuncional em Perovskitas Duplas Desordenadas em Dois Sítios

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Física

Orientador: Profº Dr. Nilson dos Santos Ferreira

São Cristóvão
2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Programa de Pós-Graduação em Física

“Comportamento Termomagnético Multifuncional em Perovskitas Duplas
Desordenadas em Dois Sítios”

por

Romualdo Santos Silva Júnior

Tese de doutorado **APROVADA** em sessão pública no dia vinte e sete de janeiro do ano dois mil e vinte e três perante a banca examinadora constituída pelos seguintes professores:

Documento assinado digitalmente
 **NILSON DOS SANTOS FERREIRA**
Data: 27/01/2023 17:55:16-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Nilson dos Santos Ferreira
(DFI-UFS)

Documento assinado digitalmente
 **NELSON ORLANDO MORENO SALAZAR**
Data: 31/01/2023 19:25:43-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Nelson Orlando Moreno Salazar
(DFI-UFS)

Documento assinado digitalmente
 **MARCELO ANDRADE MACEDO**
Data: 27/01/2023 19:52:46-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Marcelo Andrade Macedo
(DFI-UFS)

Documento assinado digitalmente
 **JULIO CRIGINSKI CEZAR**
Data: 02/02/2023 14:03:50-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Julio Criginski Cezar
(CNPEM-LNLS)

ALONSO ALONSO Firmado digitalmente por
ALONSO ALONSO JOSE
JOSE ANTONIO - ANTONIO - DNI 02514087A
DNI 02514087A Fecha: 2023.02.03 11:36:22
+01'00'

Prof. Dr. José Antonio Alonso Alonso
(ICMM)



Dedicatória

“Dedico esta Tese a toda minha Família”

Um dia me disseram
Que as nuvens não eram de algodão
Um dia me disseram
Que os ventos às vezes erram a direção

E tudo ficou tão claro
Um intervalo na escuridão
Uma estrela de brilho raro
Um disparo para um coração

...
Somos quem podemos ser
Sonhos que podemos ter

Um dia me disseram
Quem eram os donos da situação
Sem querer eles me deram
As chaves que abrem essa prisão

E tudo ficou tão claro
O que era raro ficou comum
Como um dia depois do outro
Como um dia, um dia comum

A vida imita o vídeo
Garotos inventam um novo inglês
Vivendo num país sonolento
Um momento de embriaguez

Somos quem podemos ser
Sonhos que podemos ter

Um dia me disseram
Que as nuvens não eram de algodão
Sem querer eles me deram
As chaves que abrem essa prisão

Quem ocupa o trono tem culpa
Quem oculta o crime também
Quem duvida da vida tem culpa
Quem evita a dúvida também tem

Também tem (2x)
Nós todos temos um pouco de culpa
Mas nós...

Somos quem podemos ser
Sonhos que podemos ter (Ter)

Música: Somos quem podemos ser
Autoria: Enghenheiros do Hawaii

Agradecimentos

Agradeço a Deus por nunca me abandonar e mostrar que a vida é uma oportunidade, em que os momentos mais difíceis nos faz mais fortes e preparados para enfrentar as adversidades com mais tranquilidade e sabedoria.

Gostaria de expressar a minha gratidão aos meus pais, Maria Aparecida e Romualdo, pelo apoio incondicional na minha vida, principalmente no que diz respeito ao caminho dos estudos, que sempre me incentivaram e estiveram comigo em todos os momentos. Agradeço em especial à minha esposa Ana Carolina, por sempre me deixar mais alegre e leve em momentos difíceis, por todo apoio, compreensão e carinho, fundamentais para que toda essa fase se tornasse menos complicada. Ao meu tio “Torroio” por todos os conselhos e apoio durante o Doutorado. Ainda, a todos os meus irmãos e familiares, cada um com sua contribuição particular. A todos vocês, muito obrigado! Amo a todos.

Sou imensamente grato ao meu orientador Prof.º Dr. Nilson dos Santos Ferreira, que em um momento bastante conturbado de minha vida acadêmica, aceitou meu pedido de orientação e soube conduzir como ninguém essa caminhada tão árdua, porém necessária para meu amadurecimento profissional e, principalmente, pessoal. Obrigado por confiar em mim e oportunizar trabalhar contigo, me ensinando coisas que ficarão comigo para sempre. Por todas as conversas, experiências, momentos e descontrações. Meu muito obrigado por tudo!

Aos colegas de grupo de pesquisa, em especial, John, Gustavo, Cledson e Robert, obrigado por todas as idas e vindas ao laboratório, conversas, discussões, e todos os momentos compartilhados.

Aos amigos e colegas que integraram a sala 7 do PPGFI/UFS, especialmente, André (“Japa”), Diego, Henrique, Leandro, Joesley e Marcos, obrigado por todas as experiências vividas, “cafezinhos”, conversas, discussões, aconselhamentos e diversões.

Agradecer também a todas as pessoas que contribuíram para que os resultados científicos experimentais desta tese pudessem acontecer e/ou avançar. À Prof.ª Dr.ª Rosane M. P. B. Oliveira pela disponibilização do forno de altas temperaturas. Ao Prof.º Dr. Rômulo S. Angélica e à Prof.ª Dr.ª Simone P. A. da Paz pelo apoio em disponibilizar seu laboratório para a realização das medidas de DRX, fundamental para o “start” desse trabalho. À Prof.ª Dr.ª Márcia T. Escote e ao Dr. José L. Martinez pela realização das medidas magnéticas,

imprescindíveis para esta tese. À Prof.^a Dr.^a Benilde F. O. Costa e ao Dr. Neven Biskup pela realização das imagens de microscopia. Ao Dr. Yves Huttel pelas medidas de XPS realizadas. Por fim, ao Dr. José Antonio Alonso, Dr. João E. Rodrigues, Dr. Javier Gainza, e Dr.^a Catherine Dejoie pela oportunidade e contribuição na realização das medidas de DRXS, importantes para esse trabalho.

Consoantemente, agradeço ainda ao Prof.^o Dr. Cledson dos Santos, pela amizade, todas as conversas e aconselhamentos, momentos compartilhados, discussões e aprendizados, além da colaboração através dos cálculos de DFT, os quais foram fundamentais para o entendimento e finalização deste trabalho.

Gostaria de agradecer especialmente ao Prof. Dr. José Antonio Alonso Alonso, por me permitir realizar uma estadia de intercâmbio em seu laboratório no Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM) em Madrid, Espanha, o qual não hesitou momento algum em aceitar minha visita. Sou muito grato, pois me permitiu vivenciar uma experiência insuperável. Agradeço também aos meus colegas de grupo durante essa estadia, Javier, Sergio, Carmen, Laura, Federico e Vanessa, por toda ajuda ofertada. Em particular, todas as conversas nos “cafés das onze”, também com a presença de Consuelo (sempre alegre) e Norbert, fizeram com que eu me sentisse em casa, mesmo em um país distante, que foram fundamentais para que essa estadia se tornasse inesquecível.

Um agradecimento também a João, amizade construída ao longo de minha estadia no ICMM, tempo curto que estivemos presentes em Madrid, porém mesmo que de longe (em Grenoble), não hesitava em me ajudar, auxiliar e aconselhar. Nossas conversas sempre produtivas. Como esquecer que: “Madrid é bom demais!”...

À Universidade Federal de Sergipe (UFS), por intermédio do Departamento de Física (DFI), sou imensamente grato em proporcionar-me a oportunidade de trilhar esse caminho tão difícil e ao mesmo tempo satisfatório, tornando-se muitas vezes a minha “segunda casa”.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física (PPGFI) da UFS e todos os professores que o compõem, que contribuíram direta ou indiretamente para a minha formação profissional.

Ao Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia (LCNT/NUPEG) da UFS, pela disponibilidade do espaço e equipamentos, também fundamentais para a realização deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), agradeço pelo financiamento concedido em todo o período deste trabalho de tese.

Enfim, agradeço a todos que contribuíram direta ou indiretamente, ou que me fogue a memória nesse momento, para a realização desta tese. Muito obrigado a todos!

Resumo

Nesta tese, foi realizado um estudo sistemático detalhado das propriedades estruturais, magnéticas, magnetocalóricas e comportamento crítico das perovskitas dupla $RSrCoFeO_6$ ($R = Nd$ e Gd), preparadas pelo método sol-gel e estado sólido, respectivamente. Inicialmente, uma caracterização estrutural foi realizada por Difração de raios X (DRX), Difração de raios X síncrotron (DRXS), refinamento Rietveld, Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), revelando que as amostras cristalizam em uma estrutura ortorrômbica com os íons $(Nd,Gd)/Sr$ e Co/Fe de valências mistas ocupando aleatoriamente seus respectivos sítios. Em seguida, medidas de magnetização DC em função da temperatura $M(T)$ e do campo $M(H)$, e susceptibilidade AC foram realizadas para desvendar o comportamento termomagnético das amostras, as quais, revelaram múltiplas transições magnéticas originadas de competições magnéticas de curto e longo alcance, e, curiosamente, características magnéticas interessantes como fase de Griffiths (GP) e spin glass (SG), relacionadas à presença de desordem e frustração magnética nesses materiais. Medidas de calor específico confirmam as temperaturas de transições magnéticas observadas para ambas as amostras, revelando ainda um comportamento de anomalia de Schottky em baixa temperatura. Complementarmente, a análise de DRXS em função da temperatura indica um efeito magnetoelástico que coincide com a temperatura de transição magnética. O efeito magnetocalórico foi investigado através das análises de variação de entropia magnética (ΔS_M) e potência de resfriamento relativo (RCP), as quais revelam uma dependência como lei de potência em função do campo aplicado. A natureza magnética foi revelada através de curvas de Arrot e curva universal normalizada, comprovando uma típica transição de fase de segunda ordem (SOPT). Finalmente, o comportamento crítico foi explorado através dos expoentes críticos (β , γ e δ) e análise de hipótese de escala, demonstrando um comportamento distinto de qualquer classe de universalidade convencional.

Palavras-chave: Perovskita dupla, desordem, efeito magnetocalórico, comportamento crítico.

Abstract

In this thesis, a detailed systematic study of the structural, magnetic, magnetocaloric properties and critical behavior of double perovskites RSrCoFeO_6 ($R = \text{Nd}$ and Gd), prepared by the sol-gel and solid-state method, respectively, was carried out. Initially, a structural characterization was performed by X-ray Diffraction (XRD), Synchrotron X-ray Diffraction (SXRD), Rietveld refinement, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Transmission Electron Microscopy (TEM), revealing that the samples crystallize in an orthorhombic structure with mixed valence $(\text{Nd,Gd})/\text{Sr}$ and Co/Fe ions randomly occupying their respective sites. Then, measurements of DC magnetization as a function of temperature $M(T)$ and field $M(H)$, and AC susceptibility were carried out to unravel the thermomagnetic behavior of the samples, which revealed multiple magnetic transitions originating from short and long magnetic competitions. long range, and, interestingly, interesting magnetic characteristics such as Griffiths phase (GP) and spin glass (SG), related to the presence of disorder and magnetic frustration in these materials. Specific heat measurements confirm the observed magnetic transition temperatures for both samples, revealing a Schottky anomaly behavior at low temperature. Complementarily, the analysis of SXRD as a function of temperature indicates a magnetoelastic effect that coincides with the magnetic transition temperature. The magnetocaloric effect was investigated through analysis of magnetic entropy variation (ΔS_M) and relative cooling power (RCP), which reveal a power law dependence as a function of the applied field. The magnetic nature was revealed through Arrott-Noakes plot curves and normalized universal curve, proving a typical second-order phase transition (SOPT). Finally, the critical behavior was explored through the critical exponents (β , γ and δ) and scale hypothesis analysis, demonstrating a behavior distinct from any conventional universality class.

Keywords: Double perovskite, disorder, magnetocaloric effect, critical behavior.

Lista de Figuras

Figura 1: Possíveis distribuições dos cátions B'/B'' na estrutura $A_2B'B''X_6$: (a) rock-salt, (b) colunar, (c) camada e (d) desordenada. Adaptado de [45].

Figura 2: Estrutura cristalina para a perovskita dupla $A'A''B'B''O_6$ com ordenamento rock-salt.

Figura 3: Tipos de desordem estrutural encontrado nas perovskitas duplas: (A) substitucional e (B) antissítio.

Figura 4: Estrutura cristalina de uma perovskita dupla $A'A''B'B''O_6$ desordenada.

Figura 5: Movimento dos elétrons em torno do seu próprio eixo e orbitando o núcleo de um átomo, produzindo um momento angular orbital \vec{L} e de spin \vec{S} . Adaptado de [49].

Figura 6: Diferentes arranjos coletivos dos momentos magnéticos para sistemas magnéticos ordenados: (a) paramagnético, (b) antiferromagnético, (c) ferromagnético, e (d) ferrimagnético.

Figura 7: Comportamento do inverso da susceptibilidade magnética e temperatura de Curie-Weiss para as ordens: (a) ferromagnética, (b) antiferromagnética e (c) ferrimagnética. Adaptado de [45].

Figura 8: Diagrama esquemático do mecanismo de interação de supertroca. Adaptado de [58].

Figura 9: Diagrama esquemático do mecanismo das regras GKA para íons de Ni^{2+} ligados octaedricamente com O^{2-} . Adaptado de [62].

Figura 10: Diagrama esquemático do mecanismo de interação de duplatroca. Adaptado de [58].

Figura 11: Representação de uma configuração AFM entre os primeiros spins vizinhos para uma: (a) rede quadrada geometricamente não frustrada e (b) rede triangular geometricamente frustrada. Adaptado de [78].

Figura 12: Estruturas magneto frustrada geometricamente em redes 2D e 3D: (a) rede de kagomé e (b) rede de pirocloro. Adaptado de [77].

Figura 13: (a) Transições de primeira ordem onde os potenciais H , C_p e W são descontínuos na temperatura de transição T_C . (b) Transições de segunda ordem, nesse caso os mesmos potenciais são contínuos em T_C . Adaptado de [81].

Figura 14: (a) exemplo esquemático de uma “rara” região ordenada em um sistema modelo de uma rede 2D de spins. (b) exemplo de uma região de fase de Griffiths visualizada

experimentalmente através da curva do inverso da susceptibilidade magnética (χ^{-1}) em função da temperatura (T). Adaptado de [88] e [89].

Figura 15: (a) Dependência do inverso da susceptibilidade magnética para $\text{GdFe}_{0.17}\text{Sn}_2$ mostrando a supressão da GP com o aumento do campos magnético aplicado. (b) Diagrama de fase de H versus T . Adaptado de [90] e [91].

Figura 16: (a) Entropia total nos campos magnéticos inicial (H_i) e final (H_f). (b) Efeito Magnetocalórico na vizinhança da temperatura de Curie T_C para um ferromagneto convencional com coercividade zero e remanência, plotado como função da temperatura reduzida. Adaptado de [2].

Figura 17: Esquema do ciclo de refrigeração magnética através do efeito magnetocalórico. Adaptado de [106].

Figura 18: Exemplo de construção das curvas $(H/M)^{1/\gamma}$ versus $(M)^{1/\beta}$ mostrando as linhas paralelas em campo alto, com os valores de β e γ para os modelos: (a) 3D-Heisenberg, (b) 3D-Ising, (c) 3D-XY e (d) Tricritical mean-field. Imagem retirada de [114].

Figura 19: (a) Imagem do difratômetro de raios X da Emyrean (PANalytical) (UFPA, Pará). (b) Difratômetro de raios X da Bruker-AXS D8 (ICMM, Madrid).

Figura 20: Linha de luz de Difração de raios X Síncrotron ID22 no ESRF (Grenoble, França).

Figura 21: Equipamento utilizado para a realização das medidas de ^{57}Fe -Mössbauer (UFPA, Pará).

Figura 22: (a) Padrões de DRX para amostra NdSrCoFeO_6 calcinada nas temperaturas de 800, 1000 e 1200 °C. (b) Refinamento de Rietveld para a amostra calcinada a 1200 °C.

Figura 23: (a-e) Ilustração da estrutura ortorrômbica para a amostra NdSrCoFeO_6 . As grandes bolas verdes e as pequenas bolas vermelhas/cinzas representam átomos de Nd/Sr e O, respectivamente, enquanto os octaedros azuis denotam $[\text{Co/Fe}]\text{O}_6$.

Figura 24: (a) Imagem TEM típica junto com o (b) padrão SAED correspondente. (c) imagem HRTEM mostrando franjas de rede da amostra de NdSrCoFeO_6 e (d) micrografias HRTEM ampliadas ao longo da direção [001]. A inserção mostra uma estrutura cristalina esquemática de NdSrCoFeO_6 . Pontos verdes/dourados, azuis/amarelos e vermelhos representam átomos de Nd/Sr, Co/Fe e O, respectivamente.

Figura 25: (a) Espectro ^{57}Fe -Mössbauer à temperatura ambiente e espectros XPS dos níveis de Nd 3d (b), Fe 2p (c), Co 2p (d), Sr 3d (e) e O 1s (f) para a perovskita dupla NdSrCoFeO_6 .

Figura 26: (a) Dependência da magnetização com a temperatura ($M-T$) para a amostra NdSrCoFeO_6 medida em $H_{dc} = 10$ Oe sob condições de resfriamento de campo zero (ZFC) e resfriamento de campo (FC). A inserção direita mostra a curva $dM/dT(T)$ associada a T_{C2} . A inserção esquerda mostra as curvas $M-T$ (ZFC/FC) para diferentes H_{dc} , onde a seta indica a direção de aumento do campo. (b) Suscetibilidade inversa ($\chi^{-1} = H/M$) em função da temperatura medida em $H_{dc} = 10$ Oe. A linha preta mostra o ajuste linear à lei C-W. O destaque azul mostra a existência da Fase de Griffiths com $T_{GP} = 245$ K. A linha azul é o melhor ajuste do modelo GP aos dados $\chi^{-1}(T)$ com parâmetros $T_C^R = 149$ K e $\lambda = 0,74$. A inserção mostra curvas $\chi^{-1}(T)$ para diferentes H_{dc} .

Figura 27: Dependência da temperatura com a parte real χ'_{ac} (a) e imaginária χ''_{ac} (b) da suscetibilidade magnética ac medida em diferentes frequências para a amostra NdSrCoFeO_6 . (c) Melhor ajuste à lei de potência do gráfico τ vs. T_f .

Figura 28: Curvas $C_p(T)$ e $C_p/T(T)$ medida a campo aplicado de 9 T. O zoom mostra a faixa de transição magnética entre ~ 136 a ~ 144 K para ambas as curvas.

Figura 29: Curva de histerese magnética $M-H$ para a amostra NdSrCoFeO_6 a uma temperatura de 2 K medida sob campo magnético até 10 kOe. A inserção mostra curvas $M-H$ em 80 e 300 K até 40 kOe.

Figura 30: (a) Curva de resistividade elétrica dependente da temperatura $\rho(T)$, (b) ajuste $\ln(\rho)$ vs T^{-1} ao modelo TA, (c) ajuste $\ln(\rho/T)$ vs T^{-1} ao modelo SPH, e (d) ajuste $\ln(\rho)$ vs $T^{-1/4}$ ao modelo VRH, para a amostra NdSrCoFeO_6 .

Figura 31: Isotermas $M-H$ medidas em diferentes temperaturas de 130 até 170 K. A inserção mostra o plot de Arrott (M^2 vs. H/M).

Figura 32: (a) Dependência de $-\Delta S_M$ com a temperatura tomada em diferentes campos magnéticos de 5 a 40 kOe. A inserção mostra a dependência de $-\Delta S_M^{max}$ com o campo H , bem como seu ajuste linear. (b) RCP em função do campo magnético H e o ajuste com a lei de potência $RCP \sim H^m$.

Figura 33: Isotermas de Arrott modificado plotadas como $M^{1/\beta}$ vs. $(H/M)^{1/\nu}$ para: (a) modelo de campo médio tricrítico, (b) modelo 3D de Ising, (c) modelo 3D de Heisenberg e (d) modelo 3D XY.

Figura 34: Dependência da inclinação relativa (RS) com a temperatura para os modelos de campo médio, campo médio tricritical, 3D Ising, 3D Heisenberg e 3D XY.

Figura 35: (a) Gráfico de Arrott modificado $(M)^{1/\beta}$ vs. $(H/M)^{1/\gamma}$ construído a partir de dados $M(H)$ com os expoentes críticos $\beta = 1,384$ e $\gamma = 0,621$. (b) Dependência da magnetização espontânea (M_s) e suscetibilidade inversa inicial (χ_0^{-1}) com a temperatura. As linhas cinzas sólidas representam a curva de melhor ajuste. A inserção mostra um gráfico *log-log* da isoterma a 150 K, o mais próximo da isoterma crítica.

Figura 36: Gráfico de escala abaixo e acima de T_c . A inserção mostra o mesmo gráfico na escala *log-log*.

Figura 37: Refinamento Rietveld para os dados de (a) DRX e (b) DRXS coletados em temperatura ambiente para a amostra GdSrCoFeO_6 .

Figura 38: Estrutura cristalina local detalhada de GdSrCoFeO_6 desordenada com suas correspondentes variações de distâncias interatômicas e ângulos de ligação.

Figura 39: (a) Padrões DRXS variando temperatura de 6 até 147 K. (b) refinamento Rietveld de DRXS a 6 K para a amostra GdSrCoFeO_6 .

Figura 40: Variações dos parâmetros de rede a , b , c e volume (V) com a temperatura mostradas em (a), (b), (c) e (d), respectivamente.

Figura 41: (a) Parte da amostra onde os dados EELS são obtidos (retângulo amarelo). (b) Imagem ADF simultânea e mapas elementares baseados na borda de oxigênio K, ferro e cobalto $L_{2,3}$, gadolínio $M_{4,5}$ e estrôncio $L_{2,3}$. (c) arestas EELS usadas para os mapas elementares.

Figura 42: Espectros XPS dos níveis de Sr $3d$ e Gd $4d$ (a), O $1s$ (b), Co $2p$ (c) e Fe $2p$ (d) para a dupla perovskita GdSrCoFeO_6 .

Figura 43: (a) Dependência da magnetização com a temperatura ($M-T$) para GdSrCoFeO_6 medida em $H_{dc} = 50, 500$ e 5 kOe sob condições de resfriamento de campo zero (ZFC) e resfriamento de campo (FC). A inserção mostra o ajuste de Curie-Weiss na região paramagnética da suscetibilidade inversa ($\chi^{-1} = H/M$) em função da temperatura. (b) Curvas isotérmicas $M(H)$ em diferentes temperaturas de 1.8 a 300 K sob um campo magnético externo de $H = 0$ até ± 50 kOe.

Figura 44: (a) Curvas de calor específico $C_p(T)$ em 0 e 9 T. (b) Curvas $C_{mag}(T)$ e $C_{rede}(T)$ a 9 T extraídas através das equações (37) e (38).

Figura 45: Dependência de χ_{ac}' com a temperatura medida em diferentes frequências de $f = 100$ Hz a 10 kHz para a amostra de GdSrCoFeO_6 . A inserção mostra as curvas $\chi_{ac}''(T)$ sob diferentes campos de $H = 0,0; 0,5; 5,0$ e 15 kOe.

Figura 46: (a) Isotérmicas $M(H)$ medidas em diferentes temperaturas de 5 a 155 K. A inserção mostra o gráfico de Arrott (M^2 vs. H/M). (b) Gráfico de Arrott modificado (M)^{1/β} vs. (H/M)^{1/γ} construído a partir de dados $M(H)$ com expoentes críticos $\beta = 1,466$ e $\gamma = 1,485$.

Figura 47: (a) Magnetização espontânea M_s e suscetibilidade magnética inicial inversa χ_0^{-1} dependente da temperatura obtida a partir da extrapolação em campo alto do gráfico de Arrott modificado. A inserção mostra o gráfico $\ln M$ vs. $\ln H^{1/\delta}$ da isoterma em $T_c = 65$ K. (b) Gráfico de Kouvel-Fisher para dados de $M_s(T)$ e $\chi_0^{-1}(T)$.

Figura 48 Gráfico da hipótese de escala para curvas em $T < T_c$ e $T > T_c$, e o mesmo gráfico na escala *log-log*.

Figura 49: (a) Curvas $-\Delta S_M(T)$ em campos magnéticos variando de 0-1 a 0-7 T para a amostra GdSrCoFeO₆. (b) Curvas $(\Delta S_M/\Delta S_M^{max})$ versus temperatura reescalada (θ). (c) comparação do valor $|\Delta S_M|$ de GdSrCoFeO₆ com alguns materiais MCE criogênicos recentemente relatados.

Lista de Tabelas

Tabela 1: Estado fundamental dos íons de terras raras trivalentes e seus respectivos valores de S , L e J , fator de Landé (g_j), e momento magnético efetivo teórico (μ_{eff}^{teo}) e experimental (μ_{eff}^{exp}) em unidades de magnéton de Bohr (μ_B). Adaptado de [53,55].

Tabela 2: Estado fundamental dos íons de metais de transição, os seus respectivos termos espectroscópicos e o momento magnético efetivo experimental e calculados por $\mu_{eff}^J = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B$ e $\mu_{eff}^S = g\sqrt{S(S+1)}\mu_B$ em unidades de magnéton de Bohr (μ_B). Adaptado de [56].

Tabela 3: Relação de reagentes utilizados no processo de síntese da amostra NdSrCoFeO₆.

Tabela 4: Relação de reagentes utilizados no processo de síntese da amostra GdSrCoFeO₆.

Tabela 5: Resultados de refinamento Rietveld para a amostra NdSrCoFeO₆.

Tabela 6: Momento magnético efetivo calculado para diferentes combinações de íons Co²⁺/Co³⁺ e Fe³⁺/Fe⁴⁺ obtidos por análise de XPS.

Tabela 7: Comparação dos expoentes críticos obtidos para a amostra NdSrCoFeO₆ com outros compostos DP e modelos teóricos.

Tabela 8: Parâmetros estruturais de GdSrCoFeO₆ obtidos pelo refinamento de Rietveld de dados DRXS à temperatura ambiente.

Tabela 9: Comparação dos expoentes críticos obtidos para GdSrCoFeO₆ pelos métodos MAP e KF com outros compostos DP e modelos teóricos.

Sumário

CAPÍTULO 1	20
1.1. INTRODUÇÃO	20
1.2. REVISÃO DA LITERATURA.....	21
1.3. OBJETIVOS.....	24
CAPÍTULO 2	25
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	25
2.1 PEROVSKITA DUPLA	25
2.2 MAGNETISMO DOS MATERIAIS.....	28
2.2.1 INTRODUÇÃO AO MAGNETISMO E ORDEM MAGNÉTICA	28
2.2.2 SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA E LEI DE CURIE-WEISS.....	31
2.2.3 MAGNETISMO EM TERRAS RARAS E METAIS DE TRANSIÇÃO 3D	34
2.3 INTERAÇÕES MAGNÉTICAS	37
2.3.1 INTERAÇÃO DE TROCA.....	37
2.3.2 INTERAÇÕES DE SUPERTROCA.....	38
2.3.3 INTERAÇÕES DE DUPLATROCA	40
2.3.4 INTERAÇÕES DE TROCA EM PEROVSKITAS DUPLAS	41
2.4 FRUSTRAÇÃO MAGNÉTICA.....	42
2.5 TRANSIÇÕES DE FASE.....	44
2.6 FASE DE GRIFFITHS.....	46
2.7 EFEITO MAGNETOCALÓRICO	49
2.8 REFRIGERAÇÃO MAGNÉTICA.....	53
2.9 COMPORTAMENTO CRÍTICO	54
2.9.1 EXPOENTES CRÍTICOS.....	55
2.9.2 LEI DE ESCALA	56
CAPÍTULO 3	58
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	58
3.1 SÍNTESE DAS AMOSTRAS.....	58

3.2	CARACTERIZAÇÕES E ANÁLISES	60
3.2.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	60
3.2.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X SÍNCROTRON (DRXS)	61
3.2.3	REFINAMENTO RIETVELD	61
3.2.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	62
3.2.5	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	62
3.2.6	MEDIDAS MAGNÉTICAS	63
CAPÍTULO 4		64
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	64
4.1	SISTEMA NdSrCoFeO_6	64
4.1.1	ESTRUTURA CRISTALINA	64
4.1.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	68
4.1.3	ANÁLISE MÖSSBAUER E DE XPS	69
4.1.4	PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	72
4.1.5	RESISTIVIDADE ELÉTRICA	81
4.1.6	EFEITO MAGNETOCALÓRICO	83
4.1.7	COMPORTAMENTO CRÍTICO	86
4.1.8	CONCLUSÕES PARCIAIS	94
4.2	SISTEMA GdSrCoFeO_6	95
4.2.1	ESTRUTURA CRISTALINA	95
4.2.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO E VARREDURA	100
4.2.3	ANÁLISE DE XPS	101
4.2.4	PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	103
4.2.5	COMPORTAMENTO CRÍTICO E EFEITO MAGNETOCALÓRICO	109
4.2.6	CONCLUSÕES PARCIAIS	116
5.	CONCLUSÃO	117
REFERÊNCIAS		118
PRODUÇÃO CIENTÍFICA		128

1.1. Introdução

A Refrigeração Magnética (RM), que se baseia no resfriamento por desmagnetização adiabática a temperaturas da ordem de ≈ 4 até 300 K, foi proposta no final da década de 1920 por meio de estudos termodinâmicos [1]. Aplicando ou removendo um campo magnético externo a um material magnético, uma mudança isotérmica de entropia magnética (ΔS_M) é observada, sendo fenomenologicamente conhecida como Efeito Magnetocalórico (MCE) [2]. A eficiência geral do MCE pode chegar a 60%, comparativamente ao ciclo teórico de Carnot, tornando a refrigeração magnética uma tecnologia promissora para o cenário de eficiência energética, além de ser ecologicamente correta [3,4]. Experimentalmente, a magnitude do MCE está intimamente relacionada ao acoplamento do campo magnético com a sub-rede magnética que, geralmente, revela seu valor máximo de pico em torno da transição magnética de ordenação (T_C/T_N). Assim, a investigação do MCE também pode fornecer informações valiosas para o entendimento das interações de transição magnética dos materiais [5]. Além disso, o progresso nas tecnologias de refrigeração magnética requer materiais magnetocalóricos com composições no ponto crítico de transição de fase de segunda ordem (SOPT), uma vez que os materiais de transição de fase de primeira ordem (FOPT) têm aplicabilidade de operação cíclica limitada [6,7]. Nesse sentido, muitos estudos têm sido dedicados à descoberta e desenvolvimento de novos materiais exibindo um MCE adequado em diferentes regiões de temperatura de trabalho [2,4,8–10]. Por outro lado, ainda existe uma lacuna entre o desempenho e a aplicação prática de RM para sólidos magnéticos, onde encontrar materiais adequados com desempenho promissor é uma das tarefas mais importantes no estágio atual. Além disso, deve-se enfatizar que a caracterização adequada desses materiais é crucial na avaliação de sua aplicabilidade [11].

Recentemente, materiais baseados em terras raras (RE) com orbitais 4f altamente localizados têm sido amplamente estudados como possíveis candidatos a materiais com MCE relevante devido ao alto valor de momento magnético dos RE. Dentre estes, podemos citar os compostos intermetálicos, perovskitas duplas, ligas metálicas, sulfetos, entre outros [9,12–15]. Particularmente, as perovskitas duplas (DP) com estrutura $AA'BB'O_6$ têm chamado bastante atenção devido a sua fascinante flexibilidade de acomodar vários íons em sua estrutura, tanto no sítio A/A' (RE) quanto no sítio B/B' (TM - Metais de Transição), ou simultaneamente. Em geral, essas perovskitas duplas cristalizam em uma estrutura monoclínica (íons do sítio B/B' estão ordenados) ou ortorrômbica (íons do sítio B/B' estão desordenados). Além disso, o tipo de estrutura pode ser uma consequência das diferentes combinações de cargas e tamanho dos elementos que residem em ambos os sítios [3,5,16–20]. As diferentes combinações de valências dos íons no sítio B/B' pode resultar em múltiplas interações de troca [21,22]. Essa característica desempenha um papel importante nas propriedades físicas, e consequentemente, ao surgimento de aplicações importantes como catódico para células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (IT-SOFCs) [23], catalisador magnético [24], materiais termoelétricos [25], memórias não voláteis [26], spintrônica [27], refrigeração magnética [28], entre outras. Por outro lado, a origem das interações magnéticas e eletrônicas ainda é incerta devido à falta de estudos sistemáticos sobre as propriedades fundamentais desses materiais, incentivando-nos a entender como as interações locais podem influenciar suas propriedades.

1.2. Revisão da literatura

Resultados recentes mostraram que perovskitas duplas contendo Gd e Nd em sua estrutura como Gd_2ZnTiO_6 [3], Sr_2GdNbO_6 [5], $(Ba,Sr,Ca)_2GdSbO_6$ [13], $NdSrCoFeO_6$ [29] e Gd_2MgTiO_6 [16], apresentam propriedades magnetocalóricas promissoras, produzindo valores de mudança de entropia magnética (ΔS_M) entre 1,8-53,5 J/kg K (para campos magnéticos na faixa de 0-9T). Geralmente, isso pode estar associado à presença de um comportamento do tipo spin-glass, bem como a sub-redes de terras raras com interações antiferromagnéticas (AFM) em baixa temperatura. Por outro lado, DP como $(Er,Gd,Ho)_2FeCoO_6$ [30,31] contendo

Co/Fe no site BB' pode pronunciar a ordem FM e melhorar o MCE em uma ampla faixa de temperatura com ΔS_M e a potência relativa de resfriamento (RCP) em torno de 13-22 J/kg K e 280-346 J/kg (para campos magnéticos na faixa 0-7 T), respectivamente.

A coexistência de várias interações magnéticas do tipo $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Co}^{3+}/\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{4+}/\text{Fe}^{4+}$, $\text{Co}^{4+}/\text{Fe}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{4+}/\text{Fe}^{4+}$, e $\text{Co}^{3+}/\text{Fe}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ levam à observação das interações de dupla troca ferromagnéticas (FM), que coexistem e competem com as interações de supertroca antiferromagnéticas (AFM), as quais podem resultar em propriedades magnéticas fascinantes. Por exemplo, Oliveira *et al.* [32] observaram que, para $\text{Nd}_2\text{CoFeO}_6$, o alto grau de desordem antissítio reduz o momento magnético efetivo (μ_{eff}) na estrutura com os íons Co^{3+} estando em um estado de spin baixo, de modo que a componente FM origina-se de um acoplamento com aglomerados de íons Fe^{3+} . De acordo com Mazumdar *et al.* [20], a distorção octaédrica com ângulo de ligação divergindo de 180° induz interações de supertroca imperfeitas nessas estruturas, e são conhecidas como interação de troca antissimétrica de Dzyaloshinskii-Moriya (DM). Isso leva a um estado AFM inclinado (spins são inclinados por um pequeno ângulo em torno de seu eixo) abaixo da temperatura de transição magnética, causando um ferromagnetismo fraco (WFM).

Por sua vez, Sahoo *et al.* [17] analisaram cristais de LaSrCoFeO_6 por espectroscopia de fotoelétrons de raios X e demonstraram que os íons Co e Fe assumem valências 3+ e 4+. Essa mistura de valência leva à frustração magnética local em baixas temperaturas, por desordem de antissítio, que são responsáveis pelo aparecimento do comportamento de spin glass (SG). Além disso, estados de valência complexos e interações de supertroca do tipo Fe-O-Co são associadas ao favorecimento da transferência eletrônica de $\text{Fe}^{3+} (t_{2g}^4 e_g^1)$, no estado de alto spin (HS), para $\text{Co}^{4+} (t_{2g}^4 e_g^1)$ no estado de baixo spin (LS) [33–35]. Adicionalmente, a existência da fase semelhante a de Griffiths (GP) é frequentemente relatada em estruturas DP ferromagnéticas [19,36–38]. De acordo com Pal *et al.* [19], a observação da GP pode ocorrer devido à presença de desordem na estrutura cristalina associada à distribuição aleatória de íons Co e Fe no sítio 4b (0,5;0;0). Além disso, as competições entre as interações AFM e FM promovidas pelo spin inclinado, criam interações de troca aleatórias, que também podem originar uma GP. Por outro lado, Silva *et al.* [36] sugerem que este aparecimento de GP é muito provavelmente causado pela diluição magnética inerente a íons não-magnéticos como Co^{3+}

($t_{2g}^6 e_g^0$) no estado LS, o que torna difícil induzir uma ordem de longo alcance no sistema. Diferentemente, a GP observada por Nasir *et al.* [37] em $\text{La}_2\text{FeMnO}_6$, com uma estrutura cristalina ortorrômbica ($Pbnm$), é altamente sensível a mudanças no campo magnético aplicado, e surge devido ao ordenamento ferrimagnético (FiM) de curto alcance em uma matriz paramagnética (PM). Curiosamente, Das *et al.* [18] demonstraram que a evolução do inverso da suscetibilidade magnética em função da temperatura e do campo externo para $\text{Gd}_2\text{CoMnO}_6$ com estrutura monoclinica ($P2_1/n$) não é compatível com a GP. Isso foi consistentemente confirmado por uma análise detalhada do comportamento crítico, enquanto os valores observados dos expoentes críticos $\beta = 1,18$, $\gamma = 0,65$ e $\delta = 1,55$ associados à transição de fase FM para paramagnética (PM) estão longe de qualquer classe de universalidade existente e conhecida. Além disso, até onde sabemos, não encontramos outros relatos na literatura correlacionando a GP com expoentes críticos.

As interações de troca entre os orbitais $3d$ (Co/Fe) e $4f$ (terras raras) também são observadas nestas estruturas DP e podem induzir um efeito magnetocalórico interessante, como os observados para $\text{Gd}_2\text{FeCoO}_6$ ($\Delta S_M^{max} = 7,82 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$) e $\text{Er}_2\text{FeCoO}_6$ ($\Delta S_M^{max} = 8,85 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$) [30]. Esses resultados são bastante relevantes quando comparados aos publicados recentemente para a liga ferromagnética PrCrGe_3 ($\Delta S_M^{max} \sim 3,2 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Entretanto, esses valores ainda estão longe de alguns materiais de referência em MCE baseados em Gd, como $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ($\Delta S_M^{max} \sim 32 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$) [39] e GdVO_4 ($\Delta S_M^{max} \sim 41 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$) [40], que têm a característica de alinhar totalmente os íons de Gd mais rapidamente, produzindo assim uma mudança significativa na entropia magnética.

Segundo Sahoo *et al.* [41], as ordenações de spin e orbitais relacionadas ao MCE podem ser ajustadas por dopagem com metais alcalino-terrosos divalentes (Sr, Ca, etc.), no sítio das terras raras (Gd, Nd, etc.), em estruturas do tipo DP. Surpreendentemente, seus resultados mostraram que a substituição de íons Gd por cerca de 25 At% de Sr em $\text{Gd}_2\text{CoMnO}_6$ suprime significativamente a ordem de spin independente, levando ao aumento do ferromagnetismo, o que contribui para um MCE gigante com $\Delta S_M^{max} \sim 21 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ em baixa temperatura. Os autores também concluíram que o FM aprimorado e o grande valor de ΔS_M^{max} resultam da ordenação de spin de íons Gd menos independentes (Gd^{3+} - Gd^{3+}), bem como da inclinação dos spins antiparalelos de Gd. Entretanto, Murthy *et al.* [42] relataram que o MCE é claramente

suprimido por interações $3d-4f$ em $Gd_2(TM)MnO_6$ de ~ 35 para $\sim 24 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ quando o TM muda de Ni para Co.

De fato, as características finais dos materiais magneticamente frustrados podem ser manipuladas de acordo com o grau de desordem e/ou vacâncias dentro de sua estrutura cristalina. Tais fenômenos podem estar diretamente relacionados ao acoplamento magnetoelástico, ou seja, quando o desvio dos parâmetros da rede ocorre com a temperatura. O estudo apurado de tal propriedade estrutural também pode ser essencial para encontrar novos candidatos com alta eficiência magnetoalórica [13,43,44].

Portanto, todo esse cenário destaca a busca incansável por novos sistemas com melhores desempenhos magnetocalóricos para aplicações tecnológicas práticas e incentiva a exploração da física subjacente do efeito magnetocalórico.

1.3. Objetivos

O objetivo principal desta tese consistiu em sintetizar perovskitas duplas desordenadas em dois sítios e estudar sistematicamente suas propriedades estruturais e magnéticas através de uma combinação de técnicas de difração de raios X, difração de raios X síncrotron, análise de refinamento de Rietveld, medidas de magnetização DC e AC, calor específico, medida de resistividade, e análise de efeito magnetocalórico e comportamento crítico.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Perovskita Dupla

Desde a descoberta da perovskita com fórmula química ABX_3 , diversos estudos foram realizados substituindo os elementos do sítio A e B de sua estrutura, com o intuito de obter novas propriedades. Em particular, as perovskitas duplas são estruturas em que o sítio B pode acomodar dois cátions diferentes (B' e B'') com nomenclatura $A_2B'B''X_6$, ou os dois sítios A e B acomodando dois cátions, com nomenclatura $A'A''B'B''X_6$, onde a distribuição dos cátions pode ser aleatória (desordenada) ou ordenada [45]. Geralmente, os cátions do sítio B'/B'' são metais de transição e estão coordenados por seis átomos de oxigênio para formar octaedros $[B']O_6$ e $[B'']O_6$. Já os sítios A'/A'' são formados por metais alcalinos terrosos e terras raras, e estão preenchendo o centro de quatro octaedros, enquanto que no sítio X, em sua grande parte, é ocupado por oxigênio [22].

Na estrutura da perovskita dupla, é possível observar alguns tipos de distribuição dos octaedros, como os ilustrados na Figura 1. Na Figura 1(a), observamos a distribuição do tipo rock-salt (ordenado), em que os cátions B' e B'' alternam-se no centro dos octaedros nas três direções cristalográficas, que é o mais comumente encontrado para amostras preparadas na forma bulk. A distribuição colunar (Figura 1(b)) raramente é encontrado. No terceiro caso, Figura 1(c), os cátions podem distribuir-se em camadas, alternando em apenas uma direção cristalográfica, sendo mais comumente observado na produção de filmes finos. Por fim, quando os cátions B'/B'' estão distribuídos de forma aleatória, chama-se de distribuição desordenada, como observado na Figura 1(d) [46]. É importante mencionar que o nível de organização dos cátions na estrutura é de fundamental importância para o controle de suas propriedades.

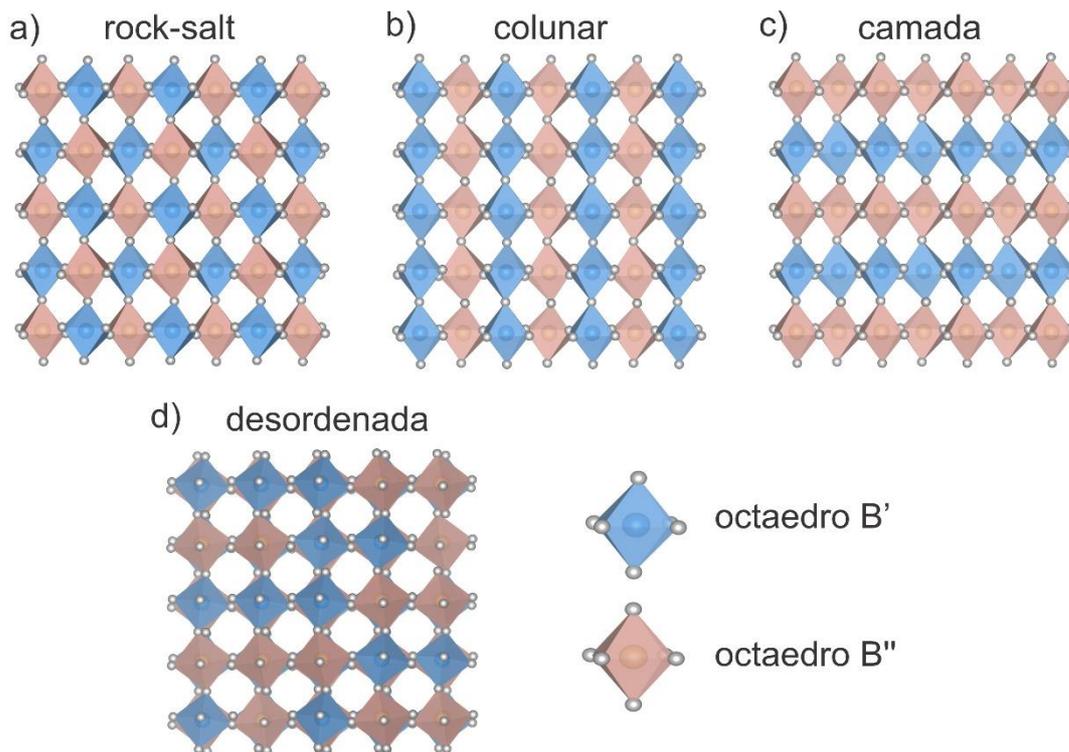


Figura 1: Possíveis distribuições dos cátions B'/B'' na estrutura $A_2B'B''X_6$: (a) rock-salt, (b) colunar, (c) camada e (d) desordenada. Adaptado de [45].

A grande flexibilidade das perovskitas duplas do tipo $A'A''B'B''X_6$ está na possibilidade de combinar vários cátions, tanto no sítio $A'A''$ quanto no sítio $B'B''$, ou simultaneamente, resultando em uma variedade de propriedades físicas interessantes e potencialmente úteis, que podem desempenhar um papel vital para suas propriedades físicas, onde podemos citar: atividade catalítica, condutividade eletrônica e iônica, estabilidade química, ordenamento magnético, entre outras [47]. Como mencionado anteriormente, o ordenamento rock-salt é o mais encontrado em amostras preparadas em forma de pó. A Figura 2 mostra em detalhe uma estrutura ideal da perovskita dupla $A'A''B'B''O_6$ com ordenamento rock-salt.

Apesar da estrutura rock-salt ser ordenada (organizada), é possível encontrar imperfeições em regiões específicas que podem tornar a estrutura desordenada. A Figura 3 mostra duas formas de desordens possíveis. A do tipo substitucional, ilustrada na Figura 3(a), os octaedros estão ocupados por átomos não esperados em uma estrutura organizada, ocasionando a formação de clusters de mesmo elemento B' ou B''. Por outro lado, a Figura 3(b) mostra a formação de defeito do tipo anti-sítio, onde a linha de interface separa dois domínios

ordenados em forma de espelho, que são derivados de acumulo de defeitos substitucionais locais, gerando uma periodicidade em ordem reversa (“antissítio”) [45].

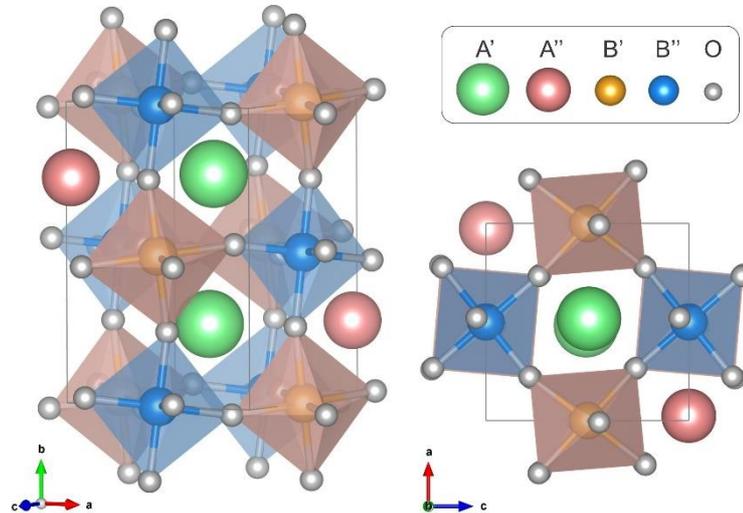


Figura 2: Estrutura cristalina para a perovskita dupla $A'A''B'B''O_6$ com ordenamento rock-salt.

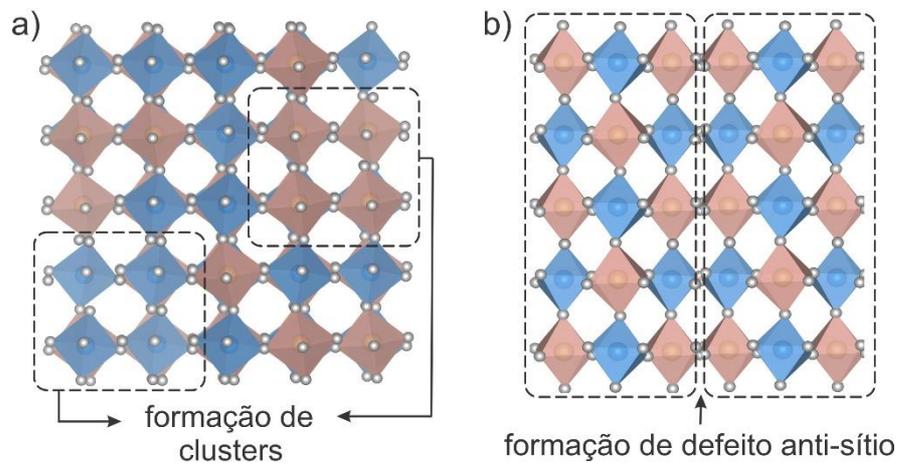


Figura 3: Tipos de desordem estrutural encontrado nas perovskitas duplas: (A) substitucional e (B) antissítio.

Na estrutura desordenada não é possível identificar qual o íon está acomodado em sítio de posição específico, por exemplo, existe uma probabilidade de encontrar B' e/ou B'' no octaedro $[B'B'']O_6$ compartilhado, ou seja, dificilmente será possível identificar somente octaedros $[B']O_6$ e $[B'']O_6$ em posições diferentes. A Figura 4 mostra em detalhe uma estrutura cristalina de uma perovskita dupla $A'A''B'B''O_6$ desordenada. O grau de desordem pode afetar várias das propriedades físicas observadas nas perovskitas duplas.

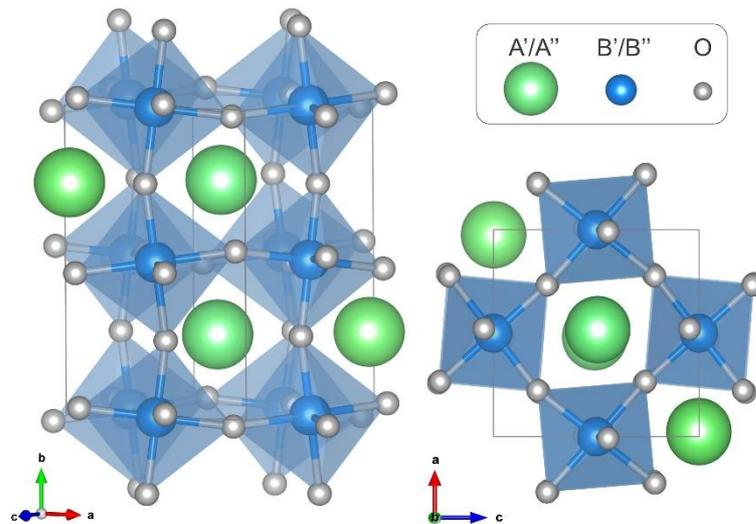


Figura 4: Estrutura cristalina de uma perovskita dupla $A'A''B'B''O_6$ desordenada.

A introdução de dois cátions, por exemplo o A' e A'' (com diferentes raios iônicos) na proporção 1:1, pode influenciar no tipo de ligação e ordenamento na estrutura, que podem induzir inclinações e rotações octaédricas de $[B'B'']O_6$. A combinação desses parâmetros pode levar a várias estruturas não centrossimétricas, devido às possíveis combinações de valências dos cátions A'/A'' , que podem ser A'^{3+}/A''^{1+} , A'^{1+}/A''^{3+} ou A'^{2+}/A''^{2+} [21]. Quando os sítios B'/B'' acomoda elementos com diferentes raios iônicos, pode-se observar distintas interações de troca ocasionadas por um aumento de defeitos de oxigênio, o qual desempenha um papel importante no aprimoramento do transporte de oxigênio. Desta maneira, a ordenação de carga dos elementos B' e B'' , introduzidos pelas combinações $B'-O-B''$, pode dar origem a distintas propriedades semicondutoras, dielétricas, ferroelétricas e termomagnéticas [22].

2.2 Magnetismo dos Materiais

2.2.1 Introdução ao Magnetismo e Ordem Magnética

O magnetismo é oriundo do movimento dos elétrons em torno do seu próprio eixo, bem como orbitando o núcleo de um átomo, produzindo um momento angular orbital \vec{L} e de

spin \vec{S} (como mostrado na Figura 5). Desta forma, dando origem ao momento angular total \vec{J} do átomo associado ao momento magnético atômico. Assim, cada átomo se comporta como um minúsculo ímã permanente. Como as camadas eletrônicas completamente preenchidas não contribuem para o momento angular total do átomo, pois os momentos angulares dos elétrons se cancelam, o magnetismo de um átomo ou íon está diretamente associado às camadas eletrônicas parcialmente preenchidas [48].

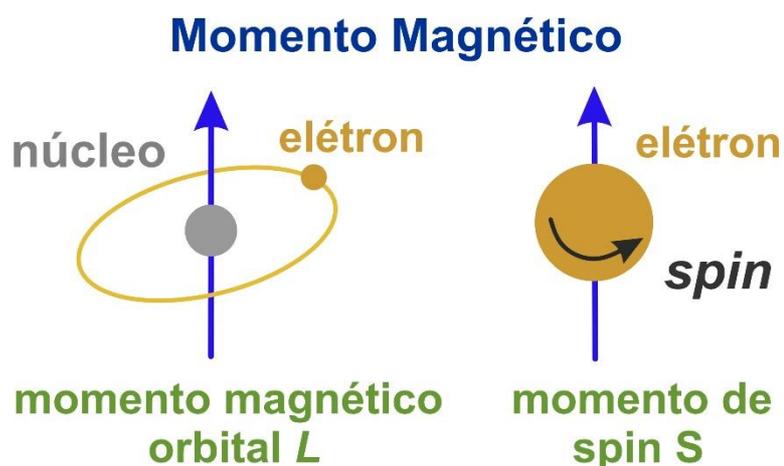


Figura 5: Movimento dos elétrons em torno do seu próprio eixo e orbitando o núcleo de um átomo, produzindo um momento angular orbital \vec{L} e de spin \vec{S} . Adaptado de [49].

Ao submeter um material qualquer à presença de um campo magnético, o mesmo pode apresentar uma característica magnética distinta, proveniente de um ordenamento coletivo dos momentos magnéticos na rede, que pode ser uma resposta em conjunto ou não, o qual define o comportamento magnético desse material através da magnetização. Ou seja, o campo magnético \vec{H} terá uma resposta em função da magnetização \vec{M} induzida por esse campo e a densidade de fluxo \vec{B} dentro do material [50], descrito como:

$$\vec{H} = \frac{1}{\mu_0} (\vec{B} - \vec{M}) \quad (1)$$

onde \vec{M} depende tanto dos momentos magnéticos atômicos quanto da interação de troca quantomecânica entre esses momentos. Esse comportamento tem origem na indução associada ao movimento orbital devido aos elétrons emparelhados, e pela Lei de Lenz, a qual

diz que a força eletromotriz induzida por uma variação de fluxo magnético será sempre formada em um sentido oposto a essa variação [51].

Um material é considerado magnetizado quando os momentos magnéticos estão coletivamente ordenados/orientados, o qual também pode acontecer através de indução térmica, ou seja, submetendo o material a uma variação de temperatura [45]. É a partir das diferentes orientações de spin, ou estado de magnetização, que os materiais podem ser classificados como paramagnéticos (PM), antiferromagnéticos (AFM), ferromagnéticos (FM), e ferrimagnéticos (FiM) [45,50], conforme ilustrado na Figura 6. Geralmente, os sistemas FM e FiM ficam com spin desordenado (estado PM) acima da temperatura de Curie (T_C). Por outro lado, a temperatura de Néel (T_N) define a temperatura de transição de fase entre os estados AFM e PM.

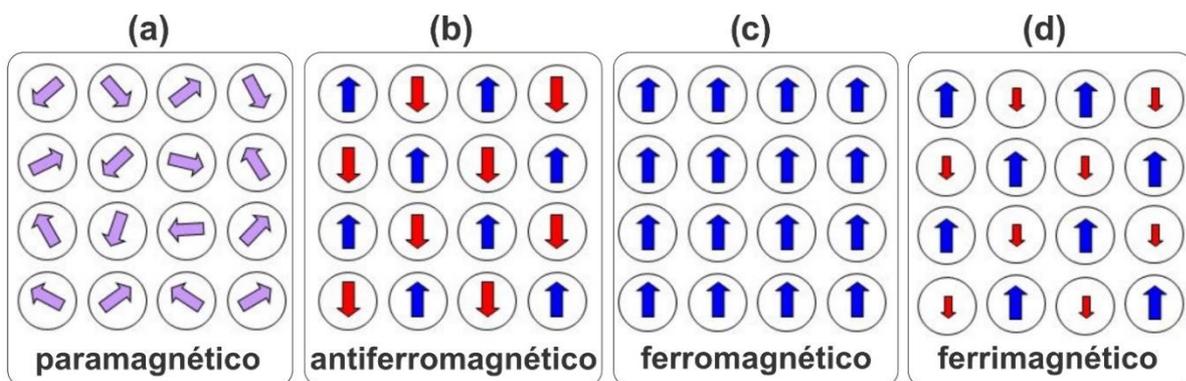


Figura 6: Diferentes arranjos coletivos dos momentos magnéticos para sistemas magnéticos ordenados: (a) paramagnético, (b) antiferromagnético, (c) ferromagnético, e (d) ferrimagnético.

Uma forma de distinguir os diferentes sistemas magnéticos é comparando a densidade do fluxo magnético \vec{B} dentro e fora do material. Se \vec{B} dentro de um material magnético for apenas ligeiramente maior que \vec{B} fora, o material está em um estado paramagnético (PM) ou exibe uma ordem antiferromagnética (AFM). No estado PM, o grau de alinhamento de campo dos momentos magnéticos é limitado e aparecem orientados aleatoriamente enquanto que, em um material AFM, os momentos magnéticos são orientados antiparalelos entre si e a magnetização induzida pelo campo será pequena. Se \vec{B} dentro for muito maior que \vec{B} fora, então o material estará em um estado ferromagnético (FM) ou ferrimagnético (FiM). Em um sistema FM, os momentos magnéticos são alinhados em paralelo e a microestrutura magnética

é descrita por domínios magnéticos onde a magnetização de cada domínio é alinhada ao longo de diferentes direções. A resposta a um campo aplicado é descrita pelo movimento da parede do domínio em campos pequenos e rotação reversível da magnetização do domínio em campos maiores. Assim, uma grande resposta a um campo magnético aplicado é esperada. A ordem de spin em um sistema FiM pode, no caso mais simples, ser descrita por um arranjo de spin de duas sub-redes, onde a magnetização de uma sub-rede será maior que a outra, produzindo uma resposta magnética resultante semelhante a um sistema FM [50].

2.2.2 Suscetibilidade Magnética e Lei de Curie-Weiss

O paramagnetismo é o tipo mais simples de magnetismo em que a magnetização é reversível. Para baixos valores de magnetização, a magnetização dos paramagnetos segue o que é conhecido como lei de Curie, ao menos aproximadamente, na maioria dos casos. Esta lei indica que a suscetibilidade magnética dos materiais paramagnéticos é inversamente proporcional à sua temperatura, ou seja, os materiais tornam-se mais magnéticos a temperaturas mais baixas. A expressão matemática que descreve a magnetização pela lei de Curie é:

$$M = \chi H = \frac{C}{T} H \quad (2)$$

onde H é o campo magnético aplicado, χ é uma quantidade adimensional chamada suscetibilidade magnética, e C é uma constante de Curie específica do material. Os valores de χ em diferentes materiais também são diferentes dependendo do tipo de magnetismo. Em um material diamagnético, χ é muito pequeno e negativo, indicando que tende a excluir um campo magnético de seu interior. Por outro lado, χ é muito pequeno e positivo em um paramagnético. Para materiais ferromagnéticos, $\chi > 1$ e tais materiais interagem fortemente com um campo magnético. Se χ é comparável ou um pouco menor do que aquele determinado para substâncias paramagnéticas, há portanto, a prevalência da propriedade antiferromagnética [52].

Em todos os materiais ferro-, ferri- e antiferromagnéticos, os spins são ordenados em algumas direções, não como nos paramagnéticos, onde os spins são ordenados

aleatoriamente. No entanto, os spins dessas estruturas ordenadas tornar-se-ão desordenados e os materiais, por sua vez, comportar-se-ão como paramagnetos acima de uma temperatura conhecida como temperatura de Curie, T_C (ferro e ferrimagnéticos), ou temperatura de Néel, T_N (antiferromagnéticos) [52].

A lei de Curie-Weiss é um modelo simples derivado da aproximação de campo médio, ou seja, funciona bem para materiais com temperatura T muito maior que a temperatura de Curie ou Néel, $T \gg T_C/T_N$. No entanto, não descreve a suscetibilidade magnética imediatamente na vizinhança em torno da temperatura de Curie ou Néel por causa da flutuação local entre os átomos. De outra forma, essa lei é válida sob as condições normalmente encontradas de baixa magnetização em que $\mu_B H \leq k_B T$, sendo μ_B o magnéton de Bohr e k_B a constante de Boltzmann. Entretanto, não se mantém no regime de baixa temperatura onde ocorre a saturação da magnetização ($\mu_B H \geq k_B T$) e os dipolos magnéticos estão todos alinhados com o campo magnético aplicado. Quando os dipolos estão alinhados, se o campo magnético externo for aumentando, não resultará em aumento da magnetização total, pois não pode haver mais alinhamento. Para íons paramagnéticos com momentos magnéticos não interativos e momento angular total J , a constante de Curie, C , está relacionada aos momentos magnéticos dos íons individuais através da relação:

$$C = \frac{N_A}{3k_B} \mu_{eff} \quad (3)$$

Onde o momento magnético efetivo é dado por $\mu_{eff} = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B$. N_A é o número de Avogadro e g_J é a razão giromagnética, que também é conhecida como fator g de Landé, o qual é definido da seguinte forma:

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (4)$$

com S e L representando o spin total do elétron e os momentos orbitais totais, respectivamente.

Uma modificação à lei de Curie que incorpora um parâmetro θ foi introduzida por Weiss para indicar a força da interação entre os elétrons f desemparelhados, sendo escrita como:

$$\chi(T) = \frac{C}{T-\theta} \quad (5)$$

Onde θ é a constante de Weiss. Ou ainda, o mais comumente utilizado na análise para determinar o valor de θ é o inverso da susceptibilidade magnética (χ^{-1}), escrita como:

$$\chi^{-1}(T) = \frac{1}{C}(T - \theta) \quad (6)$$

Os diferentes tipos de comportamento são mostrados na Figura 7, na qual χ^{-1} é plotado em função da temperatura. Para materiais paramagnéticos, que não mostram tendência à ordem magnética, o gráfico extrapola para 0 K. Para aqueles que mostram tendência à ordem ferromagnética, χ é maior do que o caso paramagnético simples e torna-se infinito em um valor positivo de θ (ver Figura 7(a)). Se os materiais paramagnéticos apresentam tendência à ordem antiferromagnética, χ é menor do que o caso paramagnético simples e o valor extrapolado de θ é negativo, conforme ilustrado na Figura 7(b). No caso de um material ferrimagnético, χ também é maior do que um paramagnético simples, porém torna-se infinito em um valor negativo de θ , como ilustrado na Figura 7(c).

Finalmente, a lei Curie-Weiss pode ser modificada e reescrita em termos do momento magnético efetivo e constante de Weiss da seguinte forma:

$$\chi(T) = \frac{N_A \mu_{eff}^2}{3k_B(T-\theta)} \quad (7)$$

Assim, o momento magnético efetivo para materiais magnéticos pode ser calculado aproximadamente através da expressão $\mu_{eff} = 2.84\sqrt{\chi(T-\theta)} = 2.84\sqrt{C}$.

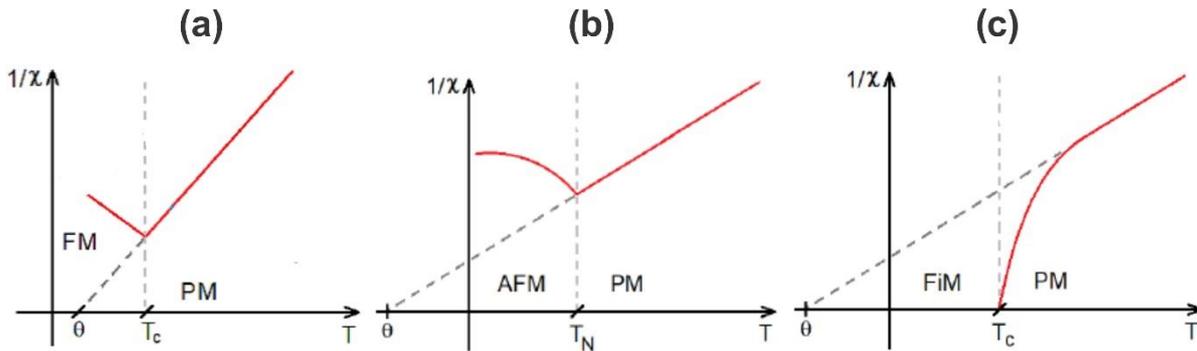


Figura 7: Comportamento do inverso da susceptibilidade magnética e temperatura de Curie-Weiss para as ordens: (a) ferromagnética, (b) antiferromagnética e (c) ferrimagnética. Adaptado de [45].

2.2.3 Magnetismo em terras raras e metais de transição 3d

O grupo conhecido como terras raras é composto de 17 elementos químicos da tabela periódica, escândio (Sc, $Z = 21$), ítrio (Y, $Z = 39$) e os elementos da série dos lantanídeos (La, $Z = 57$ ao Lu, $Z = 71$). Uma propriedade bem conhecida dos elementos de terras raras é sua camada $4f$ incompleta, que se torna progressivamente mais preenchida à medida que se move do La ($4f^0$) para Lu ($4f^{14}$) na tabela periódica. A camada $4f$ está bem no interior do átomo e próxima ao núcleo, e o elétron desemparelhado determina completamente as propriedades físicas dos elementos. Assim, o magnetismo dos terra raras surge das camadas $4f$ parcialmente preenchidas, com uma variação de momento de spin e orbital [53,54]. Apenas os elementos La e Lu não são magnéticos em seu estado trivalente.

A função de onda da camada $4f$ é de pequena extensão radial e conseqüentemente manifesta um caráter localizado aos elétrons $4f$. Além disso, apresenta uma baixa probabilidade de superposição direta das funções de onda em que o ordenamento magnético ocorre através de mecanismos de interações de troca indiretas, e assim os elétrons podem comportar-se como íons livres. Ao considerá-los íons livres, esses elementos são submetidos a uma forte interação coulombiana, à qual se somam os efeitos do acoplamento spin-órbita do campo cristalino e das interações de troca [53].

Habitualmente, o momento de spin (S), momento orbital (L) e momento angular total (J) dos íons de terras raras são determinados pelas regras de Hund [55] que, resumidamente, são definidas como: i) os elétrons devem ocupar estados de modo a maximizar o valor do spin total S , respeitando o princípio de exclusão de Pauli. ii) os elétrons devem ocupar estados de

modo a maximizar o valor do momento angular orbital L , consistente com i) e também respeitando o princípio de exclusão de Pauli. iii) O momento angular total J deve assumir os valores $J = |L-S|$ se menos da metade da camada eletrônica estiver ocupada e $J = |L+S|$ se mais da metade da camada eletrônica estiver ocupada.

Na Tabela 1 são apresentados os valores de S , L e J para o estado fundamental dos íons terras raras trivalentes, bem como seus respectivos fatores de Landé (g_J), momento efetivo teórico (μ_{eff}^{teo}) e momento efetivo experimental (μ_{eff}^{exp}).

Tabela 1: Estado fundamental dos íons de terras raras trivalentes e seus respectivos valores de S , L e J , fator de Landé (g_J), e momento magnético efetivo teórico (μ_{eff}^{teo}) e experimental (μ_{eff}^{exp}) em unidades de magnéton de Bohr (μ_B). Adaptado de [53,55].

íon	camada	S	L	J	g_J	μ_{eff}^{teo}	μ_{eff}^{exp}
Ce ³⁺	4f ¹	1/2	3	5/2	6/7	2,54	2,5
Pr ³⁺	4f ²	1	5	4	5/4	3,58	3,5
Nd ³⁺	4f ³	3/2	6	9/2	8/11	3,62	3,4
Pm ³⁺	4f ⁴	2	6	4	3/5	2,68	-
Sm ³⁺	4f ⁵	5/2	5	5/2	2/7	0,85	1,7
Eu ³⁺	4f ⁶	3	3	0	0	0	3,4
Gd ³⁺	4f ⁷	7/2	0	7/2	2	7,94	8,9
Tb ³⁺	4f ⁸	3	3	6	3/2	9,72	9,8
Dy ³⁺	4f ⁹	5/2	5	15/2	4/3	10,65	10,6
Ho ³⁺	4f ¹⁰	2	6	8	5/4	10,61	10,4
Er ³⁺	4f ¹¹	3/2	6	15/2	6/5	9,58	9,5
Tm ³⁺	4f ¹²	1	5	6	7/6	7,56	7,6
Yb ³⁺	4f ¹³	1/2	3	7/2	8/7	4,53	4,5

Como pode ser observado, os valores de momento magnético efetivo teórico e experimental são bem próximos. Além disso, como os elétrons da camada 4f apresentam uma interação spin-órbita muito forte, o J é um bom número quântico que descreve os elementos terras raras. Por outro lado, essa mesma situação não acontece para os metais de transição 3d, pois possuem outras camadas incompletas.

A série 3d dos metais de transição é composta de elementos químicos da tabela periódica que vai desde o titânio (Ti, Z = 22) até o zinco (Zn, Z = 30). Geralmente, esses metais podem apresentar diversos estados de oxidação, sendo mais comuns os estados divalente (2+) e trivalente (3+). Ao contrário dos elétrons 4f dos elementos terras raras, os elétrons 3d dos

metais de transição podem participar de ligações químicas e, obviamente, o magnetismo advém dos elétrons desemparelhados na camada $3d$. Nesse caso, o intenso campo elétrico dos íons vizinhos afetam as funções de onda que se estendem no espaço, fazendo com que as interações de campo cristalino sejam mais fortes em comparação com as interações spin-órbita. Dessa forma, um congelamento do momento angular orbital pode ser observado e, conseqüentemente, apenas uma contribuição de spin se manifesta para o magnetismo dos íons $3d$ dos metais de transição [55].

Tabela 2: Estado fundamental dos íons de metais de transição, os seus respectivos termos espectroscópicos e o momento magnético efetivo experimental e calculados por $\mu_{eff}^J = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B$ e $\mu_{eff}^S = g\sqrt{S(S+1)}\mu_B$ em unidades de magnéton de Bohr (μ_B). Adaptado de [56].

íon	camada	S	L	J	μ_{eff}^J	μ_{eff}^S	μ_{eff}^{exp}
Ti ³⁺ /V ⁴⁺	$3d^1$	1/2	2	3/2	1,55	1,73	1,70
Ti ²⁺ /V ³⁺	$3d^2$	1	3	2	1,63	2,83	2,61
V ²⁺ /Cr ³⁺	$3d^3$	3/2	3	3/2	0,78	3,87	3,85
Cr ²⁺ /Mn ³⁺	$3d^4$	2	2	0	-	4,90	4,82
Mn ²⁺ /Fe ³⁺	$3d^5$	5/2	0	5/2	5,92	5,82	5,82
Fe ²⁺ /Co ³⁺	$3d^6$	2	2	4	6,71	4,90	5,36
Co ²⁺ /Ni ³⁺	$3d^7$	3/2	3	9/2	6,63	3,87	4,90
Ni ²⁺	$3d^8$	1	3	4	5,59	2,83	3,12
Cu ²⁺	$3d^9$	1/2	2	5/2	3,55	1,73	1,83
Zn ²⁺	$3d^{10}$	0	0	0	0	0	0

Para determinar a configuração eletrônica do estado fundamental dos íons, o J não é mais um bom número quântico devido ao congelamento do momento angular orbital e, portanto, faz-se necessário empregar a quantização de S e L . Assim, o campo cristalino atua sobre os orbitais d através dos níveis t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) e e_g (d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$) quebrando a degenerescência do momento angular orbital total L . Em uma simetria octaédrica, forma-se um estado fundamental triplamente degenerado t_{2g} e um estado excitado duplamente degenerado e_g , separados por uma diferença de energia ΔE . Essa separação de energia é a responsável por alterar a distribuição dos elétrons em cada nível t_{2g} e e_g , e conseqüentemente, reflete nas propriedades magnéticas desses materiais.

Como mostrado na Tabela 2, os valores de momento magnético efetivo para quase todos os íons de metais de transição é melhor descrito pelo número quântico S , apresentando

valores teóricos muito mais próximos dos valores obtidos experimentalmente. Por outro lado, é importante mencionar que, em alguns casos, o momento angular orbital não pode ser completamente negligenciado, pois a interação spin-órbita pode ocorrer mesmo para os íons $3d$ e, neste caso, a interação spin-órbita pode apresentar estados com momento angular não nulo.

2.3 Interações Magnéticas

2.3.1 Interação de troca

A ordem magnética de um material é resultado das interações eletrostáticas descritas pela mecânica quântica. A interação de troca descreve os momentos magnéticos interagindo mutuamente através de uma força quantomecânica.

Em um sistema de muitos corpos, considera-se que as interações mais fortes ocorrem entre os primeiros vizinhos, por exemplo i e j , e desta forma o hamiltoniano (\mathcal{H}) do sistema pode ser escrito como:

$$\mathcal{H} = -\sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (8)$$

Onde J_{ij} é a constante de troca do i -ésimo e j -ésimo spin. Esse hamiltoniano é conhecido como hamiltoniano de Heisenberg. Se $J > 0$, o acoplamento de troca é ferromagnético, uma vez que o estado tripleto é mais favorável energeticamente. Entretanto, se $J < 0$, o estado singleto é mais favorável e o acoplamento de troca é antiferromagnético. Por sua vez, se os elétrons em átomos magnéticos vizinhos interagem diretamente por interações de troca sem um intermediário, considera-se tal interação como troca direta. No entanto, a troca direta não pode ser um mecanismo importante para o comportamento magnético porque não há sobreposição direta suficiente entre os orbitais magnéticos vizinhos, como é o caso dos terras-raras com os elétrons na camada $4f$ (elétrons localizados). Assim, alguns tipos de interações de troca indireta são considerados, em muitos materiais magnéticos, conforme mencionado a seguir.

2.3.2 Interações de Supertroca

A interação de supertroca, que é um tipo de interação indireta, pode ser definida como uma interação de troca entre íons magnéticos não vizinhos mediada por um íon não magnético entre os dois íons magnéticos (geralmente o oxigênio).

Essa interação ocorre pela troca virtual entre elétrons de íons magnéticos com elétrons do mesmo orbital $2p$ do oxigênio, que possuem spins antiparalelos de acordo com o princípio de exclusão de Pauli. Portanto, a orientação dos spins dos íons magnéticos também é antiparalela e leva ao acoplamento antiferromagnético. A interação de supertroca pode levar ao acoplamento ferromagnético que, por sua vez, acontece quando elétrons de íons magnéticos interagem com elétrons de diferentes orbitais de oxigênio [57]. O mecanismo de supertroca é mostrado esquematicamente na Figura 8.

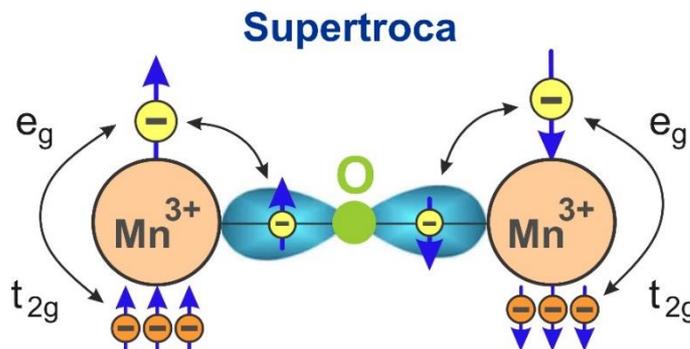


Figura 8: Diagrama esquemático do mecanismo de interação de supertroca. Adaptado de [58].

Dependendo dos orbitais dos dois íons magnéticos que participam da interação, estas podem ser AFM ou FM. Este modelo foi desenvolvido por Anderson em 1955 [59] e, no mesmo ano, Goodenough e Kanamori [57,60] propuseram algumas regras que descrevem as principais características das interações de supertroca. Essas regras são chamadas de regras de Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA) [61], as quais são apresentadas a seguir:

- i) Se houver uma sobreposição e salto entre orbitais ativos (meio preenchidos) em dois centros via ligação de 180° (B-O-B'), a troca é antiferromagnética e forte.
- ii) Se os orbitais ocupados são ortogonais e os elétrons só podem pular de orbitais ocupados para vazios por meio da ligação de 180° (B-O-B'), a troca é ferromagnética e fraca.

- iii) Nas situações em que se tem uma ligação de 90° (B-O-B'), onde os orbitais ocupados se sobrepõem com diferentes orbitais p ortogonais de um ligante, então a troca também é ferromagnética fraca.

Um diagrama esquemático das regras GKA é apresentado na Figura 9 para o acoplamento de supertroca entre os orbitais $3d$ de íons de Ni (Ni^{2+} ; $3d^8$ na geometria octaédrica) via ligantes $2p$ de oxigênio (O^{2-} ; $2p^6$).

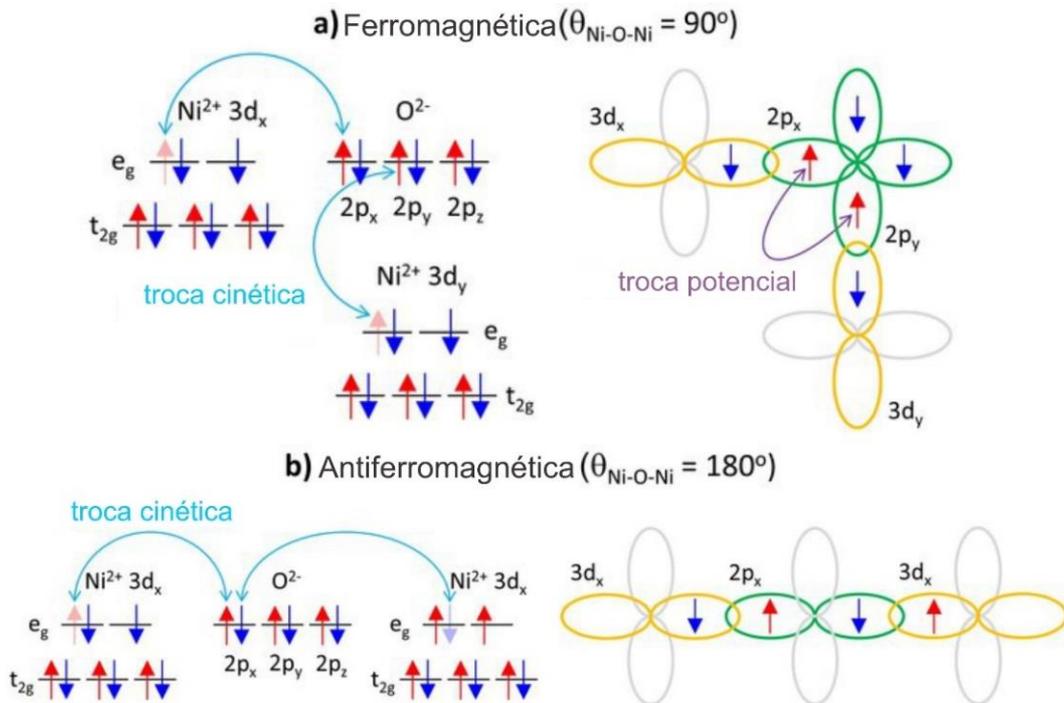


Figura 9: Diagrama esquemático do mecanismo das regras GKA para íons de Ni^{2+} ligados octaédricamente com O^{2-} . Adaptado de [62].

Por exemplo, no caso do ângulo $\theta_{\text{Ni-O-Ni}} = 90^\circ$, o compartilhamento de elétrons ocorre de forma a satisfazer a segunda regra de Hund que garante a máxima multiplicidade de spin dos orbitais $2p$ do oxigênio. A troca de potencial ferromagnético resultante entre os dois orbitais ortogonais $2p$ do oxigênio leva a uma troca ferromagnética entre os íons Ni mais próximos. Por outro lado, como visto na Figura 9(b), quando o ângulo $\theta_{\text{Ni-O-Ni}} = 180^\circ$, a troca cinética devido à sobreposição dos orbitais de Ni e oxigênio resulta em um acoplamento antiferromagnético entre os íons de Ni mais próximos.

2.3.3 Interações de Duplatroca

A interação de troca dupla é um acoplamento magnético de dois cátions que também acontece via orbitais de oxigênio, mas o mecanismo é diferente do caso da interação de supertroca. Nessa, o elétron salta da camada 3d de um cátion magnético (por exemplo, manganês) para o orbital 2p do oxigênio, do qual um elétron salta simultaneamente para a camada 3d de um segundo cátion magnético. Este salto ocorre com a preservação do sinal de spin. Portanto, a interação de duplatroca leva à ordem ferromagnética dos cátions magnéticos [58].

Geralmente, as interações de duplatroca são observadas em manganitas, pois possuem íons de Mn com valências diferentes, Mn^{3+} ($3d^4$) e Mn^{4+} ($3d^3$), os quais estão coordenados por íons de oxigênio em uma disposição octaédrica. Como pode ser observado na Figura 10, ambos os íons possuem três elétrons bem localizados ocupando os orbitais t_{2g} de menor energia com a mesma configuração de spins (seguindo as regras de Hund [58]). Especificamente, o elétron adicional observado para o íon Mn^{3+} ocupa o orbital e_g de maior energia com a mesma configuração de spin, favorecendo um acoplamento FM entre os íons Mn^{3+} e Mn^{4+} . Nesse caso, o elétron no orbital e_g do íon Mn^{3+} oscila através dos elétrons 2p do oxigênio, que recebe esse elétron e cede um elétron para o íon Mn^{4+} . Essa oscilação de elétrons só ocorre se eles estiverem ferromagneticamente acoplados, pois é uma configuração mais favorável energeticamente, e assim o spin do elétron e_g não muda sua orientação, justificando a ordem FM observada nas manganitas [55,63–65].

Além disso, o salto dos elétrons são responsáveis pelas propriedades metálicas dos materiais, onde o tempo médio de salto é de cerca de 10 ps. Novamente, o salto só é permitido se as regras do Hund forem cumpridas, em que um elétron possui uma probabilidade diferente de zero de ocorrer em orbitais 3d de cátions metálicos de transição. Essa interação é observada, por exemplo, no composto $\text{LaMn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$, quando o ângulo de ligação $\text{Mn}^{3+}\text{--O--Mn}^{4+}$ é próximo a 180° [58]. Por outro lado, os aglomerados magnéticos aleatórios resultantes do arranjo desordenado dos átomos podem enfraquecer as interações de duplatroca e favorecer que os saltos de elétrons aconteçam entre os aglomerados [66].

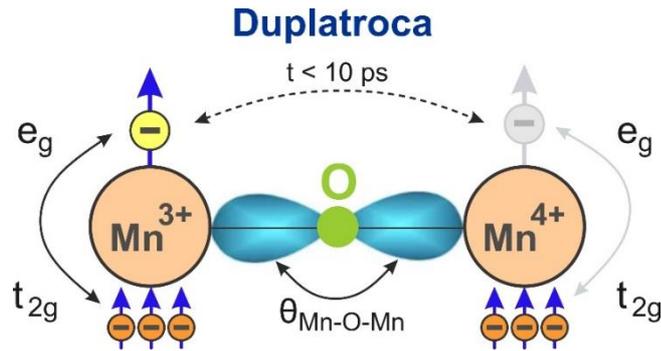


Figura 10: Diagrama esquemático do mecanismo de interação de duplatroca. Adaptado de [58].

2.3.4 Interações de troca em perovskitas duplas

Na estrutura da perovskita dupla, as propriedades magnéticas e eletrônicas mais complexas podem ser alcançadas com dois cátions B e B' diferentes, onde o compartilhamento de B/B' octaédricamente pode resultar em interações magnéticas de 180° e 90°. Dependendo da configuração eletrônica dos cátions magnéticos do sítio B, por exemplo, a interação de supertroca B-O-B' (180°) é dominante no critério de identificação do ordenamento magnético dos compostos [61,67].

Por outro lado, quando um dos cátions B ou B' é não magnético, o ordenamento magnético ocorre em baixas temperaturas através de longos caminhos de supertroca do tipo B-O-B'-O-B de 90° e 180°, ou um caminho de curvatura do tipo B-O-O-B. Em geral, perovskitas duplas ordenadas com cátions magnéticos em B e B' apresentam essas interações magnéticas muito mais forte quando comparado com outros cátions [61]. Desta forma, um magnetismo complexo pode resultar de sistemas magnéticos geometricamente frustrados com apenas um cátion B ou B' magnético, bem como em sistemas magnéticos competitivos, como é o caso de compostos de perovskitas duplas desordenadas [68–70].

Em compostos desordenados, a distribuição aleatória dos cátions B e B' dá origem à distribuição aleatória de interações magnéticas, tanto de supertroca quanto de duplatroca, o que normalmente pode resultar em um magnetismo do tipo vidro de spin (spin-glass), por exemplo [29,71,72]. Por outro lado, em compostos ordenados contendo nos cátions B e B' diferentes orbitais por exemplo, orbital *f* e orbital *d*, respectivamente, a interação magnética entre os elétrons *d* e *f* podem ser importantes no magnetismo resultante. Quando consideramos a ordem da força para as interações magnéticas $d-d > d-f > f-f$, a interação

magnética entre os elétrons $d-d$ por meio de longos caminhos de supertroca do tipo B-O-B'-O-B e/ou B-O-O-B, também pode contribuir para as propriedades magnéticas desses compostos [61]. Assim, tais compostos podem apresentar propriedades magnéticas mais complexas e interessantes por meio de competições entre as interações magnéticas.

2.4 Frustração Magnética

O conceito de frustração foi utilizado pela primeira vez nas publicações sobre “spin glass” por Toulouse e Villain em 1977 [73,74]. No entanto, os estudos de magnetismo frustrado tem início através da investigação dos spins de Ising acoplados antiferromagneticamente em uma rede triangular e estruturas espinélio desde a década de 1950 [75].

A frustração magnética presente na maioria dos sistemas magnéticos é decorrente da forte competição entre as diferentes interações magnéticas e/ou devido à própria simetria cristalina do material, comumente conhecida como frustração geométrica [76]. Essa frustração acontece para minimizar a energia entre os primeiros spins vizinhos, que necessariamente acontece em sistemas desordenados [45]. Em ímãs frustrados geometricamente, os spins magnéticos são arranjados em uma rede cristalina onde nenhum estado ordenado pode satisfazer simultaneamente todas as interações do vizinho mais próximo. Em materiais que apresentam alguma combinação de frustração geométrica como baixa dimensionalidade, fortes flutuações quânticas, interações competitivas e desordem, a ordem AFM estática pode ser destruída em favor de novos estados fundamentais quânticos [77].

Como exemplo, a Figura 11 mostra a representação de uma rede AFM: (a) geometricamente não frustrada e (b) geometricamente frustrada. Como pode ser observado, na rede quadrada todos os spins satisfazem simultaneamente o alinhamento antiparalelo com os seus primeiros vizinhos, não ocorrendo frustração magnética do sistema. Entretanto, na rede triangular, dois dos spins são alinhados antiparalelamente para satisfazer sua interação AFM. O terceiro spin não pode mais apontar na direção oposta a ambos os outros dois, e assim, nem todas as interações podem ser minimizadas simultaneamente, tornando o sistema magneticamente frustrado.

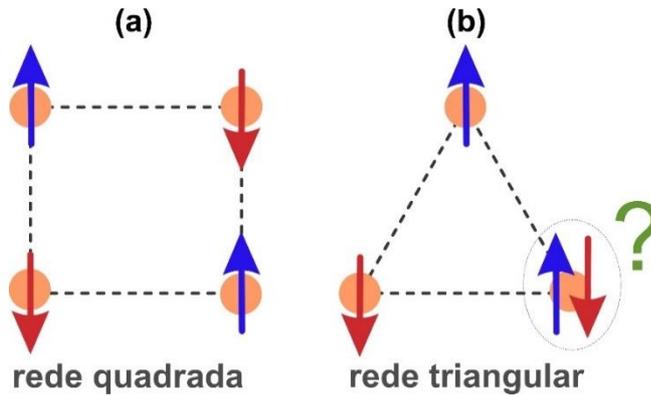


Figura 11: Representação de uma configuração AFM entre os primeiros spins vizinhos para uma: (a) rede quadrada geometricamente não frustrada e (b) rede triangular geometricamente frustrada. Adaptado de [78].

O exemplo da rede triangular AFM é o caso mais simples em que surge o conflito entre a geometria, através do conjunto de graus de liberdade, e as correlações locais favorecidas por suas interações. Tal frustração geométrica também ocorre em sistemas de spins que envolvem outros tipos de redes triangulares como kagomé e pirocloro (ver Figura 12), nos quais as interações do vizinho mais próximo favorecem spins antialinhados. Normalmente, a frustração magnética pode ser eliminada dos sistemas de spin frustrado resfriando o material até uma certa temperatura finita. A consequência disso é o surgimento do estado ordenado magnético de longo alcance em baixa temperatura, indicando algum tipo de configuração de spin [77].

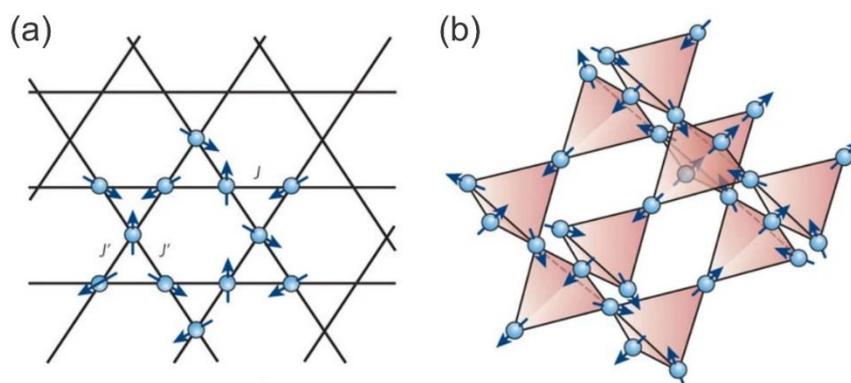


Figura 12: Estruturas magneto frustrada geometricamente em redes 2D e 3D: (a) rede de kagomé e (b) rede de pirocloro. Adaptado de [77].

De modo geral, a temperatura de Curie-Weiss (θ_{CW}) representa a soma de todas as interações envolvidas em um sistema magnético. Em um sistema não frustrado, a temperatura

de transição magnética T_N é próxima a θ_{CW} . No entanto, em sistemas frustrados, T_N é muito menor do que θ_{CW} , pois, nesse caso, um estado ordenado (se acontecer) contribuiria apenas com uma pequena fração da energia de troca [79].

O parâmetro de frustração f , introduzido por Ramirez [80], é amplamente utilizado para quantificar o grau de frustração de um sistema magnético, escrito como:

$$f = \frac{\theta_{CW}}{T_{transição}} \quad (9)$$

onde $T_{transição}$ é a temperatura de transição magnética. Se $f = 1$, o sistema é considerado não frustrado. Porém, $f \gg 1$, o sistema é considerado frustrado. Geralmente, um sistema fortemente frustrado deve ter um grande valor de f (> 10) e deve se comportar como um paramagneto normal para $T_N > \theta_{CW}$ [79].

2.5 Transições de Fase

Os sistemas termodinâmicos são caracterizados por um número de parâmetros físicos, chamados de variáveis de estado, como por exemplo densidade, magnetização, entre outros. Se o material possuir propriedades magnéticas, é evidente que essas variáveis dependem fortemente das condições aplicadas ao sistema, em particular, a temperatura e campo magnético aplicado. Assim, uma propriedade fundamental da matéria surge pela possibilidade de observar um desses parâmetros sofrendo algum tipo de variação brusca, a qual chamamos de “transição de fase” [53].

Existem dois tipos principais de transições (de primeira e segunda ordem) que se distinguem pela existência ou não da variação de entropia durante a transição de uma fase para outra à temperatura e pressão constantes. O físico P. Ehrenfest propôs uma classificação de transições de fase com base nos potenciais termodinâmicos em 1933 [81].

Transições de primeira ordem são acompanhadas por descontinuidades de quantidades termodinâmicas, como entropia e densidade, e estão associadas às primeiras derivadas de potenciais termodinâmicos, como por exemplo:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T, \quad H = \frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} \quad (10)$$

Assim, na transição de fase, essas quantidades correspondentes às derivadas de primeira ordem do potencial G são descontínuas.

Transições de segunda ordem para as quais os potenciais termodinâmicos e suas derivadas de primeira ordem são contínuos, algumas derivadas de segunda ordem em relação às variáveis de estado são reduzidas a zero ou se aproximam do infinito assintoticamente no ponto de transição. Desta forma, podemos escrever:

$$\frac{C_p}{T} = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \quad (11)$$

$$k_T V = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (12)$$

onde C_p e k_T são o calor específico a pressão constante e a compressibilidade a temperatura constante, respectivamente. Essas quantidades termodinâmicas realmente se aproximam do infinito no ponto crítico ou no ponto de transição. A transição de fase magnética do modelo de Ising é um exemplo em que a função apresenta divergências em funções resposta, como a suscetibilidade e a calor específico, apresentando um comprimento de correlação infinito e decaem como uma lei de potência [82].

Esses comportamentos termodinâmicos podem ser demonstrados experimentalmente estudando, direta ou indiretamente, o comportamento termodinâmico das grandezas físicas características na vizinhança da transição (densidade, calor latente, etc.). A ausência de calor latente na transição é um bom critério discriminatório que permite classificá-la como uma transição de segunda ordem ou mesmo de ordem superior. Exemplos de situações correspondentes aos dois tipos de transições, de primeira e segunda ordem, são representadas na Figura 13.

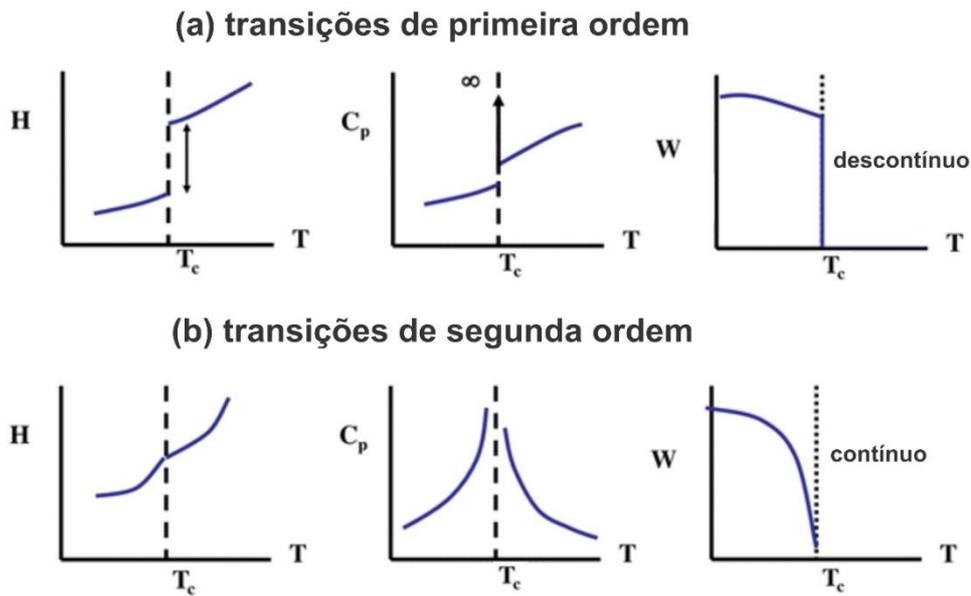


Figura 13: (a) Transições de primeira ordem onde os potenciais H , C_p e W são descontínuos na temperatura de transição T_c . (b) Transições de segunda ordem, nesse caso os mesmos potenciais são contínuos em T_c . Adaptado de [81].

2.6 Fase de Griffiths

A fase de Griffiths (GP) é uma ordenação magnética de curto alcance de aglomerados ferromagnéticos (FM) existentes acima da região ordenada magnética de longo alcance de um sistema [83]. Este fenômeno foi originalmente proposto teoricamente por Griffiths [84] enquanto descrevia ferromagnetos de Ising diluídos aleatoriamente, cujos sítios da rede são parcialmente ocupados com spins, e as porções restantes eram preenchidas com íons não magnéticos ou vacâncias. As singularidades no regime de temperatura $T_c < T < T_G$, onde T_c é a temperatura de transição magnética crítica, uma nova escala de temperatura foi denominada como a temperatura de Griffiths, T_G . Neste regime, o sistema não apresenta um comportamento puramente paramagnético (PM) ou uma ordem puramente FM de longo alcance. Assim, a física subjacente é considerada muito rica na faixa de temperatura entre T_c e T_G [85].

Experimentalmente, descobriu-se que a desordem existente em um sistema magnético desempenha um papel importante no desenvolvimento da GP [83,85,86]. Em um sistema desordenado, os efeitos de Griffiths em uma transição de fase magnética são causados por grandes regiões “raras” (ver Figura 14(a)) que são desprovidas de impurezas e podem mostrar

ordem magnética local mesmo se o sistema estiver globalmente na fase paramagnética. Nesse caso, os spins FM correlacionados formam aglomerados de tamanho finito e, assim, em vez de manter uma magnetização espontânea, o sistema exibe uma interação FM de curto alcance e uma singularidade magnética é notada acima de T_C [83,87].

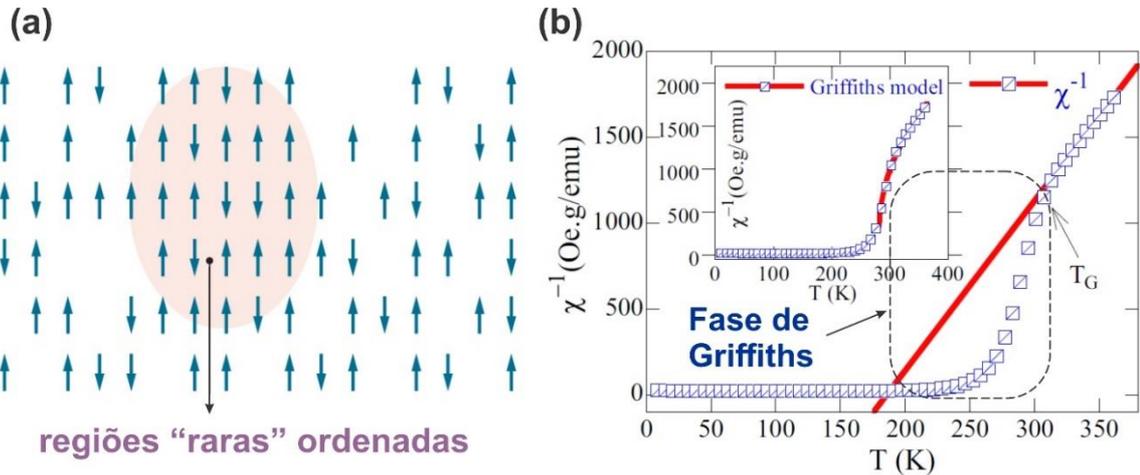


Figura 14: (a) exemplo esquemático de uma “rara” região ordenada em um sistema modelo de uma rede 2D de spins. (b) exemplo de uma região de fase de Griffiths visualizada experimentalmente através da curva do inverso da susceptibilidade magnética (χ^{-1}) em função da temperatura (T). Adaptado de [88] e [89].

A Figura 14(b) mostra uma região de GP visualizada experimentalmente através da curva do inverso da susceptibilidade magnética (χ^{-1}) em função da temperatura (T), em que a curva se desvia do ajuste pela lei de Curie-Weiss (C-W, linha vermelha linear), e caracterizando o comportamento da GP nesse material específico.

Normalmente, as características da GP são descritas por uma lei de potência [18,36], escrita como:

$$\chi^{-1} \approx A(T - T_C^R)^{1-\lambda} \quad (13)$$

onde T_C^R é a temperatura crítica abaixo na qual $\chi(T)$ diverge, comportando-se como um PM simples, λ é um expoente crítico que descreve o grau de desvio do ajuste C-W, tal que $0 < \lambda < 1$ para $T_C^R < T < T_{GP}$ e $\lambda = 0$ para $T > T_{GP}$, e A é uma constante. A linha sólida vermelha na inserção da Figura 14(b) mostra o ajuste realizado através da Equação (13), o qual possibilita a obtenção dos parâmetros λ e T_C^R correspondente ao modelo da GP.

O comportamento da GP geralmente é observado para baixos campos aplicados (H), a exemplo do caso da curva $\chi^{-1}(T)$ mostrada na Figura 15(a) medida a 50 Oe [89], onde é observada uma grande curvatura para baixo, desviando da linearidade. Ao aumentar o campo aplicado, dependendo de cada material, a extensão do desvio na susceptibilidade magnética inversa diminui sistematicamente até que um comportamento C-W seja observado, como pode ser ilustrado pela reta vermelha na Figura 15(a). Isso acontece pois, à medida que o campo magnético aplicado aumenta, os spins FM saturam e a contribuição PM fica evidenciada, o que diminui gradualmente as regiões “raras” presentes no intervalo de temperatura $T_C < T < T_G$ [90].

A existência da GP também pode ser visualizada através de um diagrama de fase de H versus T , como mostrado na Figura 15(b). Nesse caso, existe uma região $T_C < T < T_G$ para um campo $H < 10$ kOe em que o sistema se comporta como uma GP. Entretanto, o sistema é PM fora dessa região. Além disso, nessa mesma região, uma singularidade (denominada singularidade de Griffiths) é geralmente observada entre as fases GP e PM de alta temperatura [83].

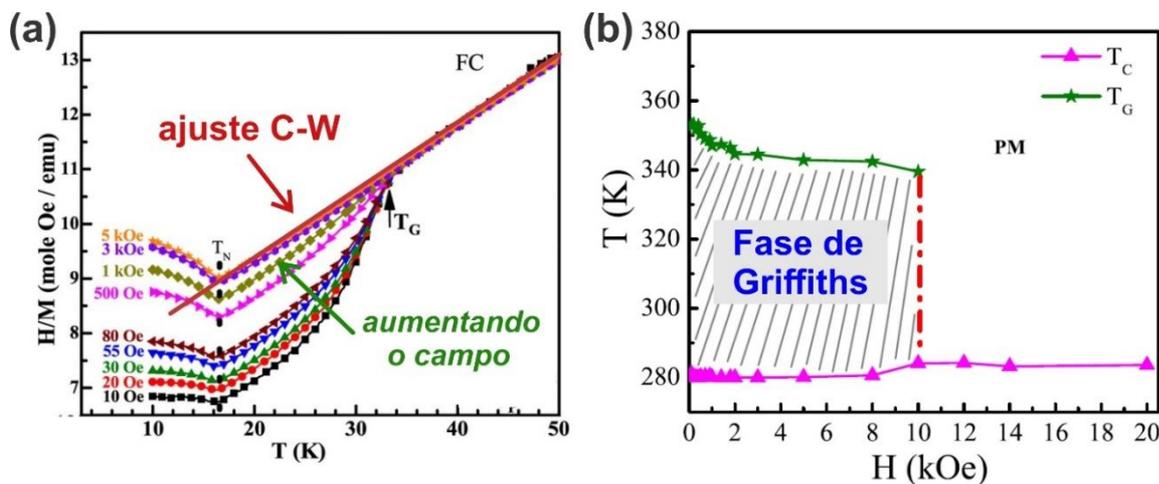


Figura 15: (a) Dependência do inverso da susceptibilidade magnética para $\text{GdFe}_{0.17}\text{Sn}_2$ mostrando a supressão da GP com o aumento do campos magnético aplicado. (b) Diagrama de fase de H versus T . Adaptado de [90] e [91].

Embora a existência da GP tenha sido atribuída à desordem presente em regiões distintas de diversos materiais como manganitas [86,89,92,93], compostos intermetálicos [90,94] e perovskitas duplas [19,29,95], acredita-se que a evidência experimental da existência da GP ainda seja objeto de estudos.

2.7 Efeito Magnetocalórico

O efeito magnetocalórico (MC) é definido como a mudança reversível de temperatura produzida em um material magnético após uma mudança de campo magnético sob condições adiabáticas [2]. Com base nesta definição, entende-se que o efeito MC pode ser caracterizado pela mudança de temperatura induzida, que é conhecida como mudança de temperatura adiabática (T_s). Este efeito foi descoberto por P. Weiss e A. Picard em 1917 [96], onde uma mudança de temperatura de 0,7 K foi observada para uma amostra de níquel após a aplicação de um campo magnético de 1,5 T em temperaturas próximas à transição ferro-paramagnética (630 K). Algumas publicações científicas atribuem a descoberta do efeito MC a E. Warburg em 1881 [97], embora a mudança de temperatura relatada seja atribuída, de fato, às perdas de energia associadas à histerese magnética [98].

Em 1921, P. Weiss estabeleceu uma descrição física para o efeito MC utilizando os diferentes subsistemas constituintes de um material magnético, principalmente os de contribuição magnética e da rede. Para o subsistema magnético, são considerados os momentos magnéticos associados aos átomos enquanto que, para o subsistema da rede, considera-se a distribuição espacial desses átomos em torno de uma configuração de equilíbrio. Com base nisso, a entropia (S) pode ser considerada como a soma das contribuições de entropia dos diferentes subsistemas. Assim, considerando apenas os subsistemas magnético e rede, temos:

$$S = S_M + S_r \quad (14)$$

onde S_M e S_r são as entropias dos subsistemas magnético e da rede, respectivamente. Para uma análise mais detalhada, diferentes contribuições, como os termos eletrônicos ou de acoplamento, podem ser adicionados ao sistema [98].

Considerando o material magnético em condições adiabáticas ao variar o campo magnético de um valor inicial para um valor final (H_i e H_f , respectivamente, sendo $\Delta H = H_f - H_i$, a entropia total permanece constante, ou seja, $\Delta S(H) = S(H_f) - S(H_i) = 0$. Assim, a Equação (14) torna-se:

$$\Delta S_M(\Delta H) + \Delta S_r(\Delta H) = 0 \quad (15)$$

Pode-se observar que a variação da entropia magnética e da rede são compensadas. As diferentes mudanças de entropia não são nulas quando o campo magnético modifica o estado magnético e/ou estrutural do material. A implicação da Equação (15) pode ser entendido considerando um material magnético convencional (por exemplo, ferromagnético ou paramagnético) para o qual sua estrutura não é modificada por campos magnéticos. Normalmente, o campo magnético alinha os momentos magnéticos ao longo da direção do campo magnético aplicado, reduzindo a entropia magnética à medida que o número de estados configuracionais é reduzido, onde $S_M < 0$ ao aplicar um campo magnético. Este S_M é compensado por um S_r , que de acordo com a Equação (15) é $S_r > 0$.

A mudança de entropia da rede leva a uma mudança de temperatura (T) no sistema, pois S_r depende principalmente da temperatura, e, como mencionado anteriormente, o campo magnético não modifica a estrutura do material.

Quando a aplicação de um campo magnético induz $T_S > 0$, o efeito é denominado efeito MC direto. Para um caso geral, T_S pode ser expresso matematicamente como:

$$\Delta T_S(S, \Delta H) = [T(S, H_f) - T(S, H_i)]_S \quad (16)$$

onde o índice S denota que a diferença está em um valor de entropia constante.

Observa-se que o efeito MC é induzido a partir do acoplamento entre a rede e os subsistemas magnéticos. Como a entropia do sistema não é um parâmetro experimental fácil de se trabalhar, T_S é tipicamente expresso em função da temperatura inicial na qual o campo magnético é variado.

Desta forma, ao variar o campo magnético sob condições isotérmicas, é induzida uma variação da entropia do sistema, que é conhecida como isotérmica. Essa mudança de entropia leva a uma troca de calor entre o material e o reservatório térmico. Assim, sabendo que $S = S_M + S_r$, pode-se deduzir que:

$$\Delta S(S, \Delta H) = \Delta S_M(T, \Delta H) + \Delta S_r(T, \Delta H) \quad (17)$$

Para um caso geral a uma temperatura constante, ΔS_T pode ser escrito matematicamente como:

$$\Delta S_T(T, \Delta H) = [S(T, H_f) - S(T, H_i)]_T \quad (18)$$

Considerando o caso anterior de um material magnético convencional, em que S_r é função da temperatura, ou seja, $\Delta S_r(T, \Delta H) = 0$, então ΔS_T coincide com ΔS_M , conforme observado pela Equação (17). Entretanto, este caso não se aplica quando as mudanças estruturais são produzidas pelo campo magnético.

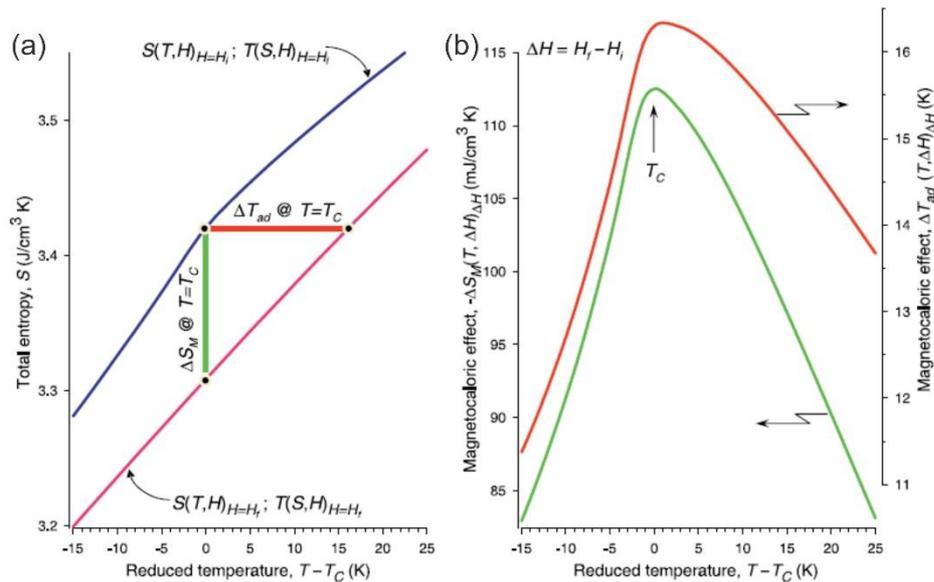


Figura 16: (a) Entropia total nos campos magnéticos inicial (H_i) e final (H_f). (b) Efeito Magnetocalórico na vizinhança da temperatura de Curie T_C para um ferromagneto convencional com coercividade zero e remanência, plotado como função da temperatura reduzida. Adaptado de [2].

A Figura 16(a) mostra ΔS_T e ΔT_S a uma temperatura particular T com um campo magnético aplicado para um material magnético convencional usando um diagrama esquemático S - T . Como pode ser observado, ΔS_T e ΔT_S representam as duas grandezas características do efeito MC em função da temperatura inicial e da mudança do campo magnético. A reversibilidade do efeito MC depende da reversibilidade dos vários processos realizados. Além disso, quando o campo magnético é aplicado/removido sob condições não

adiabáticas ou não isotérmicas, o sistema apresentaria uma mudança de entropia ou temperatura menor do que aquelas sob processos adiabáticos ou isotérmicos.

Medidas isotérmicas diretas da transferência de calor e, portanto, medidas diretas de variação de entropia magnética ΔS_M são inconvenientes e raramente são realizadas na prática. No entanto, a variável dependente (entropia) e a variável independente (temperatura) são trocadas, e assim, a temperatura de uma amostra é medida em H_i e H_f antes e depois do campo magnético ter sido alterado. A diferença entre as duas temperaturas produz o valor de efeito MC, que é geralmente relatado como função da temperatura quando $H_i = 0$ e $H_f > H_i$ [2].

No equilíbrio, o efeito MC está correlacionado com a magnetização (M), campo magnético (H) e temperatura absoluta (T). Portanto, com base na relação termodinâmica de Maxwell, a mudança na entropia magnética (ΔS_M) para qualquer material magnético sob uma variação de campo magnético aplicado de H_i a H_f pode ser expressa como [4,99,100]:

$$\Delta S_M(T, \Delta H)_{\Delta H} = \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH, \quad (19)$$

De acordo com essa equação, espera-se que materiais cuja entropia total seja fortemente influenciada por um campo magnético e a magnetização varie rapidamente com a temperatura exiba um efeito MC aprimorado. Para um ímã convencional o pico deve atingir seu máximo em torno da temperatura de transição T_C , e reduzido gradualmente abaixo e acima de T_C , como é visto na Figura 16(b).

Por outro lado, a Equação (19) falha em descrever o efeito MC na vizinhança de uma transição de fase de primeira ordem verdadeiramente descontínua, em que a magnetização sofre uma mudança descontínua a temperatura constante. Na realidade, ela é comumente empregada para avaliar a mudança de entropia magnética isotérmica, pois os dados de magnetização em função da temperatura e do campo magnético são relativamente fáceis de serem obtidos experimentalmente. Portanto, para medidas de magnetização com pequenos intervalos discretos de campo magnético e temperatura, ΔS_M pode ser calculado aproximadamente como:

$$\Delta S_M(T, H_0) = \sum_i \frac{M_{i+1} - M_i}{T_{i+1} - T_i} \Delta H_i, \quad (20)$$

onde, M_i e M_{i+1} são os dados de magnetização experimentais obtidos nas temperaturas T_i e T_{i+1} , sob um campo magnético H_i , respectivamente [101,102].

A estimativa do efeito MC usando dados de magnetização é atualmente um dos tópicos mais discutidos no campo de estudo de refrigeração magnética. De fato, algumas considerações precisam ser feitas para estimar o MCE em alguns casos. Por outro lado, medir $M(H)$ com aumento e diminuição de H (para diferentes temperaturas) e estimar as curvas ΔS usando a relação de Maxwell tem sido a metodologia mais utilizada. Assim, o ΔS_M obtido sob aumento de H será um valor superestimado, enquanto que para diminuição de H será um valor subestimado, permitindo inferir sobre a magnitude de ΔS_M [103].

2.8 Refrigeração magnética

O interesse no efeito MC tem sido atribuído principalmente à sua potencial aplicação em refrigeradores magnéticos de estado sólido à temperatura ambiente. A refrigeração magnética (RM) [1] é uma tecnologia de resfriamento de estado sólido, pois o material de trabalho é sólido, ao contrário do sistema tradicional baseado em gás/líquido.

Em meados da década de 70, Brown apresentou o primeiro refrigerador magnético de temperatura ambiente, aplicando magnetização e desmagnetização adiabática [104]. Após a descoberta do efeito magnetocalórico gigante (GMCE) em $Gd_5Si_2Ge_2$ [105], muitos cientistas e representantes industriais da comunidade de refrigeração perceberam que esta nova tecnologia tinha potencial para aplicação no mercado de refrigeração.

Um sistema esquemático mostrando os processos básicos do ciclo de resfriamento magnético através do efeito magnetocalórico é ilustrado na Figura 17. Consideremos o sistema em seu estado normal situado em (A). Quando um campo magnético é aplicado de forma adiabática, os spins orientados aleatoriamente alinham-se e, conseqüentemente, ocorre um aumento de temperatura (A \rightarrow B). Assim, se um dissipador de calor for posto próximo ao material, permitir-se-á que esse material rejeite o aumento anterior de temperatura para o ambiente (B \rightarrow C). Após a remoção do campo magnético, os spins retornam ao seu estado aleatório, ao custo da energia térmica (C \rightarrow D). Neste ponto, o material troca calor com o

ambiente ao ser resfriado, ou através de uma fonte de calor ($D \rightarrow A$), voltando ao seu estado original. Esse ciclo é constantemente repetido em todo o processo de refrigeração.

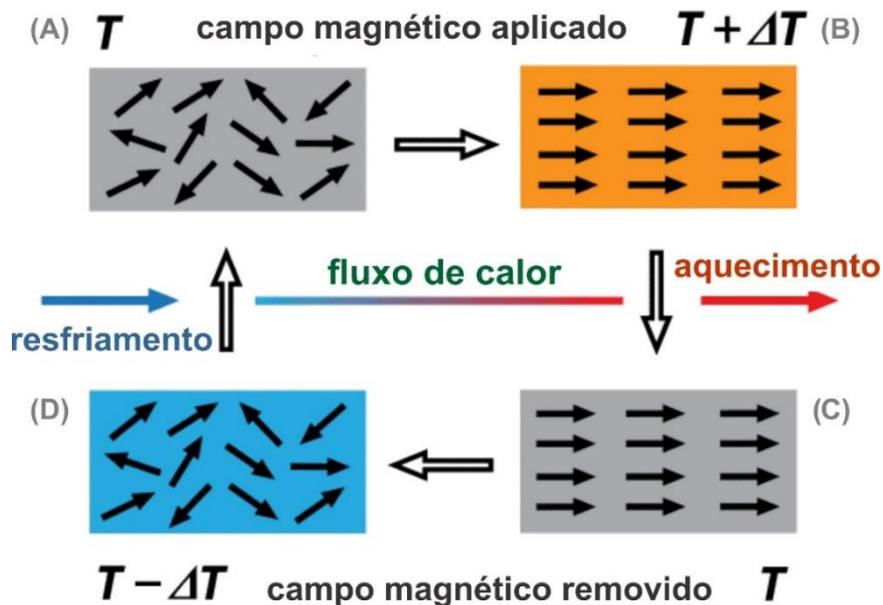


Figura 17: Esquema do ciclo de refrigeração magnética através do efeito magnetocalórico. Adaptado de [106].

2.9 Comportamento crítico

A descrição da transição magnética nas proximidades da temperatura crítica pode ser realizada através do estudo dos expoentes críticos, que trata de expressar as magnitudes de grandezas estudadas em termos de expoentes críticos de acordo com uma lei de potência. Esses expoentes críticos dependem apenas da natureza da transição de fase, cuja origem desse comportamento crítico pode ser compreendida pelos significados das flutuações presentes no sistema.

Uma análise relativamente simples foi realizada usando teorias de campo médio (por exemplo, a teoria de Landau), dando uma explicação satisfatória de maneira qualitativa. Para uma análise mais detalhada, que vai além das teorias do campo médio, fez-se necessário um formalismo matemático mais sofisticado, através da teoria dos grupos de renormalização de Widom's. Essa análise vai além do escopo desta tese, entretanto, maiores detalhes podem ser consultados em [107,108].

2.9.1 Expoentes críticos

Em sistemas magnéticos, os expoentes críticos mais relevantes correspondem à dependência da magnetização espontânea com a temperatura e do campo magnético com a magnetização na temperatura de Curie. De acordo com a hipótese de escala proposta por Widom, na região crítica de uma transição de fase de segunda ordem, a magnetização espontânea (M_S) abaixo de T_C , a suscetibilidade inicial inversa (χ_0^{-1}) acima de T_C e a magnetização (M) em T_C seguem uma dependência em forma de lei de potência [107].

No caso em que $T < T_C$ e $H = 0$, M_S pode ser expressa na região crítica como:

$$M_S(0, \epsilon) \sim (-\epsilon)^\beta, \quad \epsilon < 0, \quad (21)$$

enquanto que para $T = T_C$:

$$M(H, 0) \sim (H)^{1/\delta}, \quad \epsilon = 0, \quad (22)$$

No caso em que $T > T_C$ e $H = 0$, χ_0^{-1} é descrita na região crítica como:

$$\chi_0^{-1}(0, \epsilon) \sim (\epsilon)^\gamma, \quad \epsilon > 0, \quad (23)$$

onde $\epsilon = (T - T_C)/T_C$ é a temperatura reduzida, ou seja, mede a temperatura em relação ao ponto crítico. Todos os três expoentes β , γ , e δ são chamados de expoentes críticos.

Os expoentes críticos são independentes uns dos outros, porém são relacionados pela escala de Widom [109] pela relação:

$$\delta = 1 + \frac{\gamma}{\beta} \quad (24)$$

Assim, conhecendo os valores de β e γ , também é possível obter o valor de δ através dessa relação.

2.9.2 Lei de escala

Próximo a região crítica, a hipótese de escala de Widom descrita pela equação de estado magnética relativa às variáveis M , H e T , prevê que [18,110]:

$$M(H, \epsilon) = |\epsilon|^\beta f_\pm \left(\frac{H}{|\epsilon|^{\beta\delta}} \right). \quad (25)$$

onde f_\pm são funções regulares com f_+ para temperaturas acima de T_C e f_- para temperaturas abaixo de T_C .

A Equação (25) implica que, para verdadeiras relações de escala e escolha correta dos expoentes críticos, ao plotar $M|\epsilon|^{-\beta}$ como uma função de $H|\epsilon|^{-\beta\delta}$, observa-se que as isotermas magnéticas nas proximidades de T_C colapsam em dois ramos individuais, sendo um para $T < T_C$ e o outro para $T > T_C$. No entanto, os expoentes críticos geralmente mostram várias tendências sistemáticas ou fenômenos de cruzamento à medida que se aproxima de T_C , e nesses casos, o sistema magnético é governado por vários acoplamentos e/ou distúrbios concorrentes [53].

Além disso, combinando as Equações (21), (22) e (23), Arrott e Noakes propuseram a seguinte equação fenomenológica de estado (conhecida como equação Arrott-Noakes) perto da temperatura de transição [111]:

$$\left(\frac{H}{M} \right)^{1/\gamma} = a\epsilon + b(M)^{1/\beta} \quad (26)$$

onde a e b são constantes.

Ao construir um gráfico com curvas $(H/M)^{1/\gamma}$ em função de $(M)^{1/\beta}$ com valores apropriados de β e γ próximo a T_C , é esperado obter um conjunto de linhas retas paralelas (para altos campos) em que a isoterma em $T = T_C$ deve passar pela origem das coordenadas ($x = 0$, $y = 0$) [112,113] conforme mostrado na Figura 18 para o modelo 3D-Ising, com $\beta = 0,325$ e $\gamma = 1,241$. Os expoentes β e γ são característicos do desaparecimento do parâmetro de ordem perto da transição magnética [53].

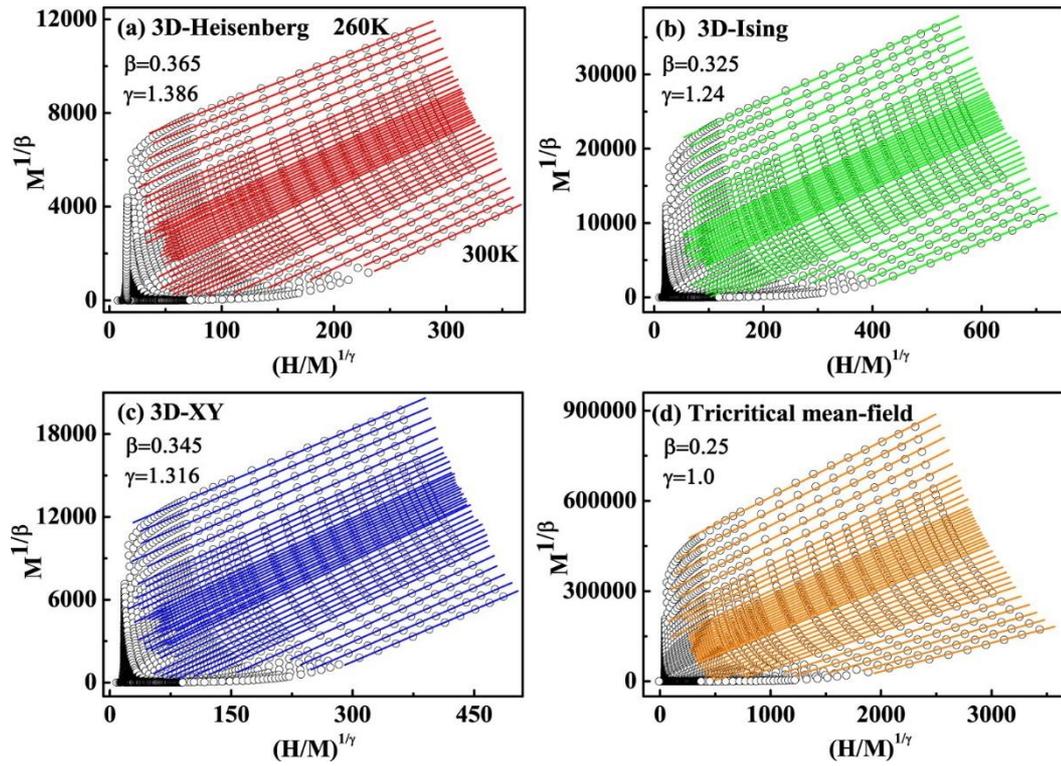


Figura 18: Exemplo de construção das curvas $(H/M)^{1/\gamma}$ versus $(M)^{1/\beta}$ mostrando as linhas paralelas em campo alto, com os valores de β e γ para os modelos: (a) 3D-Heisenberg, (b) 3D-Ising, (c) 3D-XY e (d) Tricritical mean-field. Imagem retirada de [114].

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Síntese das amostras

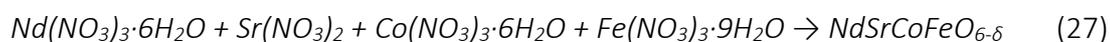
As amostras NdSrCoFeO₆ e GdSrCoFeO₆ foram produzidas através de dois métodos de síntese de materiais diferentes.

A amostra NdSrCoFeO₆ foi produzida pelo método sol-gel modificado. Foram utilizados como reagentes de partida o nitrato de neodímio [Nd(NO₃)₃·6H₂O], nitrato de estrôncio [Sr(NO₃)₂], nitrato de cobalto [Co(NO₃)₃·6H₂O] e nitrato de ferro [Fe(NO₃)₃·9H₂O], como mostrado na Tabela 3.

Tabela 3: Relação de reagentes utilizados no processo de síntese da amostra NdSrCoFeO₆.

Reagentes	Massa Molar (g/mol)	Marca
Nd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	438.35	Aldrich
Sr(NO ₃) ₂	211.63	Êxedo Cient.
Co(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	201.03	Aldrich
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	404.00	Aldrich
C ₂ H ₅ NO ₂	75.07	Aldrich

Primeiramente, os reagentes foram pesados em quantidades estequiométricas, conforme reação mostrada na Equação (27), com uma razão de 1:1:1:1 (Nd:Sr:Co:Fe), e reunidos em um becker de vidro.



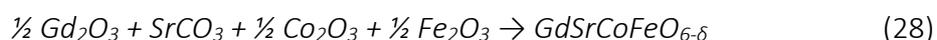
Em seguida, para homogeneizar, foi adicionado 5 mL de água destilada e agitada manualmente. Após a mistura dos reagentes precursores, foi adicionada à mesma glicina ($C_2H_5NO_2$) como agente quelante, e posteriormente a solução foi seca a 100 °C por 24 horas em uma estufa, para gelificação e desidratação, formando um gel sólido e viscoso (xerogel). Após esse processo, o xerogel obtido foi macerado continuamente em um almofariz de ágata e colocado em um cadinho de platina para calcinação. Por fim, a amostra foi calcinada em um forno com atmosfera de ar nas temperaturas de 800, 1000 e 1200 °C, por 2, 4 e 6 horas, respectivamente.

Diferentemente, a amostra $GdSrCoFeO_6$ foi sintetizada pelo método do estado sólido modificado. Os reagentes utilizados como material de partida foram os óxido de gadolínio, carbonato de estrôncio, óxido de cobalto e óxido de ferro, conforme listado na Tabela 4.

Tabela 4: Relação de reagentes utilizados no processo de síntese da amostra $GdSrCoFeO_6$.

Reagentes	Massa Molar (g/mol)	Marca
Gd_2O_3	362.5	ROC
$SrCO_3$	147.63	Merck
Co_2O_3	165.86	Merck
Fe_2O_3	159.69	Merck

Primeiramente, os precursores foram pesados em quantidades estequiométrica conforme reação mostrada na Equação (28), com razão 1:1:1:1 (Gd:Sr:Co:Fe) e moídos em almofariz e pilão.



Em seguida, a mistura foi colocada e selada em um frasco revestido de zircônia juntamente com 30 bolas de zircônia de 5 mm de diâmetro e conduzida em um moinho Retsch (Haan, Alemanha) PM100 a 450 rpm por 2 horas. Finalmente, o pó obtido foi calcinado a 1300 °C por 6 horas em atmosfera de ar.

3.2 Caracterizações e análises

3.2.1 Difração de raios X (DRX)

Os padrões de difração de raios X da amostra NdSrCoFeO_6 foi obtida através de um difratômetro de feixe divergente (Empyrean, PANalytical) equipado com goniômetro θ - θ , tubo de raios X Co-selado ($K_{\alpha 1} = 1,78901 \text{ \AA}$), filtro metálico de ferro $k\beta$ e um PIXel3D 2 x 2 detector de área com um comprimento ativo de $3,3473^\circ 2\theta$ (255 canais ativos). As condições do instrumento foram as seguintes: faixa de 20 – 90° (2θ); 40 kV e 40 mA ; $0,01^\circ 2\theta$ tamanho do passo e 20 s de tempo por passo; $1/2^\circ$ fenda divergente e 1° antiespalhamento; tamanho da amostra irradiada de 10 mm ; e centrifugação da amostra com 2 rotações por segundo. A resolução do instrumento foi avaliada usando o padrão LaB6 NIST/SRM 660b.

Já para a amostra GdSrCoFeO_6 , os padrões de difração de raios X foram obtidos usando um difratômetro Bruker-AXS D8 (40 kV , 30 mA) executado pelo software DIFFRACTPLUS, em geometria de reflexão Bragg-Brentano com radiação $\text{Cu } K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Imagens dos difratômetros utilizados na caracterização de ambas as amostras são mostradas na Figura 19(a,b), respectivamente.

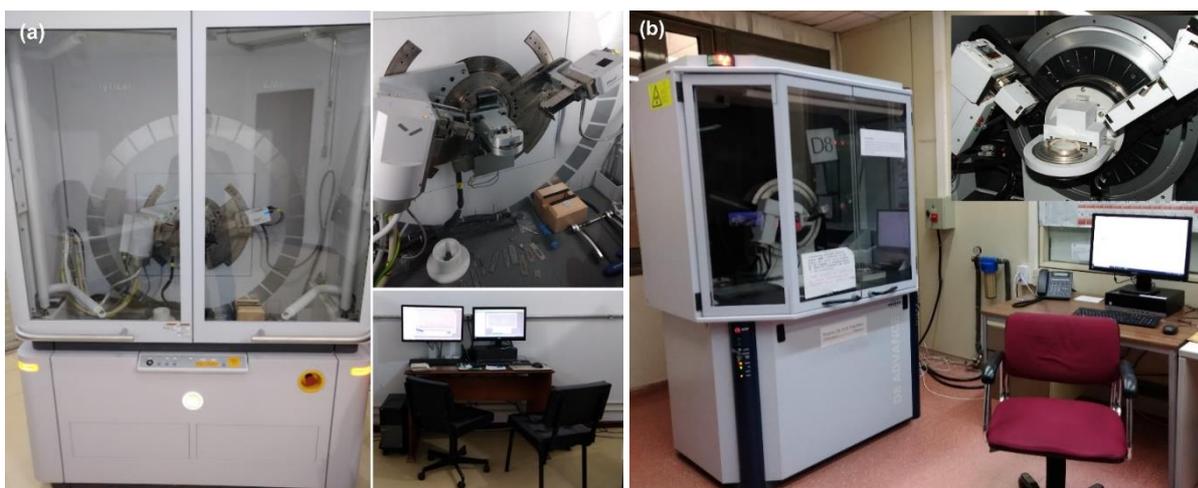


Figura 19: (a) Imagem do difratômetro de raios X da Empyrean (PANalytical) (UFPA, Pará). (b) Difratômetro de raios X da Bruker-AXS D8 (ICMM, Madrid).

3.2.2 Difração de raios X Síncrotron (DRXS)

Os dados de difração de raios X Síncrotron (DRXS) foram registrados na linha de luz ID22 do European Synchrotron Radiation Facility – ESRF (Grenoble, França), mostrado na Figura 20), operando no comprimento de onda $\lambda = 0.35418 \text{ \AA}$. As amostras foram seladas em um capilar de quartzo de 0,5 mm de diâmetro sob rotação para evitar possíveis efeitos de textura. A energia dos raios X foi escolhida em 35 keV para minimizar os efeitos de absorção. As aquisições de padrões de pó foram coletadas ao longo de $1\text{--}40^\circ$ (2θ) em modo contínuo na faixa de temperatura de $6\text{--}300 \text{ K}$ com um tempo de espera de 15 minutos em cada etapa de temperatura para garantir uma condição isotérmica.

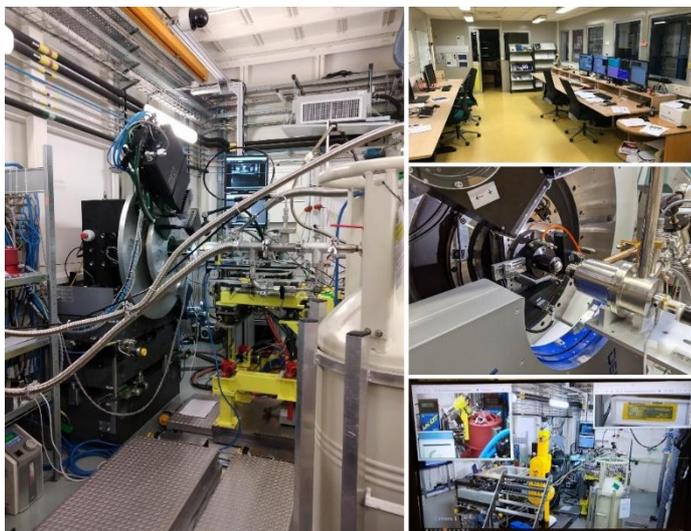


Figura 20: Linha de luz de Difração de raios X Síncrotron ID22 no ESRF (Grenoble, França).

3.2.3 Refinamento Rietveld

Os padrões de XRD e DRXS foram analisados por refinamento de Rietveld usando o software FullProf [115] na faixa de 10° a 100° (2θ). A forma do pico foi descrita usando uma função pseudo-Voigt e o fundo interpolado entre áreas desprovidas de reflexões. O refinamento completo incluiu os seguintes parâmetros: fatores de escala, erro de ponto zero, coeficientes de fundo, fatores de correção de assimetria, parâmetros de rede, posições atômicas, fatores de ocupação e parâmetros de deslocamento isotrópico.

3.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Os detalhes microestruturais e estruturais da amostra NdSrCoFeO_6 foram examinados por difração de elétrons de área selecionada (SAED) e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), usando um microscópio eletrônico de transmissão Tecnai G2 F20 S-TWIN na tensão de aceleração de 200 kV. A identificação dos índices de Miller nos padrões SAED foi feita com o software CrystBox usando o modo de análise de anel (ring GUI) [116]. O processamento da imagem foi realizado com o Digital Micrograph Software (Gatan, Inc.). Enquanto isso, para a amostra GdSrCoFeO_6 , realizou-se microscopia eletrônica de transmissão e varredura (STEM) em um microscópio eletrônico JEOL ARM 200 operado a 200 kV. O microscópio está equipado com um espectrômetro de perda de energia eletrônica Gatan Quantum (EELS). Os espectros EELS foram identificados pelo software de análise de componentes principais.

3.2.5 Espectroscopia Mössbauer

O espectro de ^{57}Fe -Mössbauer foi obtido à temperatura ambiente em geometria de transmissão usando uma fonte de raios γ de 50mCi $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ disponibilizada na Universidade Federal do Pará – UFPA (conforme mostrado na Figura 21). A escala de velocidade dos espectros foi calibrada em relação à folha de $\alpha\text{-Fe}$. O processamento dos dados foi realizado por meio do software WinNormos [117].



Figura 21: Equipamento utilizado para a realização das medidas de ^{57}Fe -Mössbauer (UFPA, Pará).

3.2.6 Medidas Magnéticas

As medidas de magnetização DC da amostra NdSrCoFeO_6 foram realizadas usando um Sistema de Medição de Propriedades Magnéticas (MPMS) com um ímã de 7 T equipado com uma opção de magnetômetro de amostra vibratória (VSM) (MPMS3, Quantum Design, EUA) (UFABC – São Paulo). A magnetização dependente da temperatura, $M(T)$, foi medida sob procedimentos de resfriamento de campo zero (ZFC) e resfriamento de campo (FC). Além disso, a variação de temperatura da susceptibilidade AC, $\chi_{ac}(T)$, em diferentes frequências variando de 10 a 1000 Hz foi medida com um susceptômetro AC acoplado ao Sistema de Medição de Propriedade Física (PPMS, Quantum Design, EUA). As curvas isotérmicas, $M(H)$, foram medidas variando o campo magnético de 0 a ± 40 kOe. O efeito magnetocalórico (MCE) foi estimado a partir das medidas de magnetização versus campo magnético aplicado em diversas temperaturas com $\Delta T = 2$ K.

As propriedades magnéticas da amostra GdSrCoFeO_6 foram medidas com um magnetômetro SQUID (MPMS-3) da Quantum Design (San Diego, EUA) (ICMM - Madrid), em uma faixa de temperatura de 1,8 a 300 K e uma faixa de campos magnéticos de até 7 T. A susceptibilidade ac foi medida em o PPMS Quantum Design (San Diego, EUA) com o susceptômetro ac em uma faixa de frequência de 100 Hz a 10 kHz, com campo oscilatório com amplitude de 1 Oe. As amostras também foram medidas em diferentes campos magnéticos externos de $H = 0,0, 0,05, 0,5$ e $1,5$ T sob frequência fixa de 10 Hz. A capacidade calorífica também foi medida no PPMS com um método de pulso de calor adiabático.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Sistema NdSrCoFeO₆

4.1.1 Estrutura Cristalina

A estrutura cristalina e a pureza da fase da amostra NdSrCoFeO₆ foi investigada por difração de raios X (DRX). A Figura 22(a) apresenta os padrões de DRX da amostra NdSrCoFeO₆ calcinada à 800, 1000 e 1200°C. Como pode ser observado, os difratogramas apresentaram picos de difração correspondentes aos planos cristalográficos (101), (020), (200), (121), (220), (022), (202), (040), (301), (222), (103), (321), (123), (400), (242) e (004), os quais são característicos da estrutura ortorrômbica com grupo espacial Pnma (62) (ICSD #153437). No entanto, pequenos picos associados a fases secundárias são observados no padrão de DRX das amostras calcinadas à 800 e 1000°C. Os picos de difração em $2\theta = 42,74$ e $52,31^\circ$ são identificados como uma fase de Co₃O₄ (ICSD #69367), já os picos em $2\theta = 29,98^\circ$, $37,24^\circ$, $42,86^\circ$, $49,57^\circ$, $57,05^\circ$, $77,11^\circ$ e $79,43^\circ$ correspondem à fase Sr₈Co₄Fe₄O₂₃ (ICSD #246261). Nenhum pico de impureza foi observado para a amostra NdSrCoFeO₆ calcinada a 1200°C, dentro do limite de resolução do instrumento, sugerindo um material altamente puro e monofásico. Este resultado corrobora com os relatados anteriormente na literatura para as perovskitas duplas SmSrCo₂O_{5+δ} [118] e GdSrCo₂O_{5+δ} [119].

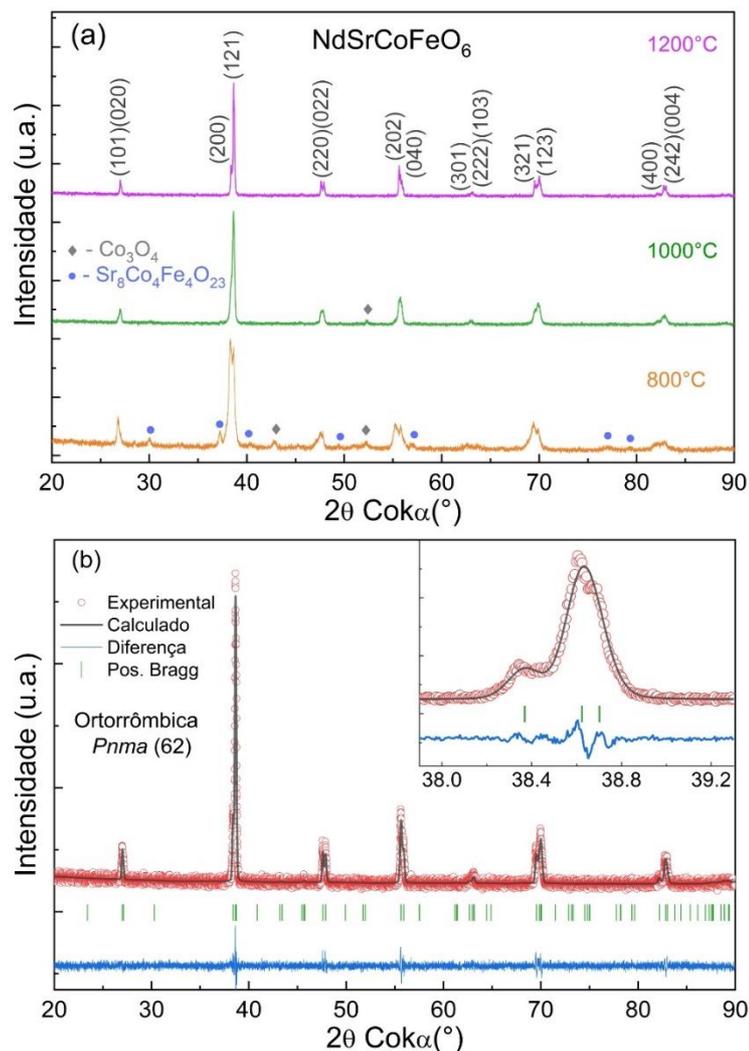


Figura 22: (a) Padrões de DRX para amostra NdSrCoFeO₆ calcinada nas temperaturas de 800, 1000 e 1200 °C. (b) Refinamento de Rietveld para a amostra calcinada a 1200 °C.

Um padrão típico de refinamento Rietveld é mostrado na Figura 22(b) para a amostra NdSrCoFeO₆, e os parâmetros obtidos estão resumidos na Tabela 5. Os fatores de confiabilidade $R_p = 5.56\%$, $R_{wp} = 7.05\%$, $R_{exp} = 6.19\%$ e $\chi^2 = 1.35$ indicam uma boa concordância entre o refinamento e o DRX experimental, confirmando a fase ortorrômbica presente neste material, de parâmetros de rede $a = 5.44672(3) \text{ \AA}$, $b = 7.63664(2) \text{ \AA}$, $c = 5.40311(6) \text{ \AA}$, e volume da célula unitária $V = 224.74(1) \text{ \AA}^3$.

Em geral, o fator de tolerância de Goldschmidt (t_G) [120] é utilizado para prever a estabilidade estrutural juntamente com a tendência de deformação da rede cristalina desses materiais. Em nosso caso, esse fator foi calculado da seguinte forma:

$$t_G = \frac{\left(\frac{r_{Nd} + r_{Sr}}{2}\right) + r_O}{\sqrt{2} \left(\frac{r_{Co} + r_{Fe}}{2} + r_O\right)} \quad (29)$$

onde r é o raio iônico de cada elemento [121]. Os valores calculados de t_G para NdSrCoFeO_6 foram 0,938 e 0,901, para os estados LS e HS de Co^{3+} e Fe^{3+} (número de coordenação VI); respectivamente, o que é esperado para uma estrutura ortorrômbica [122]. Neste tipo de estrutura cristalina ortorrômbica, tanto os cátions $\text{Nd}^{3+}/\text{Sr}^{2+}$ quanto os ânions O_1^{2-} ocupam os sítios 4c ($x, 1/4, z$), e os cátions $\text{Co}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ são distribuídos aleatoriamente no local 4b ($1/2, 0, 0$). A posição 8d (x, y, z) é geralmente ocupada por ânions O_2^{2-} [20]. Devido à distribuição aleatória dos íons Co e Fe (sítio B/B') na mesma posição atômica, a estrutura torna-se centrossimétrica, conforme relatado por Anderson *et al.* [46], pois as sub-redes Co/Fe estão predominantemente no mesmo estado de valência 3+.

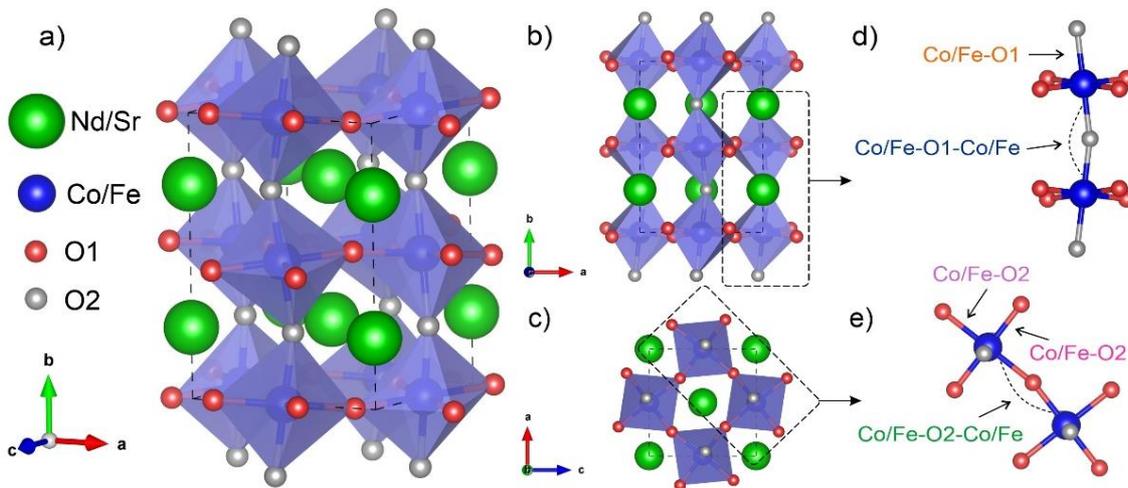


Figura 23: (a-e) Ilustração da estrutura ortorrômbica para a amostra NdSrCoFeO_6 . As grandes bolas verdes e as pequenas bolas vermelhas/cinzas representam átomos de Nd/Sr e O, respectivamente, enquanto os octaedros azuis denotam $[\text{Co/Fe}]\text{O}_6$.

A Figura 23(a-e) exibe a estrutura cristalina local detalhada gerada no software VESTA [123], e suas correspondentes variações de distância interatômica e distorções de ângulo de ligação, onde os íons Co/Fe são coordenados octaédricamente com seis átomos de oxigênio. Foi observado que o comprimento e ângulo de ligação não são particularmente idênticos, ou seja, $\text{Co/Fe-O1} \neq \text{Co/Fe-O2}$ e $\text{Co/Fe-O1-Co/Fe} \neq \text{Co/Fe-O2-Co/Fe} \neq 180^\circ$, conforme mostrado na Tabela 5. Isso indica a presença de uma estrutura cristalina distorcida

no sistema NdSrCoFeO₆. O comprimento médio de ligação $\langle \text{Co/Fe-O} \rangle = 1,938(6)$ Å e o ângulo médio de ligação $\langle \text{Co/Fe-O-Co/Fe} \rangle = 163(3)$ Å obtidos a partir do refinamento estão de acordo com os obtidos para outras perovskitas duplas com estrutura ortorrômbica [19,20,37,124,125].

Tabela 5: Resultados de refinamento Rietveld para a amostra NdSrCoFeO₆.

Amostra	NdSrCoFeO ₆
Grupo espacial	<i>Pnma</i>
Parâmetros de rede	$a = 5,44672(3)$ Å $b = 7,63664(2)$ Å $c = 5,40311(6)$ Å $V = 224,74(1)$ Å ³
Parâmetros de ajuste de refinamento	$R_p = 5,56$ % $R_{wp} = 7,05$ % $R_{exp} = 6,19$ % $\chi^2 = 1,35$
Comprimentos de ligação (Å)	$\text{Co/Fe-O1} = 1,926(7)$ $\text{Co/Fe-O2} = 1,89(4)$ $\text{Co/Fe-O2} = 1,99(5)$ $\langle \text{Co/Fe-O} \rangle = 1,938(6)$
Ângulos de ligação (Å)	$\text{Co/Fe-O1-Co/Fe} = 164(3)$ $\text{Co/Fe-O2-Co/Fe} = 162(3)$ $\langle \text{Co/Fe-O-Co/Fe} \rangle = 163(3)$

Aqui, o comprimento de ligação (Co/Fe-O) e o ângulo de ligação (Co/Fe-O-Co/Fe) são diferentes daqueles encontrados para perovskitas duplas ordenadas à temperatura ambiente [126]. No entanto, a distorção octaédrica calculada considerando o ângulo de ligação médio usando a fórmula $\Phi = [180 - \langle \text{Co/Fe-O-Co/Fe} \rangle]/2$ [20] é $\Phi = 8.4^\circ$, indicando que os octaedros estão ligeiramente distorcidos de sua posição de equilíbrio, que está de acordo com outras perovskitas duplas relatadas anteriormente [124,127].

Geralmente, a desordem e este tipo de estrutura cristalina distorcida, na maioria das perovskitas, influenciam no aparecimento de competições magnética e efeitos de frustração nestes materiais [17]. Desta forma, em nosso sistema NdSrCoFeO₆ desordenado, um cenário semelhante também pode ser esperado.

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A estrutura cristalina da amostra NdSrCoFeO₆ foi ainda confirmada por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). A Figura 24(a) mostra uma imagem de TEM de baixa ampliação da amostra, enquanto partículas secundárias densas com um tamanho médio de ~470 nm são observadas. Aplicamos ainda medições de TEM de alta resolução (HRTEM) à amostra (ver Figura 24(b)), onde foi demonstrado que essas partículas secundárias são compostas de partículas nanométricas primárias menores agregadas com um tamanho médio na faixa de 7-10 nm.

Além disso, os parâmetros de rede foram medidos a partir das imagens HRTEM e as posições dos anéis de difração concêntricos nos padrões de difração de elétrons de área selecionada (SAED), que podem ser visualizados nas Figuras 24(b,c). A imagem HRTEM mostra franjas planares com espaçamento d de ~0,28 e ~0,47 nm, correspondendo aos planos (200) e (001). Os padrões SAED retirados da área apresentada nas imagens TEM na Figura 24(a) mostram anéis claramente distintos atribuídos aos planos (002), (040), (232), (261) e (026). Essa investigação por SEAD confirmou a formação da amostra NdSrCoFeO₆ altamente policristalina, apresentando uma estrutura cristalina ortorrômbica com grupo espacial $Pnma$ (ICSD #153437), em boa concordância com os resultados anteriores de refinamento Rietveld.

Usando esses parâmetros, projetamos um modelo de estrutura cristalina para a amostra NdSrCoFeO₆ no software VESTA [123], que é mostrada na inserção superior direito da imagem HRTEM ampliada da Figura 24(d). Pode-se observar que um provável arranjo atômico dos átomos de Nd/Sr, Co/Fe e O em NdSrCoFeO₆ é baseado em dados de XRD e HRTEM. O arranjo ordenado em NdSrCoFeO₆ (AA'BB'O_{6+δ}) aponta para o cátion A' (Sr) de baixa valência substituindo o cátion do sítio A (Nd), o que resulta em uma estrutura em camadas, enquanto os cátions B (Co) e B' (Fe) mostram uma alternância de arranjo ao longo da direção c . Além disso, as colunas atômicas de oxigênio duplo são principalmente orientadas ao longo das direções y e z em zigue-zague. Esta característica de orientação em zigue-zague sugere que a acomodação de íons Sr²⁺ na estrutura octaédrica resulta em uma inclinação octaédrica mais forte. Enquanto isso, a distribuição aleatória dos íons Co³⁺/Co⁴⁺ é ligeiramente menor do que os íons Fe³⁺/Fe⁴⁺ (sítio B/B') na mesma posição atômica. Isso induz a formação de estruturas de defeitos ordenados de longo alcance devido às vacâncias de oxigênio localizadas ($\delta < 1$) nas

camadas AO_6 , nas quais a eletroneutralidade da estrutura NdSrCoFeO_6 é alcançada pela maior mobilidade dos íons de oxigênio [128,129].

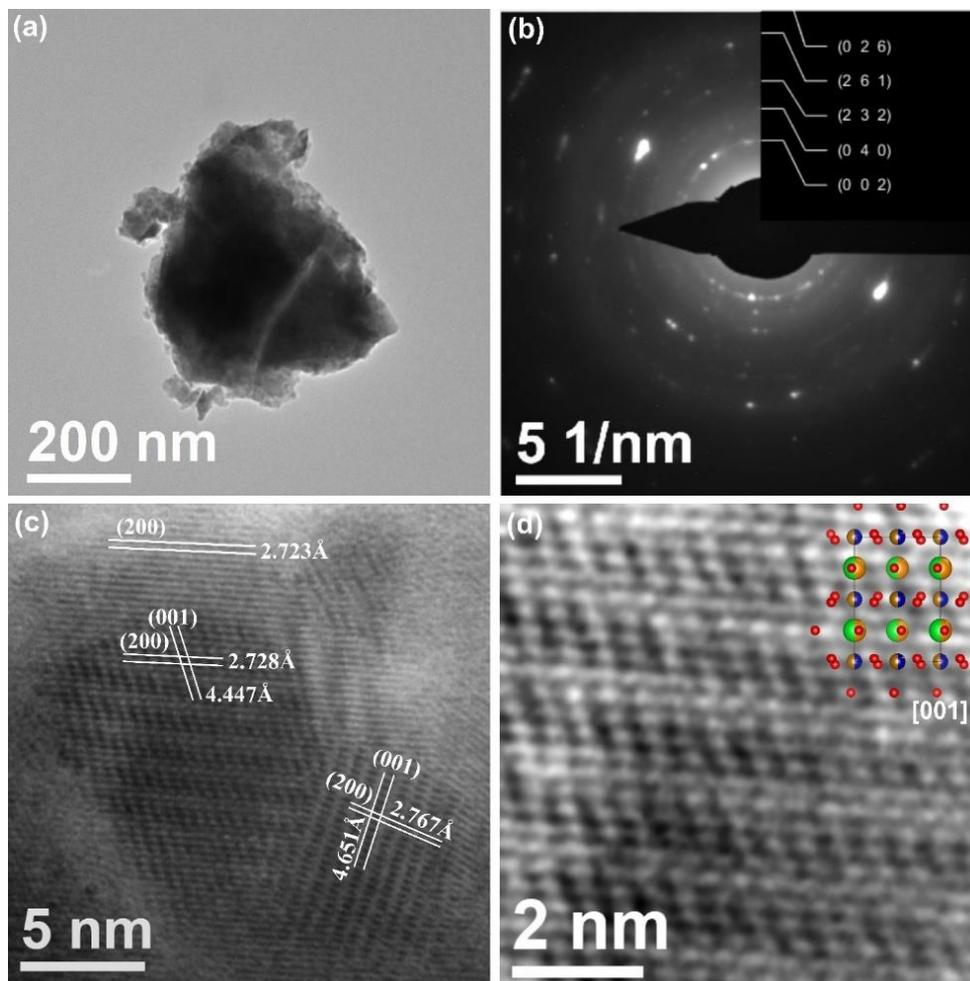


Figura 24: (a) Imagem TEM típica junto com o (b) padrão SAED correspondente. (c) imagem HRTEM mostrando franjas de rede da amostra de NdSrCoFeO_6 e (d) micrografias HRTEM ampliadas ao longo da direção [001]. A inserção mostra uma estrutura cristalina esquemática de NdSrCoFeO_6 . Pontos verdes/dourados, azuis/amarelos e vermelhos representam átomos de Nd/Sr, Co/Fe e O, respectivamente.

4.1.3 Análise Mössbauer e de XPS

Inicialmente, para investigar a presença de mistura de valência dos íons de Fe na amostra NdSrCoFeO_6 , realizou-se medidas de espectroscopia de ^{57}Fe -Mössbauer em temperatura ambiente, que é mostrado na Figura 25(a). Como observado, o espectro

apresenta uma característica de comportamento paramagnético, o qual foi deconvoluído em dois dubletos com diferentes Desvios Isoméricos (IS) e Desdobramentos Quadrupolares (QS). O primeiro dubleto observado resulta em IS de 0,05 mm/s e QS de 0,17 mm/s, indicando a presença de Fe^{4+} (90,8 %). Por sua vez, o segundo dubleto resulta em IS de 0,33 mm/s e QS de 0,13 mm/s, indicando a presença de Fe^{3+} (9,2 %) [130]. Resultados semelhantes correspondentes à presença de Fe^{4+} e Fe^{3+} foram observados para outras perovskitas duplas, como $\text{Pr}_2\text{FeCrO}_6$ [124], SrLaFeSnO_6 [131], $\text{Sr}_2\text{FeCoO}_6$ [132], e $\text{Dy}_2\text{FeCoO}_6$ [27]. Além disso, o espectro ^{57}Fe -Mössbauer confirma que a amostra NdSrFeCoO_6 possui uma estrutura não cúbica, exibindo apenas uma posição cristalográfica para os íons Co/Fe, corroborando com os resultados de refinamento Rietveld.

Em seguida, a técnica de XPS foi empregada para determinar os estados de oxidação dos elementos Nd, Sr, Fe, Co e O na perovskita dupla NdSrFeCoO_6 . O espectro XPS do nível Nd $3p_{5/2}$ mostrado na Figura 25(b) pode ser dividido em dois componentes. A contribuição mais intensa localizada em 981,7 eV pode ser atribuída a Nd^{3+} (2,3 %), enquanto a segunda contribuição localizada em 977,9 eV pode ser atribuída a um satélite *shake-down* do segundo estado final de Nd $3d^9 4f^4$ [133,134].

A Figura 25(c-d) mostra os espectros dos níveis Fe $2p$ e Co $2p$, respectivamente. Através de uma deconvolução cautelosa, distinguimos dois pares de picos de fotoemissão ($2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$) devido ao acoplamento spin-órbita. Os picos que aparecem em 709,7 e 723,2 eV correspondem a Fe^{3+} (1,7 %), enquanto o componente em 711,7 e 725,4 eV são atribuídos a Fe^{4+} (2,1 %) [135]. Além disso, um pico de satélite em 715,1 eV indica a existência de Fe^{3+} [136], confirmando um estado misto $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ (0,83) na amostra NdSrFeCoO_6 , em boa concordância com os resultados da espectroscopia Mössbauer. Os picos em 779,9 e 795,1 eV foram atribuídos a Co^{2+} (2,6 %), enquanto os picos que ocorrem em 781,7 e 796,7 eV podem ser atribuídos a Co^{3+} (2,3 %) [135]. A presença de satélite em 786,2 eV é devido à natureza paramagnética dos íons Co^{2+} [137,138]. Este resultado também confirma a presença de estado misto de $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ (1,15) na amostra de NdSrFeCoO_6 .

O espectro XPS de nível $3d$ do Sr mostrado na Figura 25(e) representa um sinal de duplete com energias de ligação de 133,1 eV (Sr $3d_{3/2}$) e 131,4 eV (Sr $3d_{5/2}$), os quais são atribuídos a íons Sr^{2+} no sítio A da rede NdSrFeCoO_6 (8,0 %) [138,139]. Enquanto isso, o pico

em 134,7 eV é atribuído ao Sr subcoordenado na camada de terminação do tipo Nd/Sr-O (camada Sr: 1,2 %) na superfície da amostra [140–142].

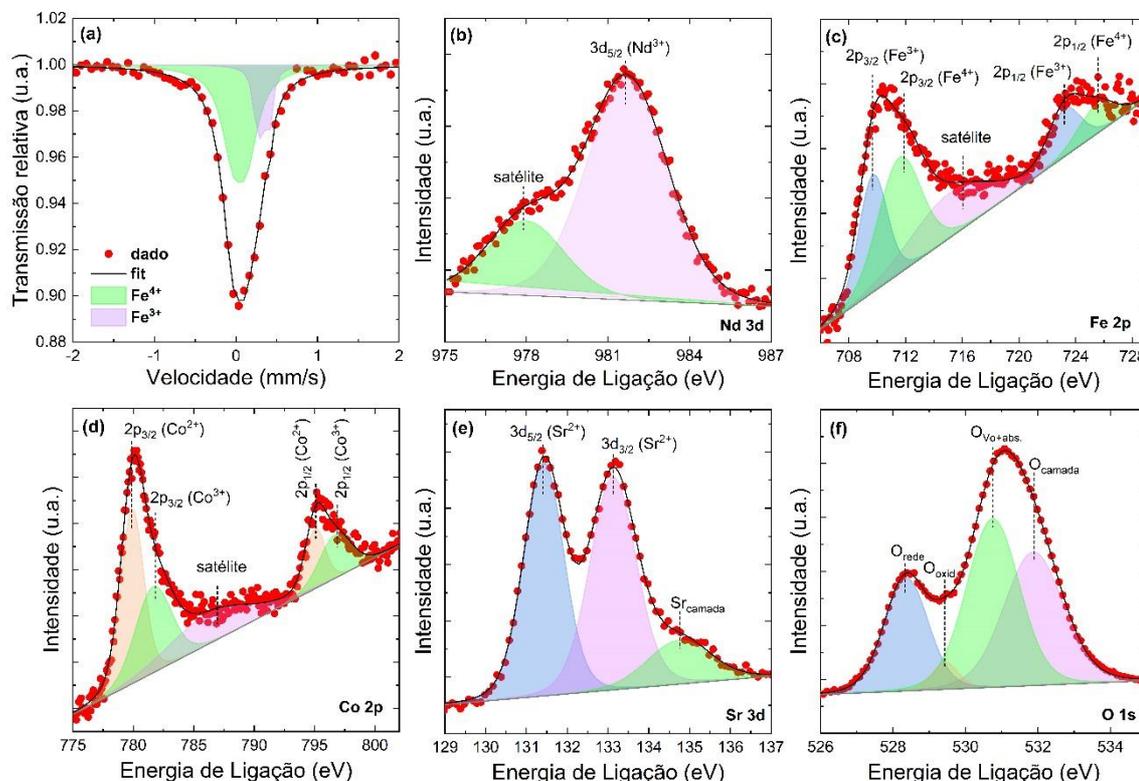


Figura 25: (a) Espectro ^{57}Fe -Mössbauer à temperatura ambiente e espectros XPS dos níveis de Nd 3d (b), Fe 2p (c), Co 2p (d), Sr 3d (e) e O 1s (f) para a perovskita dupla NdSrCoFeO_6 .

Por último, a Figura 25(f) mostra o espectro do nível O 1s, onde um pico assimétrico é deconvoluído em quatro componentes. O pico de energia de ligação mais baixo em 528,3 eV pode ser atribuído a íons de oxigênio ligados a Nd/Sr no sítio AA' e Fe/Co no sítio BB' da rede NdSrFeCoO_6 (O_{latt} : 18,3 %) [143,144], e um pico de energia de ligação mais alto em 531,6 eV está associado a uma camada de terminação do tipo Nd/Sr-O (O_{camada} : 29,2 %) [145,146]. O pico que aparece em 530,7 eV corresponde a defeitos de vacâncias de oxigênio na superfície e espécies de oxigênio adsorvidas, ou seja, O^- , O^{2-} e OH^- , ($O_{\text{V-ads}}$: 32,9 %) [139,147], o que é consistente com os resultados de HRTEM e Mössbauer. O pico que ocorreu em 529,5 eV pode ser atribuído às principais espécies de oxigênio oxidativo da rede ($\text{O}_2^{2-}/\text{O}^-$: 2,7 %) [143,146], que se acredita ser principalmente estruturas de defeitos ordenados de longo alcance, como

vacâncias de oxigênio localizadas nas camadas BO_6 , que são induzidas por íons $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ de distribuição ligeiramente mais altos do que íons $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ nos sítios B/B'.

4.1.4 Propriedades Magnéticas

A desordem de íons da perovskita dupla NdSrCoFeO_6 pode levar à coexistência de múltiplas interações magnéticas, resultando em propriedades magnéticas fascinantes. Primeiramente, para investigar a temperatura de transição de ordem magnética e revelar as interações magnéticas intrínsecas na amostra NdSrCoFeO_6 , a dependência da magnetização com a temperatura (M - T) foi medida na faixa de temperatura de 2-300 K sob vários campos magnéticos aplicados (H_{dc}).

A Figura 26(a) mostra a curva M - T medida em $H_{dc} = 10$ Oe sob condições de resfriamento com campo zero (ZFC) e resfriamento com campo (FC). O resultado indica um comportamento típico ferromagnético (FM) em baixas temperaturas com uma transição acentuada para um estado paramagnético (PM) em temperaturas maiores que T_C/T_N . Comportamento semelhante na curva M - T também foi observado em outras perovskitas duplas [33,36,66,148]. A resposta não linear observada abaixo de 20 K é entendida como uma combinação da ordem antiferromagnética (AFM) inclinada da sub-rede $\text{Co}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ com o comportamento paramagnético dos íons Nd^{3+} , como observado em vários compostos contendo interações Nd-Fe [18,32,149]. Além disso, o compartilhamento de íons Sr^{2+} não magnéticos no sítio Nd^{3+} pode levar a uma interação fraca de curto alcance do tipo $\text{Nd}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Nd}^{3+}$ ($4f-4f$), o que pode induzir interações de troca AFM adicionais em baixas temperaturas [41].

As temperaturas de transição foram estimadas a partir da primeira derivada da curva M_{FC} (dM_{FC}/dT), mostrada na inserção do lado direito da Figura 26(a). A curva dM_{FC}/dT vs. T sugere que existem duas temperaturas de ordenação, $T_{C1} = 68$ K e $T_{C2} = 149$ K (destacada na Figura 26(a)). A primeira transição a 68 K (geralmente chamada de temperatura de bloqueio), determinada pelo máximo em $dM_{FC}/dT(T)$, está associada à dinâmica de domínio originada de regiões mistas FM e AFM existentes em NdSrCoFeO_6 devido à presença de desordem antissítio [17,150]. Além disso, a presença de distorção octaédrica através do ângulo de ligação Co/Fe-O-Co/Fe divergindo de 180° (observado na Tabela 5), também foi relatado como

responsável por induzir interações de supertroca imperfeitas, que são interações de troca antissimétricas do tipo Dzyaloshinskii-Moriya (DM), as quais resultam em estados AFM inclinados abaixo da temperatura de transição magnética [20].

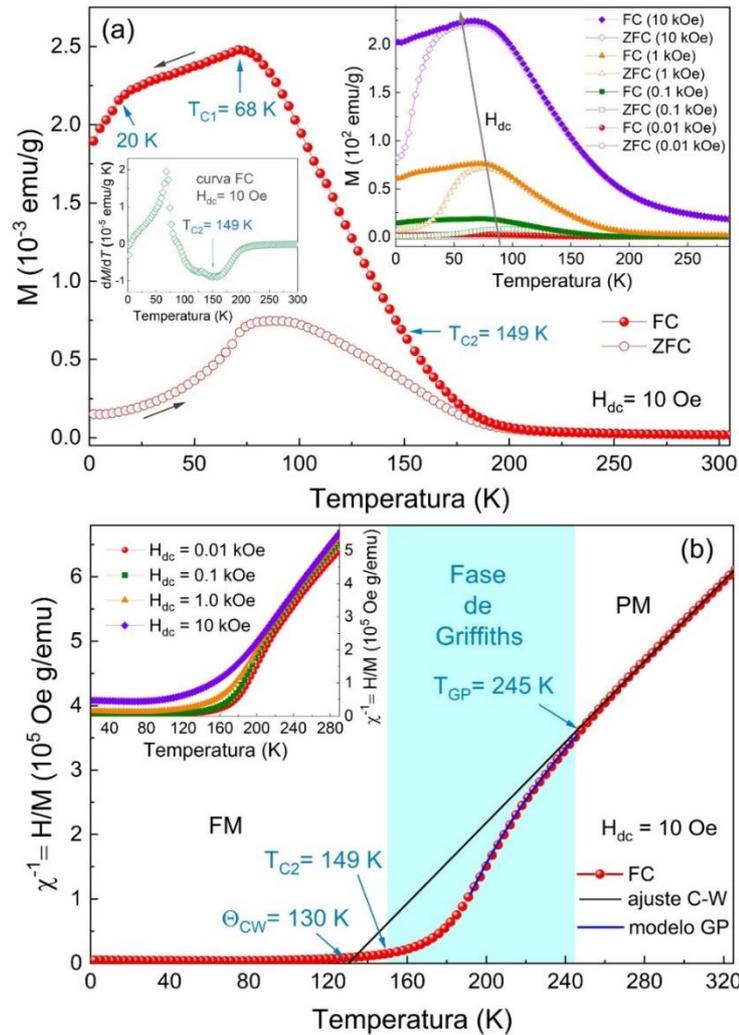


Figura 26: (a) Dependência da magnetização com a temperatura ($M-T$) para a amostra NdSrCoFeO_6 medida em $H_{dc} = 10$ Oe sob condições de resfriamento de campo zero (ZFC) e resfriamento de campo (FC). A inserção direita mostra a curva $dM/dT(T)$ associada a T_{C2} . A inserção esquerda mostra as curvas $M-T$ (ZFC/FC) para diferentes H_{dc} , onde a seta indica a direção de aumento do campo. (b) Suscetibilidade inversa ($\chi^{-1} = H/M$) em função da temperatura medida em $H_{dc} = 10$ Oe. A linha preta mostra o ajuste linear à lei C-W. O destaque azul mostra a existência da Fase de Griffiths com $T_{GP} = 245$ K. A linha azul é o melhor ajuste do modelo GP aos dados $\chi^{-1}(T)$ com parâmetros $T_C^R = 149$ K e $\lambda = 0,74$. A inserção mostra curvas $\chi^{-1}(T)$ para diferentes H_{dc} .

Adicionalmente, podemos ver um ordenamento FM espontâneo espalhado desde cerca de 68 K até a segunda temperatura de transição magnética $T_{C2} = 149$ K, que foi determinada como a temperatura mínima na curva $dM_{FC}/dT(T)$. Acima desta temperatura, o sistema muda para o estado PM, onde os momentos magnéticos tornam-se desordenados.

Ainda na Figura 26(a), uma forte irreversibilidade magnética abaixo de 149 K é claramente visível na curva FC/ZFC. Além disso, com o aumento do campo aplicado ($H_{dc} = 0,01$ kOe até 10 kOe) observa-se um aumento acentuado da magnetização em baixa temperatura, por outro lado, as curvas FC/ZFC tendem a fundir-se e o braço FC mostra sinais de saturação com alargamento do pico (ver inserção na Figura 3(a)). Isso confirma a presença de uma fase FM majoritária, pois, para um antiferromagneto ideal o aumento do campo aplicado teria pouco efeito sobre a magnetização, uma vez que é necessário um campo magnético muito intenso para conseguir alinhar todos os momentos magnéticos da amostra [18]. Complementarmente, observa-se que a temperatura de irreversibilidade (T_{irr}) é deslocada para o regime de baixa temperatura com o aumento de H_{dc} . Esse comportamento também é observado para outras perovskitas duplas como $La_{0.75}K_{0.25}AMnTiO_6$ ($A = Sr$ e Ba) [66], $La_{2-x}Sr_xZnInrO_6$ [151], Lu_2NiMnO_6 [152] e La_2FeMnO_6 [153].

De acordo com Sahoo *et al.* [17], este deslocamento pode ser atribuído a um comportamento Spin-Glass (SG) ou Superparamagnetismo (SPM). Além disso, as competição entre as interações FM e AFM resultam em frustração magnética local em baixas temperaturas devido à desordem antissítio, o que pode levar a um comportamento SG [154]. Normalmente, para a maioria dos sistemas SG canônicos, o início do ponto de irreversibilidade é muito próximo da temperatura de congelamento [17,155,156], entretanto, em nosso sistema, o início do ponto de irreversibilidade está razoavelmente acima desta temperatura, em $T_{irr} \sim 200$ K (para $H_{dc} = 10$ Oe), assemelhando-se a um estado Cluster-Glass (CG). Este tipo de comportamento já foi relatado em vários sistemas de perovskitas duplas como $La_{2-x}Sr_xCoMnO_6$ [157], $La_{1.5}Ca_{0.5}CoMnO_6$ [155], Pr_2CoFeO_6 [19], $SrLaFeCoO_6$ [150], e $La_{1.8}Pr_{0.2}CoFeO_6$ [26]. Assim, o estado magnético congelado do tipo SG provavelmente existe em nossa amostra $NdSrCoFeO_6$ em um regime de baixa temperatura.

Para investigar esse possível comportamento SG, bem como a dinâmica do SG em nossa amostra $NdSrCoFeO_6$, foram realizadas medidas de susceptibilidade magnética ac , partes real (χ_{ac}') e imaginária (χ_{ac}'') na faixa de temperatura de 5 a 220 K, com um campo ac de $H_{ac} = 0,4$ Oe

e diferentes frequências de 10 a 1000 Hz, conforme mostrado na Figura 27(a,b). Ambas as partes $\chi_{ac}'(T)$ e $\chi_{ac}''(T)$ mostram um ombro largo de baixa intensidade em torno de 150 K (no início do ordenamento magnético), no entanto, não possui dependência com a frequência, descaracterizando a assinatura do comportamento SG em torno dessa temperatura. Portanto, pode-se inferir que a transição em torno de 150 K é do tipo FM [158].

Ao diminuir ainda mais a temperatura, um pico máximo é observado em ambas as partes (χ_{ac}' e χ_{ac}'') entre 70 e 85 K. Claramente, a dependência de frequência em $\chi_{ac}'(T)$ é deslocada para uma temperatura mais alta e a magnitude diminui, enquanto, em $\chi_{ac}''(T)$, a magnitude aumenta. Este comportamento é bastante semelhante ao observado para outros materiais FM, o que pode estar associado a um comportamento SG ou SPM [159–161].

Para esclarecer ainda mais essa característica, o deslocamento relativo (k) em torno da temperatura de congelamento pode ser usado para descrever a ordem magnética do sistema, que pode ser escrita como $k = \frac{\Delta T_f}{T_f[\Delta \log(\omega)]}$ [155], onde ΔT_f é a mudança máxima na temperatura de congelamento. Aqui, ΔT_f foi estimado em 1,9 K. Tipicamente, o valor de k fica entre 0,005 e 0,08 para um sistema SG e é maior que 0,2 para materiais SPM não interativos [155,159]. O valor obtido de $k = 0,01$ confirma que nosso sistema é provavelmente do tipo SG com uma temperatura de congelamento $T_f \sim 84$ K.

Além disso, em sistemas SG, o tempo de relaxação (τ) em torno da temperatura de transição pode ser descrito pela lei de potência:

$$\tau = \tau_0 \left[\frac{T_f}{T_{SG}} - 1 \right]^{-zv}, T_f > T_{SG}, \quad (30)$$

onde T_{SG} é a temperatura de congelamento à medida que a frequência tende a zero, τ_0 é o tempo de inversão característico de um único spin-flip, $\tau = 1/2\pi f$ é o tempo de relaxamento, zv é o expoente crítico dinâmico e T_f é a temperatura do pico máximo na curva de $\chi_{ac}'(T)$ dependente da frequência [162].

O gráfico τ vs. T_f juntamente com o ajuste à lei de potência é mostrado na Figura 27(c). Normalmente, em um sistema SG convencional, o valor típico para zv está da ordem de 10^{-13} e τ_0 na faixa de 10^{-10} – 10^{-13} s [159,162]. Em nosso caso, os parâmetros que melhor ajustaram a curva foram estimados como $T_{SG} = 82,7$ K, $zv = 1,89$ e $\tau_0 = 0,46 \times 10^{-4}$ s. Um maior valor obtido

de τ_0 e menor valor de $z\nu$ quando comparado ao esperado implica em um giro de *spin* cooperativo mais lento, atribuído à presença de clusters FM orientados aleatoriamente na amostra [159,163].

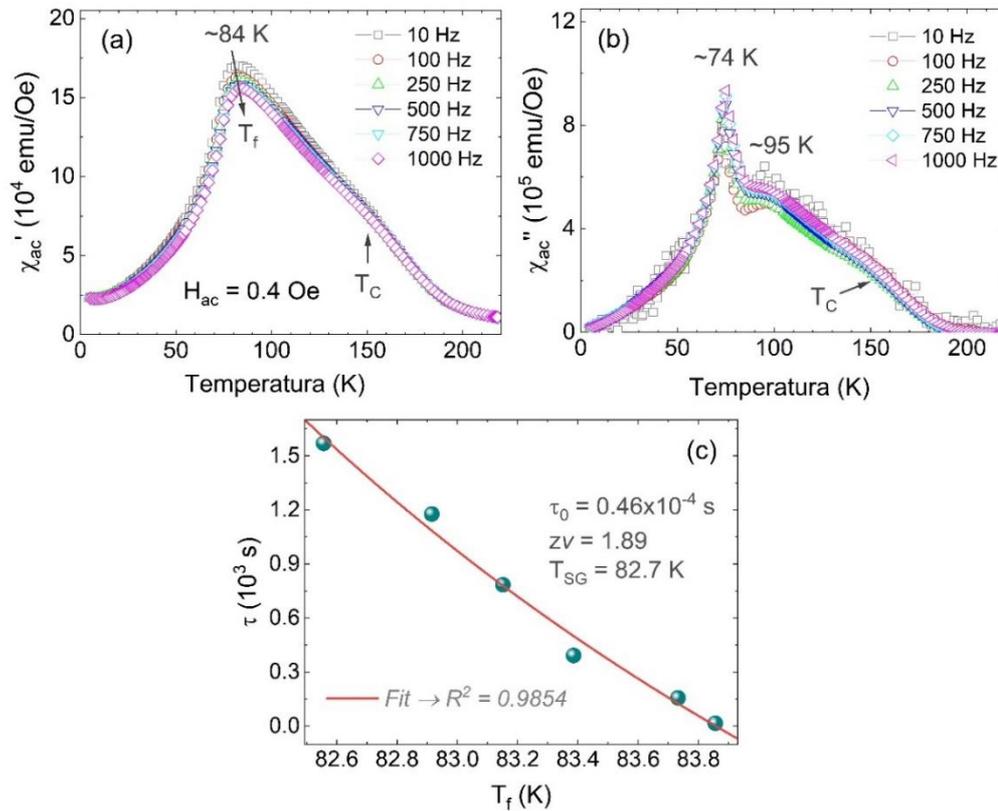


Figura 27: Dependência da temperatura com a parte real χ'_{ac} (a) e imaginária χ''_{ac} (b) da suscetibilidade magnética *ac* medida em diferentes frequências para a amostra NdSrCoFeO₆. (c) Melhor ajuste à lei de potência do gráfico τ vs. T_f .

Por último, nenhuma dispersão de frequência aparente em qualquer outra faixa de temperatura é mostrada na Figura 27(a,b). Em vez disso, notamos apenas características fracas na saída do componente de fase da suscetibilidade *ac* em torno de 95 K (veja a Figura 27(b)), indicando a ausência de qualquer comportamento SG reentrante [159,161,164].

A Figura 28 mostra a curva de calor específico (C_p) em função da temperatura (T) com um campo aplicado de 9 T coletada para investigar ainda mais a temperatura de transição magnética de NdSrCoFeO₆. Como observado, a curva $C_p(T)$ mostra um pico em aproximadamente 142 K, que é muito próximo à temperatura de transição magnética $T_{C2} = 149$ K. De forma análoga, a curva C_p/T vs. T também mostra essa anomalia em torno dessa

temperatura. Na inserção do gráfico, é possível visualizar através do zoom a faixa de transição magnética confirmada por ambas as curvas, entre ~ 136 a ~ 144 K, o que corrobora muito bem a transição magnética da ordem FM para PM mencionada anteriormente.

Além disso, um pico em baixa temperatura de ~ 15 K na curva $C_p/T(T)$ também é observado. Esse comportamento é semelhante ao observado para outros compostos de perovskita dupla [42,156,165]. Isso pode ser atribuído a uma ordem AFM inclinada dos íons Co/Fe competindo com a natureza FM da amostra. Além disso, a contribuição paramagnética dos íons de Nd^{3+} pode enfraquecer a contribuição FM nessa faixa de temperatura.

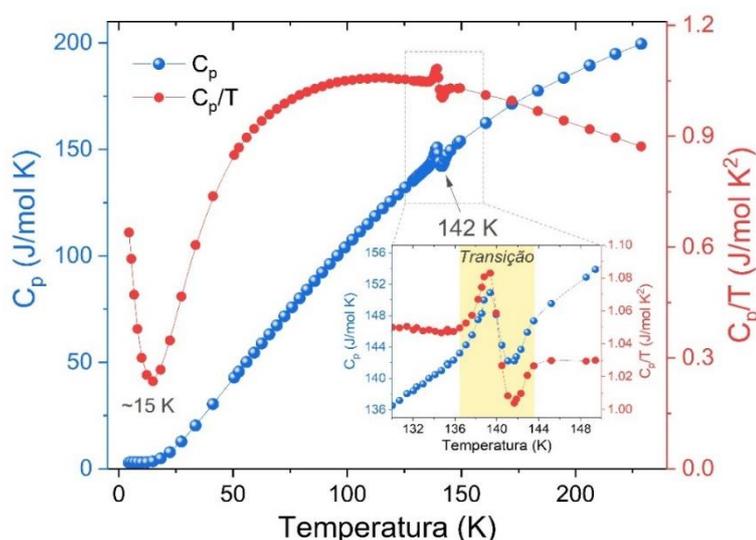


Figura 28: Curvas $C_p(T)$ e $C_p/T(T)$ medida a campo aplicado de 9 T. O zoom mostra a faixa de transição magnética entre ~ 136 a ~ 144 K para ambas as curvas.

Posteriormente, analisou-se a suscetibilidade inversa χ^{-1} (H/M) em função da temperatura, conforme mostrado na Figura 26(b). Verificou-se que a suscetibilidade obedece a lei de Curie-Weiss (C-W) no regime paramagnético, descrita pela expressão $\chi = C/(T-\theta_{CW})$. Através do ajuste, foi obtida uma temperatura de Curie-Weiss $\theta_{CW} = 130$ K e uma constante de Curie $C = 3,2 \times 10^{-4}$ emu K/g Oe. O valor positivo do θ_{CW} confirma uma ordem FM em baixas temperaturas na amostra NdSrCoFeO_6 . Além disso, observa-se que o valor de θ_{CW} é menor que o valor de T_C correspondente, o que indica a presença de uma ordem magnética de curto alcance. No entanto, abaixo de ~ 245 K, conhecido como a temperatura da fase de Griffiths (T_{GP}), a curva $\chi^{-1}(T)$ começa a se desviar do comportamento linear e mostra uma curvatura descendente na região $T_C < T < T_{GP}$.

De acordo com Das *et al.* [18], esta diminuição mais rápida de $\chi^{-1}(T)$ no estado PM é atribuída à formação de aglomerados FM de curto alcance. Este comportamento pode estar associado à existência da GP, que é muito relatado em estruturas perovskitas FM com estados magnéticos não homogêneos [18,66,166,167].

De outro modo, Pal *et al.* [19] comentam que a presença da GP pode ocorrer a partir de desordem associado à distribuição aleatória de íons Co e Fe no mesmo sítio 4b (0,5;0;0) da perovskita dupla. Além disso, as competições entre as interações AFM e FM criam interações de troca aleatórias, que também podem originar uma GP. Entretanto, Silva *et al.* [36] sugeriram que esse comportamento é provavelmente causado pela diluição magnética inerente aos íons Co^{3+} no estado de baixo spin (LS) não magnéticos, o que dificulta a formação de uma ordem de longo alcance. Portanto, acredita-se que as distorções octaédricas naturais na amostra NdSrCoFeO_6 causam mudanças nas interações de troca de longo alcance entre $\text{Co}^{3+}\text{-O-Co}^{3+}$ e $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$, bem como a formação de aglomerados FM de curto alcance, sendo este um papel fundamental para a observação da GP.

Para confirmar essa observação, medidas de magnetização (M - T) foram realizadas sob diferentes campos aplicados ($H_{dc} = 0.01$ até 10 kOe) e plotados como curvas $\chi^{-1}(T)$, conforme mostrado na inserção da Fig. 26(b). Observa-se que a queda anormal nas curvas $\chi^{-1}(T)$ abaixo de T_{GP} pode ser suprimida gradativamente aumentando o campo aplicado (desaparecido na curva de 10 kOe). Esta supressão pode ser interpretada pelo aumento do fundo PM e/ou à componente FM saturada, o que pode ocultar o sinal de um FM fraco (WFM) [66]. Normalmente, as características da GP são descritas por uma lei de potência [18,36] como mostrado na Equação (13), onde λ é um expoente crítico tal que $0 < \lambda < 1$ para $T_C^R < T < T_{GP}$ e $\lambda = 0$ para $T > T_{GP}$. A linha azul na Fig. 26(b) é resultado do melhor ajuste em $150 \text{ K} < \chi^{-1}(T) < 245 \text{ K}$ utilizando o modelo GP. Para a amostra NdSrCoFeO_6 , o Θ_{CW} obtido pelo ajuste C-W na região PM fica abaixo do ordenamento FM ($\Theta_{CW} < T_C$). Assim, seguindo a mesma abordagem utilizada por Pal *et al.* [168] tomando $T_C^R = T_C$, obtém-se um valor resultante de $\lambda = 0,74$, confirmando a presença da GP. Este valor está dentro do intervalo encontrado para outros compostos semelhante de DP [19,36–38,168,169]. Portanto, o ponto de congelamento dinâmico de spin em $\sim 83 \text{ K}$ juntamente com uma GP em $\sim 245 \text{ K}$ foi claramente estabelecido neste estudo.

O valor estimado do momento magnético efetivo experimental ($\mu_{eff})_{exp}$ foi $5,06 \mu_B$ para um campo $H_{dc} = 10 \text{ Oe}$, obtido a partir da constante de Curie pela relação $\mu_{eff} =$

$2.828\sqrt{C}$ [163]. Aumentando H_{dc} , a inclinação do ajuste C-W diminui, indicando um cenário onde a constante de Curie e a temperatura de Curie-Weiss são dependentes do campo. Assim, em 10 kOe, o momento magnético efetivo para NdSrCoFeO_6 é $\mu_{eff} = 5,44 \mu_B$, o que é muito próximo do valor $5,53 \mu_B$ encontrado por Oliveira *et al.* [32] para a amostra $\text{Nd}_2\text{CoFeO}_6$.

Recentemente, uma análise de XPS realizada por Sahoo *et al.* [17] demonstrou que para a amostra monocristalina LaSrCoFeO_6 , os íons Co e Fe assumem valências 3+ e 4+ considerando o momento magnético apenas de spin. Além disso, relatórios anteriores mostraram que compostos contendo Fe e Co podem possuir estados de valência complexos, e que as interações de supertroca Fe-O-Co podem favorecer a transferência eletrônica de Fe^{3+} (estado HS) para Co^{4+} (estado LS) [33–35]. Curiosamente, considerando apenas as combinações com 50% de Fe e Co com valência 4+, o momento magnético pode ser calculado por interações Co^{4+} (LS, $S = 1/2$); Fe^{4+} (HS, $S = 2$) com Co^{4+} (LS, $S = 1/2$); Fe^{4+} (HS, $S = 2$) em sítios diferentes, obtendo $\mu = 5,19 \mu_B$ para a amostra $\text{Sr}_2\text{FeCoO}_6$ [33]. No entanto, esta consideração não suporta o balanceamento de carga na estrutura NdSrCoFeO_6 devido à presença de Sr^{2+} compartilhando o mesmo sítio Nd^{3+} .

Com base na investigação de Mössbauer e XPS mostrada na seção 4.1.3, bem como nas informações anteriores, interpreta-se o comportamento FM na amostra NdSrFeCoO_6 por flutuações de valência de acordo com o equilíbrio $\text{Fe}^{3+} + \text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{4+} + \text{Co}^{3+}$. Adicionalmente, mostrou-se recentemente que, para as amostras $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5.5+\delta}$ e $\text{NdBaCoFeO}_{5+\delta}$, haja maior probabilidade de que Co/Fe no sítio B/B' mostre valências 3+/4+ quando o sítio A/A' contém dois íons com valências 3+/2+ (La/Nd, Ba) [170]. Notavelmente, as flutuações de degenerescência do estado de spin do Co^{3+} são possíveis porque a divisão do campo cristalino entre t_{2g} e e_g tem energia muito próxima a do acoplamento de troca de Hund. Assim, possíveis perturbações térmicas podem induzir à transferência eletrônica para orbitais e_g , aumentando os estados excitados do Co^{3+} [171,172]. Esta suposição é válida uma vez que, para esses tipos de materiais, a transição para um estado PM envolve um cruzamento de estado de spin de íons Co^{3+} acionado termicamente, o que implica em uma transição do estado fundamental diamagnético com configuração LS ($t_{2g}^6 e_g^0$, $S = 0$) para um estado intermediário IS ($t_{2g}^5 e_g^1$, $S = 1$) [13]. Assim, consideramos os estados HS e LS para os íons $\text{Nd}^{3+}/\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ e Fe^{4+} , respectivamente, enquanto Co^{3+} nos possíveis estados HS, IS e LS. Desta forma, o momento magnético total pode ser calculado como:

$$\mu_{total}^2 \approx [0.5(\mu_{Nd^{3+}})^2 + 0.6(\mu_{Co^{2+}})^2 + 0.52(\mu_{Co^{3+}})^2 + 0.4(\mu_{Fe^{3+}})^2 + 0.48(\mu_{Fe^{4+}})^2] \mu_B \quad (31)$$

Onde os valores individuais de $\mu_{Nd} = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B$ (acoplamento spin-orbita) e $\mu_{Co/Fe} = g \sqrt{S(S+1)} \mu_B$ (interação apenas de spin) são listados na Tabela 6.

O valor experimental de $\mu_{eff} = 5,44 \mu_B$ (at 10 kOe) obtido pelo ajuste C-W sugere a possível coexistência dos íons Co^{3+} nos estados HS e IS com $\mu_{total} = 6,77 \mu_B$ e $\mu_{total} = 6,12 \mu_B$, respectivamente. Este resultado sugere uma interação de troca induzida entre $Co^{2+} (t_{2g}^5 e_g^2)$ [HS, $S = 3/2$] e $Fe^{3+} (t_{2g}^3 e_g^2)$ [HS, $S = 5/2$], bem como $Co^{3+} (t_{2g}^4 e_g^2)$ [HS, $S = 2$]/ $Co^{3+} (t_{2g}^5 e_g^1)$ [IS, $S = 1$] e $Fe^{4+} (t_{2g}^4 e_g^0)$ [LS, $S = 1$] na amostra $NdSrCoFeO_6$. Enquanto isso, a ocupação cristalográfica desordenada e valências mistas entre íons Co e Fe induzem interações mistas FM e AFM que levam a um comportamento magnético não homogêneo na amostra $NdSrCoFeO_6$.

Tabela 6: Momento magnético efetivo calculado para diferentes combinações de íons Co^{2+}/Co^{3+} e Fe^{3+}/Fe^{4+} obtidos por análise de XPS.

$Nd^{3+} (\mu_B)$	$(0.4)Fe^{3+} (\mu_B)$	$(0.48)Fe^{4+} (\mu_B)$	$(0.52)Co^{3+} (\mu_B)$	$(0.6)Co^{2+} (\mu_B)$	$\mu_{theo} (\mu_B)$
$J = 9/2$ (HS) 3,62	$S = 5/2$ (HS) 5,92	$S = 1$ (LS) 2,82	$S = 2$ (HS) 4,90	$S = 3/2$ (HS) 3,87	6,77
			$S = 1$ (IS) 2,82		6,12
			$S = 0$ (LS) 0,00		5,77

O estado magnético da amostra $NdSrCoFeO_6$ também foi caracterizado através de medidas de magnetização isotérmica ($M-H$) coletadas em três temperaturas diferentes de 2 K (até 10 kOe), 80 K e 300 K (até 40 kOe), conforme mostrado na Figura 29. Aberturas de $M-H$ foram observadas em 2 e 80 K ($T < T_C$), o que indica uma natureza geral FM da amostra. No entanto, um comportamento PM foi confirmado a 300 K ($T > T_C$). Considerando que os spins de Co e Fe estão alinhados nas mesmas direções de $Fe^{3+}/Fe^{4+}/Co^{2+}$ em estado HS, enquanto Co^{3+} em estado IS/HS (como sugerido anteriormente), observou-se uma magnetização de $2,25 \mu_B$ a 10 kOe para $NdSrCoFeO_6$ em baixa temperatura (2 K). A diferença entre este valor de $2,25 \mu_B$ e o obtido pelo ajuste C-W de $5,44 \mu_B$ pode ser atribuída a uma possível inclinação dos spins devido ao baixo campo utilizado nesta medida. Além disso, o momento magnético é significativamente reduzido provavelmente pelo efeito de desordem de antissítio presente no

sistema, criando uma orientação antiparalela aos pares de íons $\text{Co}^{3+}\text{-Fe}^{4+}$ e $\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ acoplados ferromagneticamente na rede, o que implica em uma redução simultânea nos momentos magnéticos médios dessas sub-redes e são transferidos para o momento magnético total [17,173]. Além disso, os estados de valência mista de Co ($\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$) e Fe ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$) devido à dopagem com Sr^{2+} no sítio Nd^{3+} também podem causar uma diminuição na magnetização.

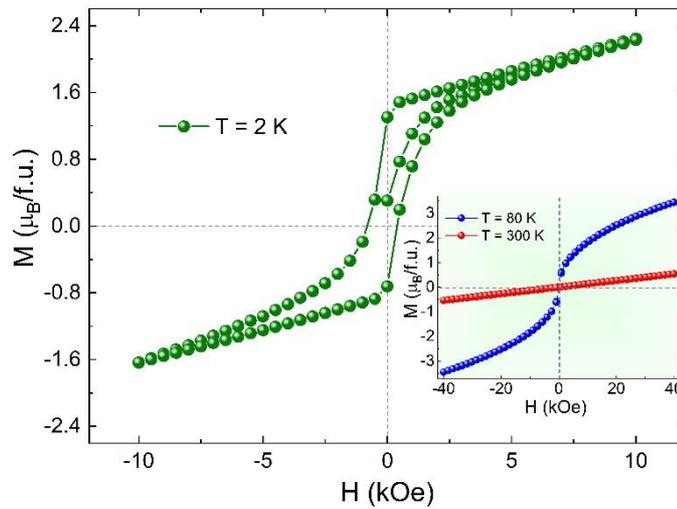


Figura 29: Curva de histerese magnética M - H para a amostra NdSrCoFeO_6 a uma temperatura de 2 K medida sob campo magnético até 10 kOe. A inserção mostra curvas M - H em 80 e 300 K até 40 kOe.

4.1.5 Resistividade Elétrica

A Figura 30(a) mostra a curva de resistividade $\rho(T)$ dependente da temperatura para a amostra NdSrCoFeO_6 medida sob campos de 0 e 100 Oe na faixa de temperatura de 150-300 K. Como observado, a amostra exibe um comportamento semelhante a um semicondutor, similarmente a outras DPs [26,32,125]. Geralmente, o comportamento de transporte elétrico dos semicondutores pode ser descrito por três modelos: *thermal activation* (TA), *small-polaron hopping* (SPH), e *variable range hopping* (VRH) [66], conforme descritos pelas respectivas expressões:

$$\rho_{\text{TA}} = \rho_0 \cdot \exp(E_A/k_B T) \quad (32)$$

$$\rho_{SPH}/T = A. \exp(E_A/k_B T) \quad (33)$$

$$\rho_{VRH} = \rho_0. \exp(T_0/T)^{1/4} \quad (34)$$

onde A é uma constante, e ρ_0 , E_A , k_B , e T_0 são a resistividade residual, energia de ativação, constante de Boltzmann e temperatura característica, respectivamente. Os resultados de ajuste linear para os modelos TA, SPH e VRH são mostrados nas Figuras 30(b,c,d), que produzem valores de $\rho_0 = 0,056 \Omega.m$ e $E_A = 0,174 \text{ eV}$, $\rho_0 = 0,009 \Omega.m$ e $E_A = 0,203 \text{ eV}$, e $\rho_0 = 0,129 \Omega.m$ e $T_0 = 0,89 \text{ K}$, respectivamente.

A energia de ativação para o modelo VRH pode ser calculada a partir da equação $E_A = \frac{k_B}{4} T_0^{1/4} T^{3/4}$ [125]. O valor calculado varia de 0,001 a 0,002 eV conforme a temperatura aumenta de 150 a 300 K. Normalmente, em sistemas desordenados, $\rho(T)$ segue diferentes mecanismos de condução com uma mudança na inclinação da curva em torno de uma temperatura de localização de carga [174].

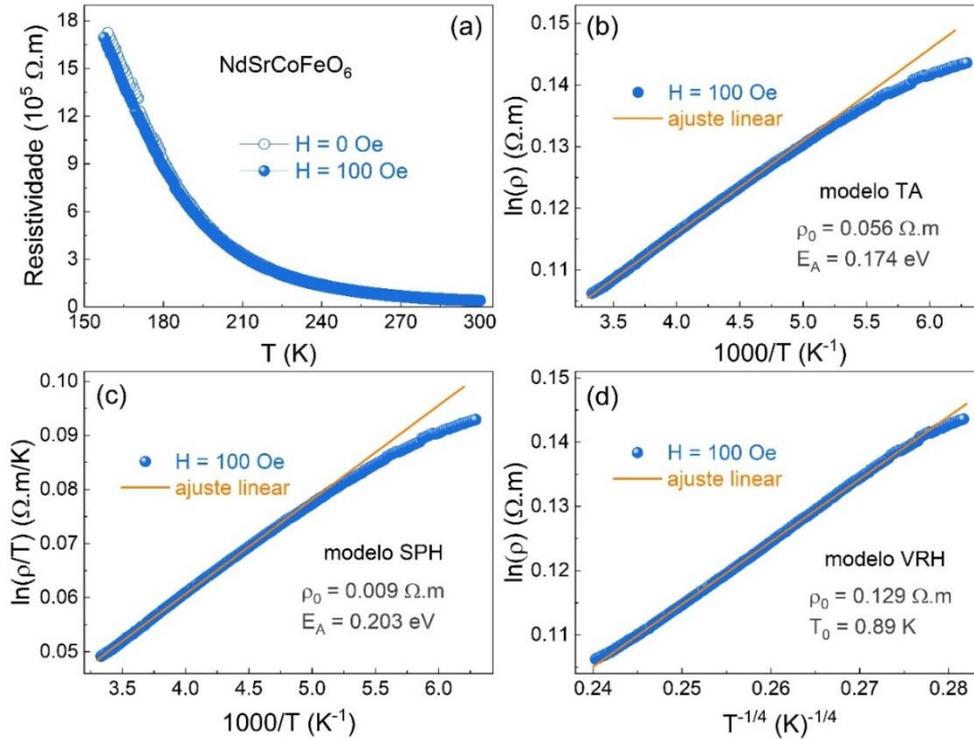


Figura 30: (a) Curva de resistividade elétrica dependente da temperatura $\rho(T)$, (b) ajuste $\ln(\rho)$ vs T^{-1} ao modelo TA, (c) ajuste $\ln(\rho/T)$ vs T^{-1} ao modelo SPH, e (d) ajuste $\ln(\rho)$ vs $T^{-1/4}$ ao modelo VRH, para a amostra NdSrCoFeO₆.

Como pode ser visto nas Figuras 30(b,c), o ajuste linear não funciona muito bem para os modelos TA e SPH na região de baixa temperatura. Por outro lado, no ajuste pelo modelo VRH, mostrado na Figura 30(d), a curva segue a linearidade em quase toda a faixa de temperatura, indicando ser o melhor modelo para descrever o mecanismo de condução em NdSrCoFeO₆. Como já é conhecido, a distribuição aleatória dos íons Co/Fe da dupla perovskita ortorrômbica NdSrCoFeO₆ leva a uma desordem tridimensional na estrutura, enfraquecendo a interação de dupla troca e a possibilidade de e_g saltando entre os aglomerados magnéticos aleatórios [66]. Então, a condução de saltos em uma banda de estados localizados pode ser possível sem interações elétron-elétron [175]. Portanto, o comportamento semicondutor da amostra NdSrCoFeO₆ pode ser mais bem interpretado pelo modelo VRH.

4.1.6 Efeito Magnetocalórico

O estudo do efeito magnetocalórico (MCE) fornece informações poderosas para indagar sobre transições magnéticas. Assim, uma série de curvas de magnetização isotérmica ($M-H$) foram registradas em em torno da temperatura de transição magnética T_{C2} ($130 < T < 170$ K) com intervalo de temperatura $\Delta T = 2$ K sob campos de até 40 kOe, conforme mostrado na Figura 31. Observa-se que a magnetização aumenta rapidamente em baixos campos e então aumenta linearmente até campos de 40 kOe sem mostrar qualquer tendência de saturação. A natureza das curvas $M-H$ pode ser atribuída à coexistência de estados FM fracos (campo baixo) e AFM inclinado (campo alto). Acima de T_C , a magnetização aumenta quase linearmente na faixa do campo de varredura, atribuída ao estado fundamental PM. Em seguida, as isotermas $M-H$ foram transformadas em gráficos de Arrott (M^2 vs. H/M) [112,176], conforme mostrado na inserção da Figura 31. A inclinação positiva das curvas em toda a faixa de temperatura de medição indica que a transição FM presente em NdSrCoFeO₆ é uma transição de fase de segunda ordem (SOPT) [7], comprovando que os resultados obtidos nesse trabalho estão em conformidade com o MCE relatado para outros compostos DP [20,30,177].

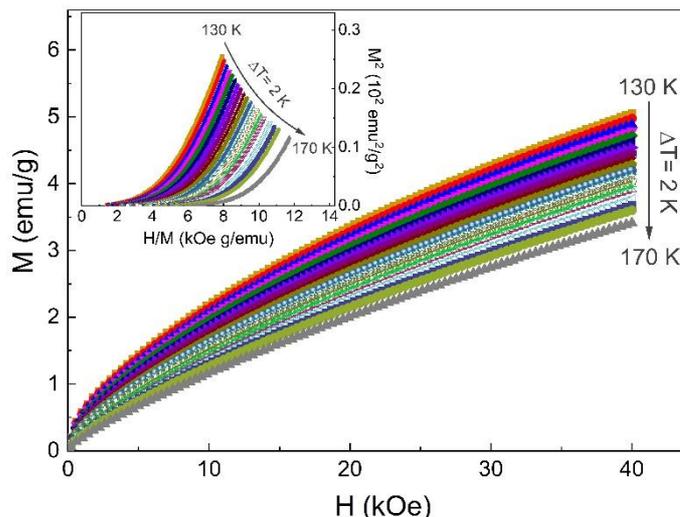


Figura 31: Isothermas M - H medidas em diferentes temperaturas de 130 até 170 K. A inserção mostra o plot de Arrott (M^2 vs. H/M).

A dependência de $-\Delta S_M$ com a temperatura para diferentes campos magnéticos está mostrada na Figura 32(a). Todas as curvas mostram valores positivos em toda a região de temperatura de medição e exibem um pico em torno de T_{C2} (~ 150 K). O valor máximo observado de mudança de entropia foi de $\Delta S_M^{max} = 1,84$ J.kg⁻¹.K⁻¹ (próximo a T_{C2}) para a amostra NdSrCoFeO₆ sob um campo aplicado de 40 kOe. A ocorrência de $-\Delta S_M^{max}$ abaixo da temperatura de transição FM-PM pode estar associada à ordenação incompleta dos íons de terras raras, como em nosso caso o Nd³⁺ [20,156]. Além disso, a existência de competição magnética ou frustração magnética entre a ordem FM e AFM e ordem PM de longo alcance de íons Nd³⁺ pode ser uma possível razão para tal valor de $-\Delta S_M^{max}$ encontrado para a amostra NdSrCoFeO₆ [177,178].

Comparativamente, o valor encontrado de ΔS_M^{max} é menor do que o obtido para algumas DPs baseadas em Co/Fe, como por exemplo os valores de 8,85 e 7,82 J.kg⁻¹.K⁻¹ para Er₂FeCoO₆ e Gd₂FeCoO₆, respectivamente [30]. Entretanto, é um pouco maior do que para Nd₂CrMnO₆ (1,3 J.kg⁻¹.K⁻¹) [113] e Sm₂CoMnO₆ (1,4 J.kg⁻¹.K⁻¹) [179].

Da mesma forma ao que foi relatado por Das *et al.* [18] para Gd₂CoMnO₆, observa-se que ΔS_M^{max} segue um comportamento de lei de potência da forma $\Delta S_M^{max} \approx H^n$, como mostrado na inserção da Figura 32(a). Como observado, ΔS_M^{max} aumenta quase que linearmente com H , ou seja, com expoente $n \sim 1$. Vale ressaltar que outros compostos com estrutura DP também apresentaram valores de n muito próximo de 1 [152,177,179]. Todavia,

Mazumdar *et al.* [20] não reporta uma linearidade de ΔS_M^{max} com o campo H para a amostra $\text{Pr}_2\text{FeCrO}_6$, apresentando valores entre 1,28 e 1,67; o que pode ser atribuído à presença de interações FM fracas e estados AFM inclinados. Portanto, nosso valor de n próximo a 1 confirma a presença de uma ordem FM na amostra NdSrCoFeO_6 .

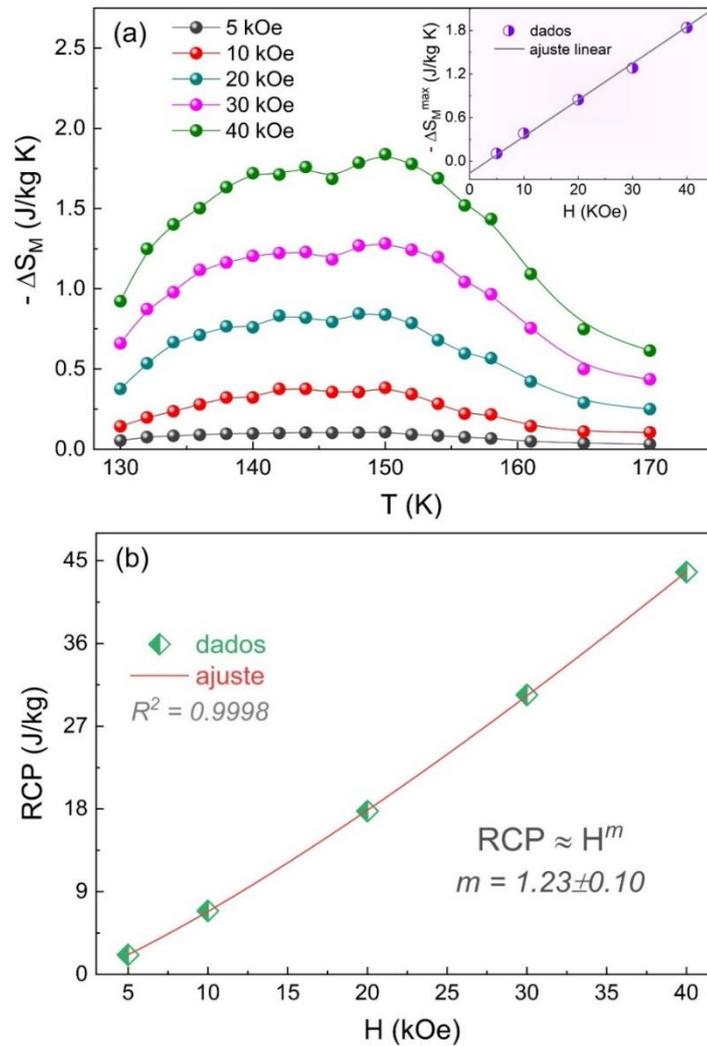


Figura 32: (a) Dependência de $-\Delta S_M$ com a temperatura tomada em diferentes campos magnéticos de 5 a 40 kOe. A inserção mostra a dependência de $-\Delta S_M^{max}$ com o campo H , bem como seu ajuste linear. (b) RCP em função do campo magnético H e o ajuste com a lei de potência $RCP \sim H^m$.

Um outro parâmetro bastante importante na análise de MCE é a potência relativa de resfriamento (RCP), usado para avaliar a eficiência de resfriamento de materiais magnéticos projetados para aplicações em refrigeração magnética [110]. Para investigar o RCP da amostra NdSrCoFeO_6 , levamos em consideração a forma e a largura a meia altura das curvas $-\Delta S_M(T)$ em

torno do pico máximo, através da expressão $RCP = |\Delta S_M^{max}| \times \delta T_{FWHM}$, onde δT_{FWHM} é a largura a meia altura do máximo das curvas [101].

A variação de RCP em função do campo magnético é apresentada na Figura 32(b). Obviamente, um aumento no RCP é observado quando o campo magnético aumenta, já que ΔS_M^{max} também aumenta com H, e conseqüentemente, segue uma lei de potência como $RCP \approx H^m$, onde m é o expoente de potência. O ajuste mostrado pela curva vermelha na Figura 32(b) resulta em $m = 1,23 \pm 0,10$. Além disso, foi observado um valor máximo de RCP de $43,8 \text{ J.kg}^{-1}$ em 40 kOe, que é menor ao encontrado para outras DPs [113,156,177,180–182]. Por outro lado, este valor tem magnitude duas vezes menor que o $RCP \approx 85 \text{ J.kg}^{-1}$ (em 40 kOe) observado recentemente para o ferromagneto hexagonal quase unidimensional PrCrGe_3 [110]. Mesmo assim, NdSrCoFeO_6 pode ser um potencial candidato para estudos teóricos e aplicações práticas, trabalhando em uma ampla faixa de temperatura.

4.1.7 Comportamento Crítico

A fim de obter maiores informações sobre a transição FM-PM e a existência de GP, investigou-se em detalhes o comportamento crítico da amostra NdSrCoFeO_6 . O comportamento crítico de um material SOPT pode ser analisado pelos expoentes críticos β , γ e δ , conforme descrito pelas Equações (21), (22) e (23). Todos os três expoentes β , γ , e δ não são independentes um dos outros, e a relação de escala de Widom define que $\delta = 1 + \gamma/\beta$ [109].

De acordo com a equação de estado de Arrott-Noakes, mostrada na Equação (26), o plot modificado de Arrott (MAP) pelas curvas $(M)^{1/\beta}$ vs. $(H/M)^{1/\gamma}$ com valores apropriados de β e γ próximo a T_C devem produzir um conjunto de linhas retas paralelas, e a isoterma da linha T_C deve passar na origem das coordenadas ($x = 0$, $y = 0$) [112,113]. Além disso, a teoria de campo médio de Landau (com $\beta = 0,5$ e $\gamma = 1,0$) mostra que as curvas M^2 vs. H/M em várias temperaturas em torno de T_C devem ser uma série de linhas paralelas na região de alto campo [110], o qual é constantemente utilizado para investigar esses tipos de materiais. Entretanto, as curvas M^2 vs. H/M plotadas para a amostra NdSrCoFeO_6 , mostrada na inserção da Figura 31, não são estritamente lineares na região de alto campo, o que indica que o modelo de campo médio não pode caracterizar o comportamento crítico para a amostra NdSrCoFeO_6 .

Desta forma, testou-se outros modelos como campo médio Tricrítico ($\beta = 0,25$, $\gamma = 1,0$), modelo 3D Ising ($\beta = 0,325$, $\gamma = 1,24$), modelo 3D Heisenberg ($\beta = 0,365$, $\gamma = 1,386$) e modelo 3D XY ($\beta = 0,345$, $\gamma = 1,316$) [101,110] para construir o gráfico MAP, os quais são exibidos na Figura 33.

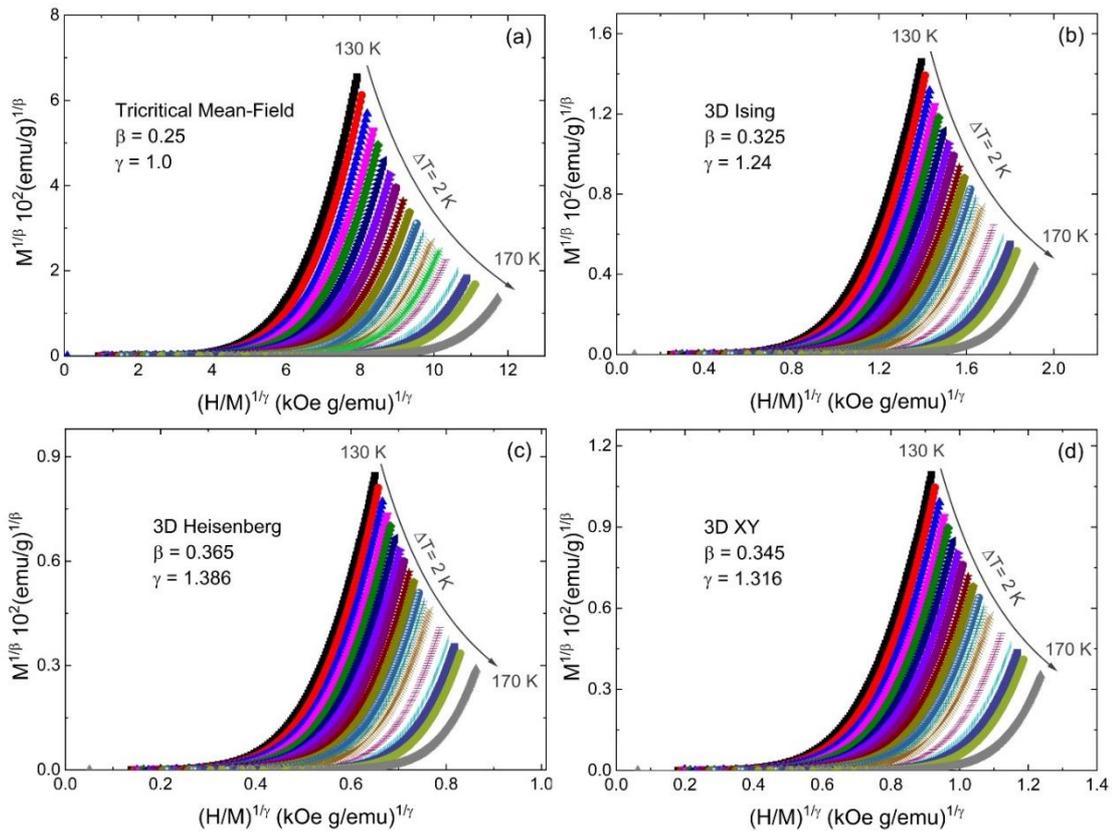


Figura 33: Isotermas de Arrott modificado plotadas como $M^{1/\beta}$ vs. $(H/M)^{1/\gamma}$ para: (a) modelo de campo médio tricrítico, (b) modelo 3D de Ising, (c) modelo 3D de Heisenberg e (d) modelo 3D XY.

Como pode ser visto, todos os modelos apresentam linhas quase retas em campo alto, dificultando a identificação do modelo mais adequado. Para encontrar o melhor modelo, ou o mais próximo que descreva o comportamento experimental, foi essencial calcular a inclinação relativa (RS) definida por $RS = S(T)/S(T_c)$, onde $S(T)$ e $S(T_c)$ são as inclinações determinadas a partir das curvas de MAP, próximo e em T_c , respectivamente.

Em um modelo ideal, o MAP consiste em uma série de linhas retas paralelas, ou seja, RS deve ser próximo de 1. No entanto, das curvas RS vs. T mostradas na Figura 34, pode-se ver que essas classes de universalidade não puderam descrever claramente o comportamento crítico da amostra NdSrCoFeO_6 .

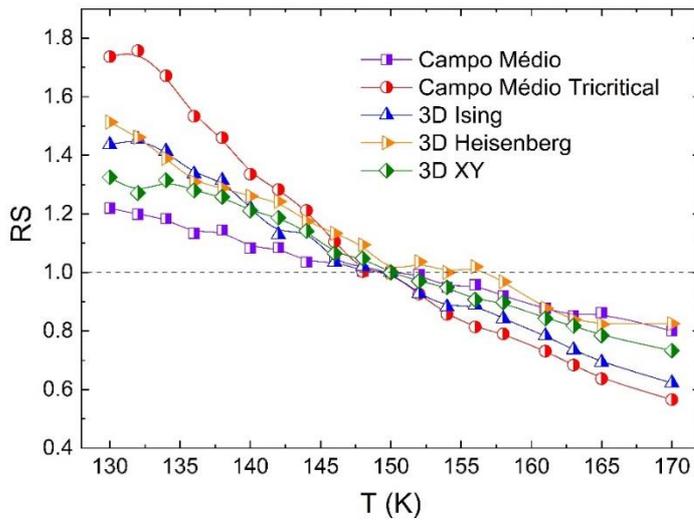


Figura 34: Dependência da inclinação relativa (RS) com a temperatura para os modelos de campo médio, campo médio tricritical, 3D Ising, 3D Heisenberg e 3D XY.

Para contornar essa situação, utilizou-se o método iterativo para obter corretamente os expoentes críticos β e γ que descrevam bem o comportamento crítico de NdSrCoFeO_6 [110,183,184]. A melhor convergência no ajuste MAP através das curvas $(M)^{1/\beta}$ vs. $(H/M)^{1/\gamma}$ foi alcançada para os valores de $\beta = 1,384$ e $\gamma = 0,621$, conforme mostrado na Figura 35(a). Normalmente, os valores dos expoentes críticos β e γ para várias DPs são próximos aos do modelo de campo médio [152,185]. Entretanto, encontrou-se valores que seguem uma relação muito semelhante ao observado por Das *et al.* [18] para $\text{Gd}_2\text{CoMnO}_6$ com $\beta \approx 2\gamma$, os quais se encontram muito longe de qualquer classe de universalidade convencional.

Como esperado, a isoterma em $T = 150$ K passa pela origem (ver a Figura 35(a)) e é consistente com o valor de $T_{C2} = 149$ K determinado anteriormente a partir da curva $dM_{FC}/dT(T)$. As interseções de isotermas para $T < T_C$ no eixo $M^{1/\beta}$ e para $T > T_C$ no eixo $(H/M)^{1/\gamma}$ revelam os valores da magnetização espontânea M_S e susceptibilidade magnética inversa χ_0^{-1} , respectivamente [186]. Logo, a Figura 35(b) mostra os valores obtidos de M_S e χ_0^{-1} como função da temperatura. Através dos ajustes pela lei de potência para $M_S(T)$ e $\chi^{-1}(T)$ de acordo com as Equações (21) e (23), respectivamente, foi obtido os valores de $\beta = 1,381 \pm 0,007$ com $T_C = 150,72 \pm 0,02$ K e $\gamma = 0,632 \pm 0,004$ com $T_C = 151,82 \pm 0,02$ K.

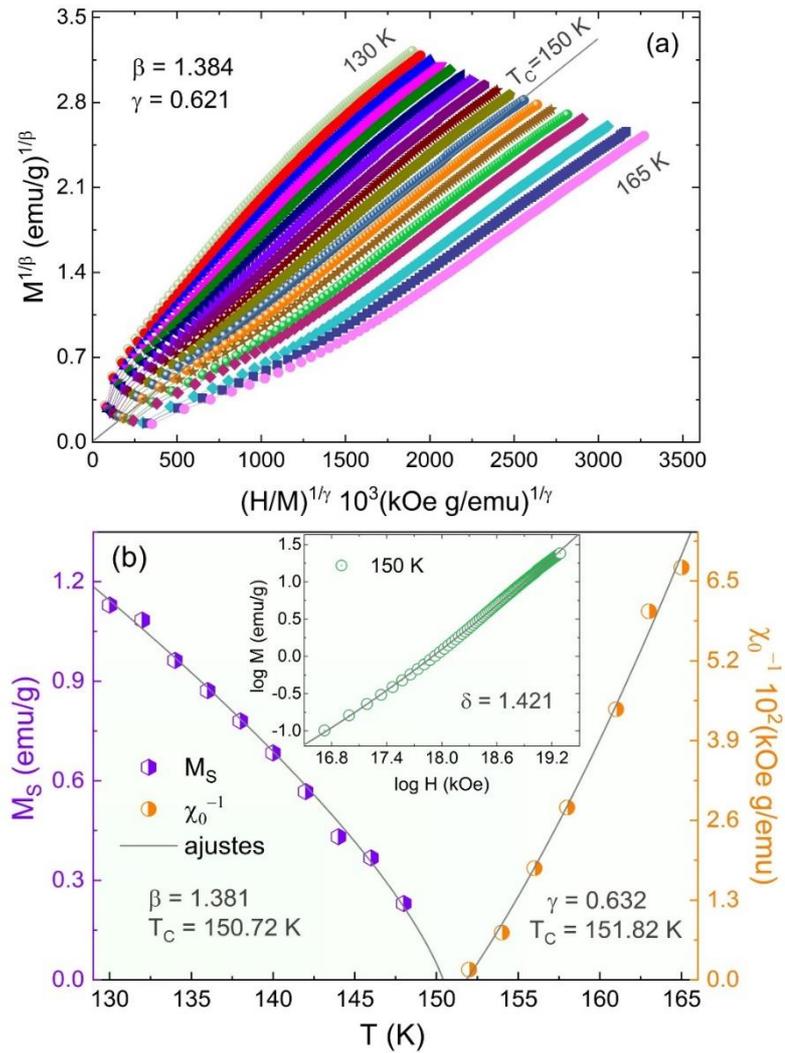


Figura 35: (a) Gráfico de Arrott modificado $(M)^{1/\beta}$ vs. $(H/M)^{1/\gamma}$ construído a partir de dados $M(H)$ com os expoentes críticos $\beta = 1,384$ e $\gamma = 0,621$. (b) Dependência da magnetização espontânea (M_S) e suscetibilidade inversa inicial (χ_0^{-1}) com a temperatura. As linhas cinzas sólidas representam a curva de melhor ajuste. A inserção mostra um gráfico \log - \log da isoterma a 150 K, o mais próximo da isoterma crítica.

Para determinar o expoente δ , tomamos o gráfico \log - \log de $M(H)$ em $T = 150$ K, conforme mostrado na inserção da Figura 35(b), e o ajuste linear forneceu o expoente $\delta = 1,421 \pm 0,02$. Usando a relação de escala de Widom, $\delta = 1 + \gamma/\beta$ [18,109] e os valores de β e γ determinados pelo ajuste MAP, obtive-se $\delta = 1,448$. Este valor está ligeiramente distante (2%) daquele encontrado pelo gráfico \log - \log da curva $M(H)$ de $\delta = 1,421$, o que pode ser devido à curva escolhida para ajuste ser ligeiramente distante da ideal em $T_{C2} = 149$ K (diferença de 1 K). Assim, a mudança nos valores dos expoentes críticos pelos diferentes métodos adotados é

pequena e dentro do erro experimental. Os expoentes críticos obtidos para NdSrCoFeO₆ também são mostrados na Tabela 7 e comparados com outros compostos de DP, bem como para os valores dos modelos teóricos.

Tabela 7: Comparação dos expoentes críticos obtidos para a amostra NdSrCoFeO₆ com outros compostos DP e modelos teóricos.

composto	referencia	T_c (K)	β	γ	δ
NdSrCoFeO ₆	Este trabalho	149	1,381	0,632	1,421
Nd ₂ CoMnO ₆	[187]	156	0,545	1,131	3,075
Gd ₂ CoMnO ₆	[18]	123	1,18	0,65	1,55
Nd ₂ CrMnO ₆	[113]	80	0,607	0,706	2,01
Eu ₂ NiMnO ₆	[185]	147	0,443	1,014	3,289
Sr ₂ FeMoO ₆	[188]	409	0,388	1,30	4,35
La ₂ CoMnO ₆	[189]	224	0,59	1,12	
mean field	[110]		0,5	1,0	3,0
tricritical mean field	[110]		0,25	1,0	5,0
3D Ising	[110]		0,325	1,24	4,82
3D Heisenberg	[110]		0,365	1,386	4,8
3D xy	[110]		0,345	1,316	4,81

A confiabilidade dos expoentes críticos obtidos foi testada utilizando a hipótese de escala descrita pela equação de estado magnética na região crítica assintótica, mostrada na Equação (25) [18,110]. Utilizando os valores de β , δ , e T_c obtidos por MAP, construiu-se as curvas $M|\epsilon|^{-\beta}$ vs. $H|\epsilon|^{-\beta\delta}$, conforme mostrado na Figura 36. Como pode ser observado, as curvas claramente colapsaram em duas curvas universais diferentes, uma para $T > T_c$ e outra para $T < T_c$. O gráfico log-log também foi plotado e mostrado como uma inserção na Figura 36.

Este resultado confirma que os valores dos expoentes críticos aqui obtidos são confiáveis e de acordo com a hipótese de escala. Além disso, observou-se um pequeno desvio das curvas na região de baixo campo magnético, o que pode estar associado ao rearranjo dos domínios magnéticos, onde os momentos magnéticos não estão totalmente alinhados ao campo magnético aplicado.

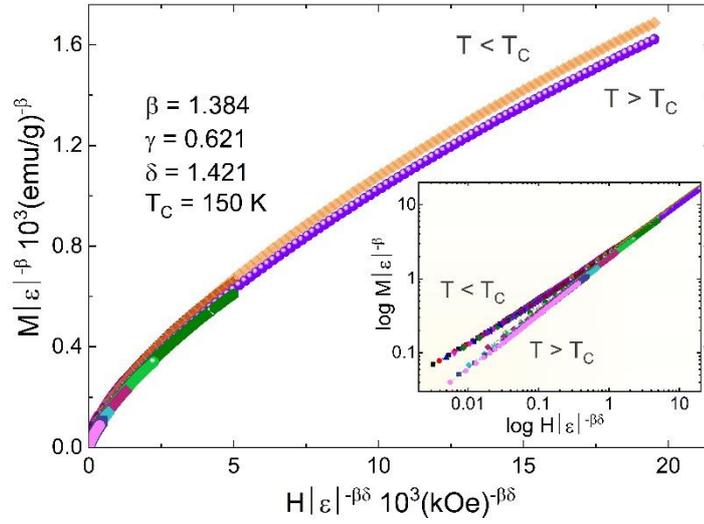


Figura 36: Gráfico de escala abaixo e acima de T_C . A inserção mostra o mesmo gráfico na escala \log - \log .

Finalmente, sabe-se que a classe de universalidade da transição de fase magnética depende da distância de troca $J(r)$. Teoricamente, o ordenamento magnético é tratado como uma interação atrativa de spins, onde uma análise da teoria de grupos de renormalização sugere que a interação decai com a distância r da forma [109,110,190]:

$$J(r) \approx r^{-(d+\sigma)} \quad (35)$$

onde d é a dimensionalidade espacial e σ é uma constante positiva. Além disso, o expoente de suscetibilidade γ é previsto levando em consideração que o intervalo de interação de spin é longo ou curto dependendo de $\sigma < 2$ ou $\sigma > 2$, através de uma abordagem de grupo de renormalização [110,183], onde γ é definido como:

$$\gamma = 1 + \frac{4(n+2)}{d(n+8)} \Delta\sigma + \frac{8(n+2)(n-4)}{d^2(n+8)^2} \left[1 + \frac{2G(d/2)(7n+20)}{(n-4)(n+8)} \right] \Delta\sigma^2 \quad (36)$$

sendo n a dimensionalidade de spin definido por $n = 1 + [\beta - 1/\beta + \gamma]$, $\Delta\sigma = \sigma - d/2$, e $G(d/2) = 3 - 1/4(d/2)^2$.

Para materiais tridimensionais ($d = 3$), a distância de troca pode ser expressa como $J(r) \approx r^{-(3+\sigma)}$ para $3/2 \leq \sigma \leq 2$. Quando $\sigma = 2$, o modelo 3D de Heisenberg com expoentes $\beta = 0,365$, $\gamma = 1,386$, e $\delta = 4,8$ é válido para um ímã isotrópico tridimensional, onde $J(r)$ decresce

mais rápido com r^{-5} . Já para $\sigma = 3/2$, condições para o modelo de campo médio com expoentes $\beta = 0,5$, $\gamma = 1,0$, e $\delta = 3,0$ são satisfeitas, onde $J(r)$ diminui mais lentamente com $r^{-4,5}$ [109].

Aqui nesta tese, usando o valor de β e γ calculado a partir da análise de escala de magnetização, deduzimos expoentes críticos autoconsistentes, obtendo $n = 1,192$, em excelente acordo com o valor experimental mencionado anteriormente (ver a inserção da Figura 32(a)). Como resultado, $\sigma = 1,73$ é obtido de acordo com a Equação (36), implicando que a distância de troca magnética diminui com $J(r) \approx r^{-4,7}$ na amostra NdSrCoFeO₆. Este valor é consistente com o obtido para vários materiais FM, por exemplo PrCrGe₃ [110], RE₂CrMnO₆ [113], La_{0,67}Sr_{0,33}CoO₃ [191] e Co₂TiSn [192].

Notavelmente, o valor de $J(r)$ está entre o modelo 3D de Heisenberg e o modelo de campo médio. No entanto, está mais próximo do modelo de campo médio, sugerindo que as principais interações de spin são interações magnéticas de longo alcance. Desta forma, a existência de competições entre as interações magnéticas de longo e curto alcance devem ser responsáveis por este comportamento crítico da amostra NdSrCoFeO₆.

O resultado magnético da interação entre dois cátions magnéticos de metais de transição (MT) distribuídos aleatoriamente na perovskita dupla ordenada tem sido amplamente discutido por meio de modelos de elétrons localizados baseados nas regras de Goodenough-Kanamori (G-K), que assumem que as interações dominantes são a divisão do campo cristalino e as interações de supertroca no plano. Além disso, as regras G-K indicam que o acoplamento de spin antiparalelo entre dois íons de MT mais próximos terá uma forte tendência de alinhar mais ou menos linearmente, dependendo do grau de inclinação octaédrica e distorção dessa geometria.

Por exemplo, com MT = Co/Fe, a supertroca de 180° do tipo Co-O-Fe produz as principais interações de spin AFM, enquanto a inclinação octaédrica [Co]O₆ reduz o ângulo de ligação de modo que uma supertroca de 90° Co-O-Fe pode gerar acoplamentos FM fortes, e essa tendência é muito mais fraca do que no caso anterior. No entanto, ainda há um amplo debate sobre essas interações dividindo os níveis de energia do metal de transição 3d nas perovskitas dupla desordenadas. Interessantemente, várias perovskitas baseadas em íons Co distribuídos aleatoriamente no sítio B apresentam características fascinantes por causa do acoplamento da regra de Hund (energia de interação entre sítios), bem como pela interação

do campo cristalino dividindo os níveis de energia Co 3d em multipletos t_{2g} e e_g estreito, além de dividir os estados *spin-up* e *spin-down*.

Como se sabe, a desordem antissítio presente nessas perovskitas duplas desempenham um papel fundamental na supressão do ordenamento de longo alcance de Co/Fe nos sítios B/B', enquanto diferentes configurações eletrônicas microscópicas entre $\text{Co}^{2+} d^7$ ($S = 3/2$, $t_{2g}^6 e_g^1$ ou $t_{2g}^5 e_g^2$) e $\text{Fe}^{3+} d^5$ ($S = 5/2$, $t_{2g}^4 e_g^1$) contribuem para atingir a eletroneutralidade da estrutura de NdSrCoFeO_6 , ao criar vacâncias de oxigênio localizadas nas camadas $[\text{Nd/Sr}]\text{O}_\delta$. Vale à pena ressaltar que o sinal da integral de transferência para as interações de supertroca Co/Fe–O–Co/Fe é previsto para fornecer uma ordem AFM. No entanto, o momento magnético um tanto alto de $\sim 2,2 \mu_B$ a 10 kOe medido em baixa temperatura de 2K (ver a Figura 29) encontrado experimentalmente para NdSrCoFeO_6 está longe de ser explicado apenas em termos de uma diminuição da magnetização induzida por inclinação octaédrica, efeitos de *spins canting* em baixo campo, ou pares de íons ferromagneticamente acoplados na rede induzido por desordem antissítio. Estas suposições são falhas para explicar um momento magnético tão alto quanto $2,2 \mu_B$ observado em perovskitas baseadas em Sr-Co [193,194].

A partir deste ponto de vista, argumentou-se que o mecanismo de duplatroca e supertroca multiredes não pode descrever adequadamente a origem microscópica do comportamento magnético não homogêneo na amostra NdSrCoFeO_6 . Desta forma, parece evidente que o momento magnético um tanto alto de $2,2 \mu_B$ para nossa amostra NdSrCoFeO_6 pode ser melhor explicado pelo modelo de elétron itinerante proposto por Raccah e Goodenough [195].

Por outro lado, apesar do estado itinerante advindo do desequilíbrio entre o número de elétrons de condução *spin-up* e *spin-down* em íons Co-Fe 3d desempenhar um papel significativo no magnetismo de NdSrCoFeO_6 , as contribuições dos elétrons 4f do Nd, caracterizando um estado localizado, não pode ser descartado. Estas características de duplo estado, itinerante e localizado, também foram observadas em SrCoO_3 [194] e $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_{3-\delta}$ [196], por exemplo.

Por último, é amplamente conhecido que nas substituições químicas ajustadas, as interações FM de duplatroca competem com a interação AFM de supertroca. Isso significa que, de acordo com a competição controlada por concentração de portadores, uma transição metal-isolante e uma ordem FM é observada [197]. Na amostra NdSrCoFeO_6 , observou-se uma

proporção $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ e $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ de cerca de 0,8-1,0, o que indica que a magnitude e o sinal do acoplamento são insensíveis à distância entre os pares de íons magnéticos, e obviamente existe competição entre o magnetismo localizado e itinerante, semelhante àquele dos compostos citados anteriormente. Além disso, a observação da ordem FM espontânea espalhada ao longo de cerca de $T_{C1} = 68$ K até $T_{C2} = 149$ K (ver a Figura 26(a)), caracterizam um magnetismo de elétrons itinerantes em vez de interações spin-spin entre elétrons localizados.

4.1.8 Conclusões Parciais

Em resumo, a análise estrutural mostrou que a amostra cristaliza em uma estrutura ortorrômbica desordenada com grupo espacial $Pnma$ à temperatura ambiente. O estudo de magnetização mostra a presença de múltiplas transições magnéticas com uma resposta não linear abaixo de 20 K entendida como uma combinação da ordem AFM inclinada da sub-rede $\text{Co}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ combinada com um comportamento paramagnético devido aos íons Nd^{3+} . Além disso, um comportamento Spin-Glass a 68 K proveniente de regiões mistas FM e AFM existentes devido ao distúrbio antissítio, estão associados à presença de Fe^{4+} (90,8%) e Fe^{3+} (9,2%), ambos em um estado de spin baixo (LS), enquanto o Co^{3+} no estado de spin intermediário (IS). Por último, uma transição magnética de segunda ordem do estado FM para PM em $T_C = 149$ K é observada. Um claro comportamento típico de fase de Griffiths foi observado na região $T_C < T < T_{GP}$ com $T_{GP} = 245$ K, o que foi confirmado pela lei de potência com expoente $\lambda = 0,74$. A análise MCE revela uma ΔS_M^{max} e RCP de $1,84 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ e $43,8 \text{ J.kg}^{-1}$, respectivamente, sob um campo de 40 kOe. Os expoentes críticos encontrados foram $\beta = 1,384$, $\gamma = 0,621$ e $\delta = 1,421$, que estão distantes de qualquer classe de universalidade convencional. Finalmente, a distância de troca magnética calculada diminui com $J(r) \approx r^{-4,7}$, revelando que a competição entre as interações magnéticas de longo e curto alcance devem ser responsáveis pelo comportamento crítico de NdSrCoFeO_6 . Por fim, as características dos elétrons de condução *spin-up* e *spin-down* em íons $\text{Co}/\text{Fe}-3d$ e as contribuições dos elétrons $\text{Nd}-4f$ demonstram a existência de competição entre o magnetismo itinerante e localizado em NdSrCoFeO_6 .

4.2 Sistema $GdSrCoFeO_6$

4.2.1 Estrutura Cristalina

O padrão de difração de raios X (DRX) em temperatura ambiente da dupla perovskita $GdSrCoFeO_6$ é mostrado na Figura 37(a). A estrutura cristalina foi refinada na simetria ortorrômbica com o grupo espacial $Pnma$ (#62), indexado com o ICSD #154063. Dentro do limite de resolução do instrumento, não foram observados picos de impurezas, sugerindo que se trata de um material altamente puro e monofásico. Os parâmetros de ajuste do refinamento Rietveld como $R_{wp} = 11,9\%$, $R_{exp} = 7,24\%$, $R_{Bragg} = 7,62\%$ e $\chi^2 = 2,72$ indicam uma boa concordância entre os padrões de DRX refinado e experimental.

As inserções da Figura 37(a) ilustram o ajuste do perfil para as reflexões em $\sim 23^\circ$ e $\sim 33^\circ$. Os parâmetros de rede obtidos à temperatura ambiente foram $a = 5,4135(2) \text{ \AA}$, $b = 7,6385(3) \text{ \AA}$, $c = 5,4041(2) \text{ \AA}$ e $V = 223,46(7) \text{ \AA}^3$. De acordo com Sahoo *et al.* [17], o pico de DRX em $2\theta = 20^\circ$ seria característico do ordenamento Co/Fe, entretanto, nenhuma intensidade é observada. De fato, no grupo espacial $Pnma$ não é permitida a ordenação de longo alcance dos íons Co/Fe nos sítios octaédricos B/B'.

O padrão DRXS coletado à temperatura ambiente foi indexado e confirmou a simetria ortorrômbica no grupo espacial $Pnma$ (#62). O refinamento Rietveld final à temperatura ambiente, realçando os índices hkl , está apresentado na Figura 37(b). Os principais resultados cristalográficos estão listados na Tabela 8. A inserção da Figura 37(b) ilustra o ajuste do perfil para as reflexões entre ~ 4 e 14° . Nenhum pico aparente antes de $2\theta \approx 5^\circ$ foi observado, descartando qualquer ordenação de longo alcance de Co/Fe na estrutura cristalina [17,198]. De fato, no grupo espacial $Pnma$, a ordenação de longo alcance dos íons Co/Fe nos sítios octaédricos B/B' não é permitida. Na estrutura $GdSrCoFeO_6$, os cátions Gd/Sr e os ânions O1 ocupam os sítios $4c$ ($x, 1/4, z$), enquanto os cátions Co/Fe estão distribuídos aleatoriamente nos sítios $4b$ ($1/2, 0, 0$). A posição geral $8d$ (x, y, z) é ocupada por ânions O2.

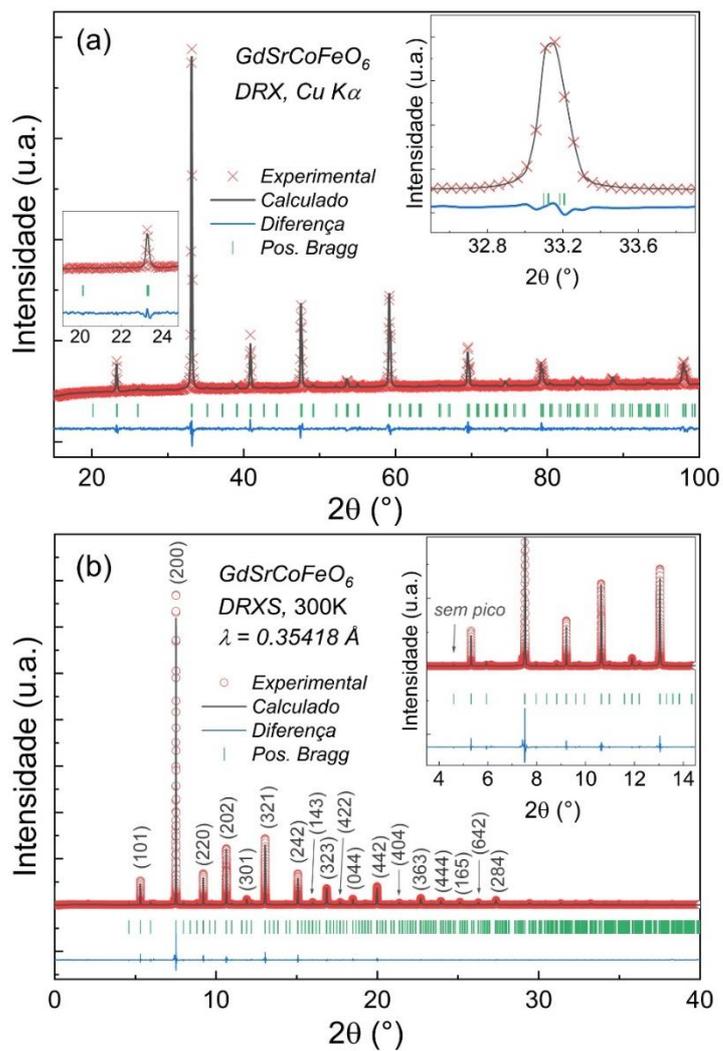


Figura 37: Refinamento Rietveld para os dados de (a) DRX e (b) DRXS coletados em temperatura ambiente para a amostra $GdSrCoFeO_6$.

Tabela 8: Parâmetros estruturais de GdSrCoFeO₆ obtidos pelo refinamento de Rietveld de dados DRXS à temperatura ambiente.

Dados Cristalográficos					
Átomo	Posi, Wyck,	x	y	z	Parâmetros de rede (Å)
Gd/Sr	4c	0.5154(2)	0.25000	0.4942(9)	$a = 5,4003(1)$
Co/Fe	4b	0.50000	0.00000	0.00000	$b = 7,6300(3)$
O1	4c	-0.0030(3)	0.25000	0.5436(2)	$c = 5,4094(2)$
O2	8d	0.2693(1)	0.0285(1)	0.7301(1)	$V = 222,89(3) \text{ \AA}^3$
Fatores de confiabilidade: $R_p = 6,71\%$, $R_{wp} = 8,82\%$, $R_{exp} = 2,11\%$, $R_{Bragg} = 3,42\%$, $\chi^2 = 16,8$					
Comprimentos (Å) e Ângulos (°) de ligação					
(Co/Fe)–O1 (Å)	(Co/Fe)–O2 (Å)	(Gd/Sr)–O1 (Å)	(Gd/Sr)–O2 (Å)		
1,922(1)	1,932(5)	2,614(4)	2,709(4)		
	1,927(5)	2,502(6)	2,638(5)		
			2,500(1)		
$\langle(\text{Co/Fe})-\text{O}\rangle = 1,927(4)$		$\langle(\text{Gd/Sr})-\text{O}\rangle = 2,592(9)$			
(Co/Fe) – O1 – (Co/Fe) (°)		(Co/Fe) – O2 – (Co/Fe) (°)			
164,3(3)		165,9(4)			
$\langle(\text{Co/Fe})-\text{O}-(\text{Co/Fe})\rangle = 165,1(4)^\circ$					

A Figura 38 mostra uma visão da estrutura cristalina de GdSrCoFeO₆ gerada através do software VESTA [123]. Os comprimentos e ângulos de ligação para GdSrCoFeO₆ também estão incluídos na Tabela 8. Os valores obtidos dos parâmetros de rede $a = 5,4003(1) \text{ \AA}$, $b = 7,6300(3) \text{ \AA}$, $c = 5,4094(2) \text{ \AA}$ e $V = 222,89(3) \text{ \AA}^3$, comprimento médio de ligação $\langle\text{Co/Fe}-\text{O}\rangle = 1,927(4) \text{ \AA}$ e $\langle\text{Gd/Sr}-\text{O}\rangle = 2,592(9) \text{ \AA}$, bem como o ângulo médio de ligação $\langle\text{Co/Fe}-\text{O}-\text{Co/Fe}\rangle = 165,1(4)^\circ$ estão de acordo com os obtidos para outros DPs com estrutura ortorrômbica [19,37,125]. Comparativamente, a estrutura desordenada GdSrCoFeO₆ é menos distorcida porque o raio iônico de Gd é menor do que, por exemplo, os íons Pr e La ($r_{Gd} = 1.05 \text{ \AA} < r_{Pr} = 1.13 \text{ \AA} < r_{La} = 1.16 \text{ \AA}$), e apesar do compartilhamento de Gd com Sr (com maior raio iônico, $r_{Sr} = 1.26 \text{ \AA}$), uma redução do volume da célula unitária é observada devido à diminuição dos comprimentos de ligação, enquanto os ângulos de ligação aumentam. Para melhor visualizar isso, a inclinação octaédrica foi calculada através da expressão $\Phi = [180 - \langle\text{Co/Fe}-\text{O}-\text{Co/Fe}\rangle]/2$ [20], resultando em $\Phi = 7,5^\circ$ e indica uma ligeira inclinação octaédrica [10].

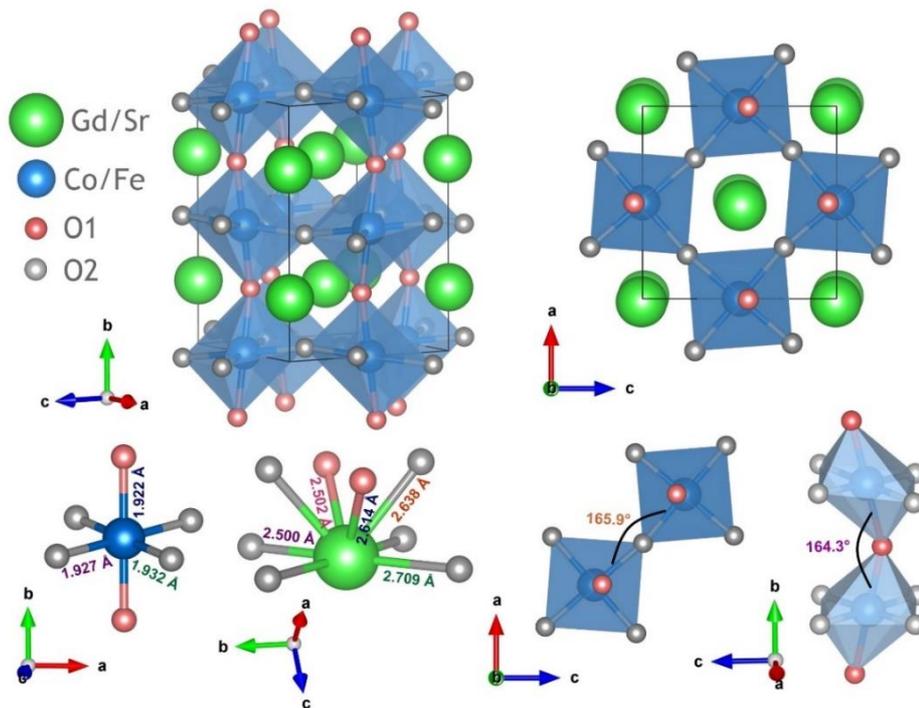


Figura 38: Estrutura cristalina local detalhada de GdSrCoFeO_6 desordenada com suas correspondentes variações de distâncias interatômicas e ângulos de ligação.

Para investigar um possível acoplamento magnetoelástico na amostra GdSrCoFeO_6 , padrões DRXS em diferentes temperaturas foram coletados na faixa de 6-147 K, conforme mostrado na Figura 39(a). Em toda a faixa de temperatura, nenhum pico adicional ou divisão de pico foi detectado. Além disso, todos os dados DRXS foram satisfatoriamente ajustados pelo refinamento Rietveld com simetria $Pnma$, descartando assim qualquer transição estrutural global até 6 K (ver gráfico de refinamento DRXS Rietveld a 6 K na Figura 39(b)).

A variação dos parâmetros de rede a , b , c e volume (V) derivados da análise de Rietveld dos dados DRXS em função da temperatura mostraram uma anomalia pronunciada próxima a $T = 70$ K, conforme mostrado nas Figuras 40(a-d). O parâmetro rede a tende a aumentar ligeiramente entre 6–40 K e depois tem uma queda pronunciada de $-0,0003(9)$ Å até 70 K, enquanto os parâmetros de rede b e c aumentaram $+0,0004(1)$ e $+0,0006(7)$ Å, respectivamente. Acima de 70 K, todos os parâmetros de rede aumentam até 147 K proporcionalmente em $+0,0001(9)$, $+0,0027(5)$ e $+0,0024(7)$ Å. Consequentemente, uma expansão térmica significativa de $+0,5(2)$ % no volume ($\Delta V = 1,1(5)$ Å³) é observada de 70 K até 300 K. Essa anomalia possivelmente está associada a uma mudança estrutural local no sistema. É pertinente mencionar que GdSrCoFeO_6 apresenta uma transição de ordem magnética em T_C

~ 65 K (que será discutida em uma seção posterior). Assim, esse comportamento observado nos parâmetros de rede pode ser atribuído a um acoplamento magnetoelástico observado para GdSrCoFeO_6 .

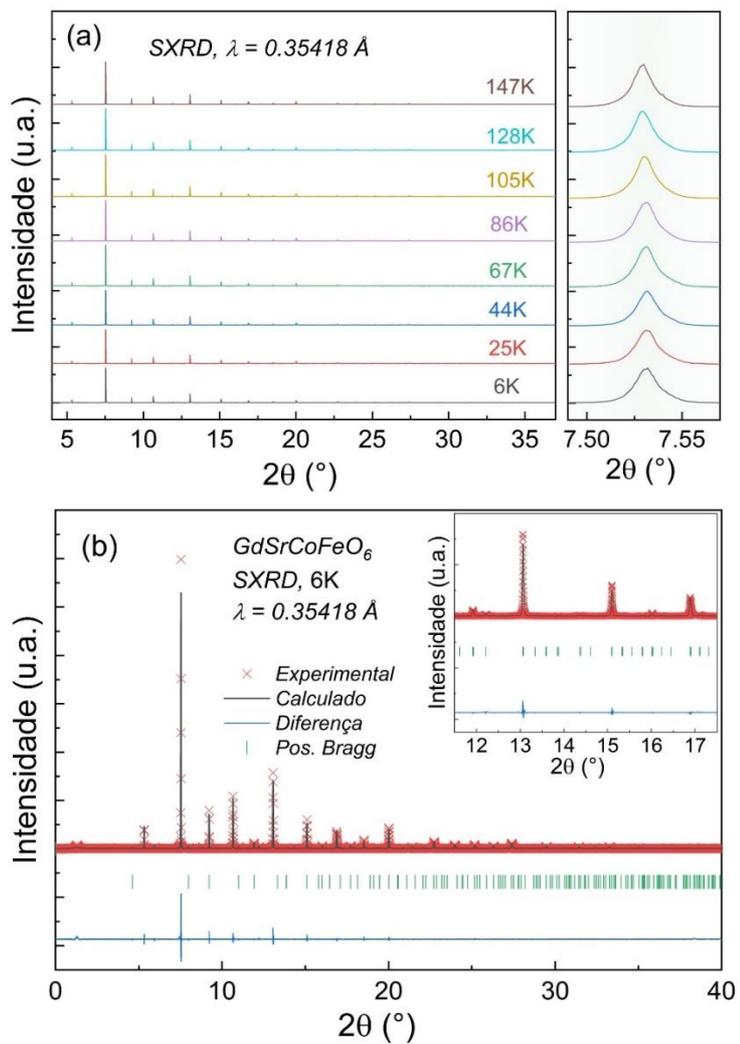


Figura 39: (a) Padrões DRXS variando temperatura de 6 até 147 K. (b) refinamento Rietveld de DRXS a 6 K para a amostra GdSrCoFeO_6 .

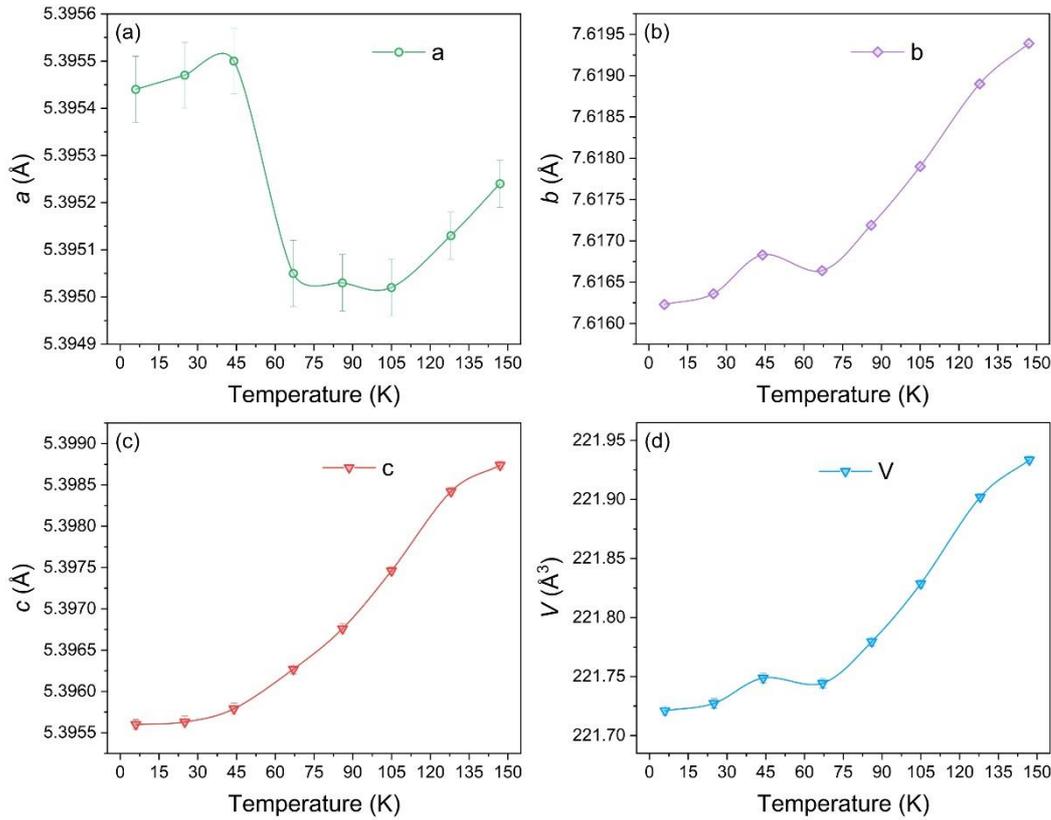


Figura 40: Variações dos parâmetros de rede a , b , c e volume (V) com a temperatura mostradas em (a), (b), (c) e (d), respectivamente.

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão e Varredura

A microscopia eletrônica de transmissão e varredura mostra uma imagem de resolução atômica (campo escuro anular - ADF) de um cristalito de GdSrFeCoO₆ ao longo do eixo da zona pseudocúbica [100], conforme mostrado na Figura 41. O retângulo amarelo na Figura 41(a) representa a área onde os dados EELS são obtidos. Imagens simultâneas de ADF e mapas elementares baseados nas bordas de oxigênio K, ferro, cobalto e estrôncio L_{2,3} e gadolínio M_{4,5} (Figura 41(c)) são mostrados na Figura 41(b). Esses mapas corroboram os dados estruturais da seção 4.2.1, em que Gd e Sr compartilham o sítio AA' e Fe e Co compartilham o sítio BB' da estrutura cristalina. Nenhuma ordem local pôde ser detectada nesses mapas elementares. Igualmente, nenhuma heterogeneidade química pôde ser vista nos mapas EELS de escala maior (até 50 × 100 nm). Isso contrasta com a perovskita dupla semelhante SrGdMnTiO₆, a qual foi observada uma notável heterogeneidade espacial dos átomos do sítio BB' (Mn, Ti) [199].

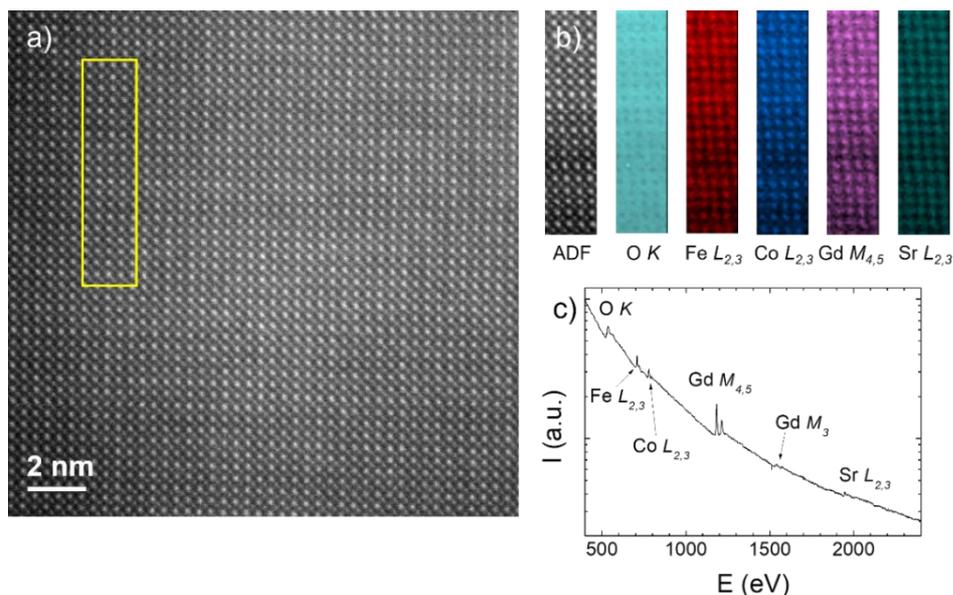


Figura 41: (a) Parte da amostra onde os dados EELS são obtidos (retângulo amarelo). (b) Imagem ADF simultânea e mapas elementares baseados na borda de oxigênio K, ferro e cobalto $L_{2,3}$, gadolínio $M_{4,5}$ e estrôncio $L_{2,3}$. (c) arestas EELS usadas para os mapas elementares.

4.2.3 Análise de XPS

A técnica XPS foi empregada para determinar os estados químicos dos elementos Gd, Sr, Fe, Co e O na amostra $GdSrCoFeO_6$. A Figura 42(a) mostra que o espectro XPS para Gd $4d$ revela dois componentes em 142,1 eV (Gd $4d_{5/2}$) e 146,4 eV ($4d_{3/2}$) [133,134], indicando que o gadolínio existe na forma de Gd^{3+} (11,6 at.%) na amostra $GdSrFeCoO_6$. A forma de linha ampla observada no espectro é típica para terras raras com estados $4f$ parcialmente preenchidas, sendo resultado de uma estrutura de linha intrínseca da divisão multipletto [200,201].

O espectro XPS para Sr $3d$ (Figura 42(a)), que está no lado da energia de ligação inferior da linha Gd $4d$, exibe um sinal de spin-órbita com energias de ligação de 135,2 eV (Sr $3d_{3/2}$) e 131,0 eV (Sr $3d_{5/2}$), que são atribuídos a íons Sr^{2+} no sítio AA' da rede $GdSrFeCoO_6$ (4,9 at.%) [138,139]. Além disso, um componente em 132,9 eV também é observado, o que provavelmente indica Sr^{2+} subcoordenado na camada de terminação do tipo (Gd/Sr)-O na superfície de $GdSrFeCoO_6$ (Sr_{camada} : 5,9 at.%) [140–142].

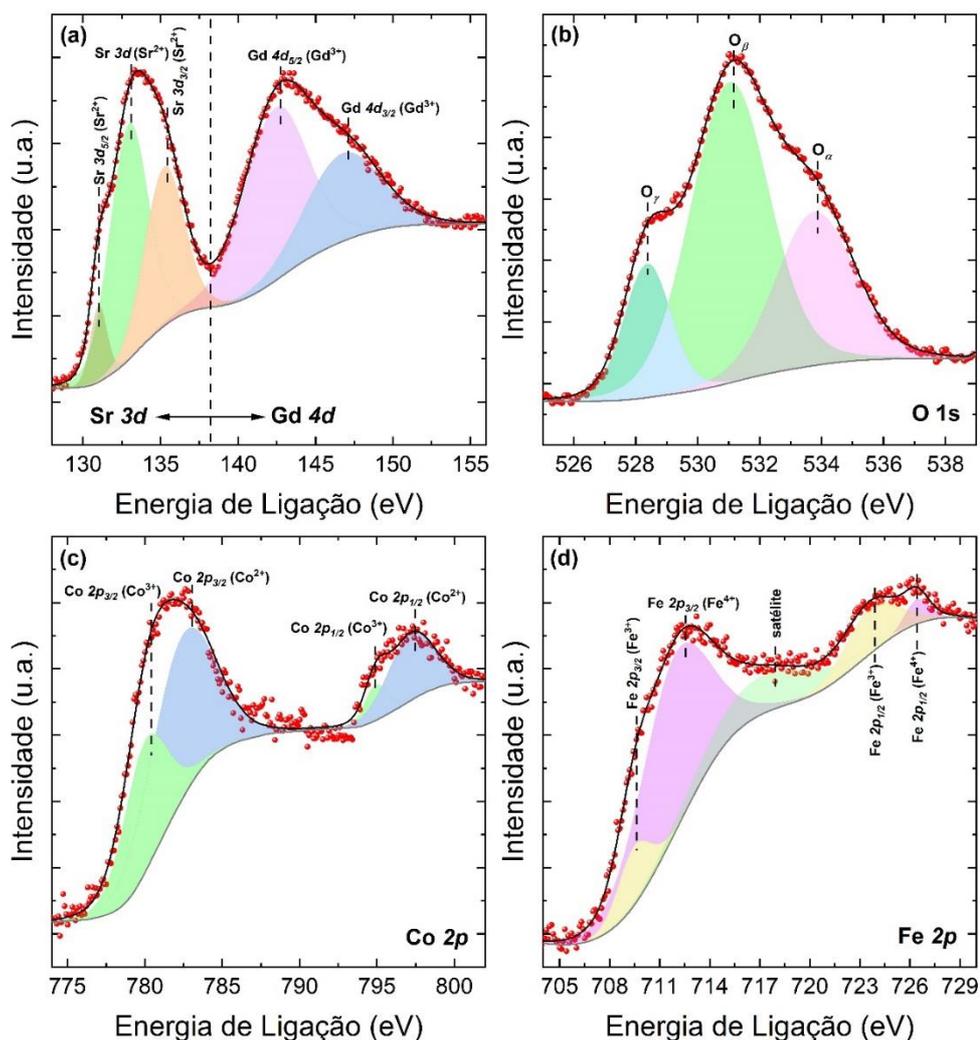


Figura 42: Espectros XPS dos níveis de Sr 3d e Gd 4d (a), O 1s (b), Co 2p (c) e Fe 2p (d) para a dupla perovskita GdSrCoFeO₆.

O espectro do nível O 1s foi deconvoluído em três componentes, conforme mostrado na Figura 42(b). O pico de energia de ligação mais baixo em 528,4 eV (O_γ) pode ser atribuído a átomos de oxigênio ligados a íons Gd/Sr e Fe/Co da rede GdSrFeCoO₆ (O_{rede}: 7,2 at.%) [143,144]. O pico de energia de ligação mais alto em 533,8 eV (O_α) pode ser atribuído a espécies de oxigênio menos ricas em elétrons como uma camada de terminação do tipo Gd/Sr–O (O_{camada}: 13,6 at.%) [145,146]. Por outro lado, o pico mais intenso em 531,0 eV (O_β) corresponde a defeitos de vacâncias de oxigênio de superfície e espécies de oxigênio adsorvidas do tipo O⁻, O²⁻, e OH⁻ (O_{V-ads}: 26.9 at.%) [139,147].

Finalmente, as Figuras 42(c-d) mostram os espectros para as regiões Co 2p e Fe 2p, respectivamente. Na Figura 42(c), dois pares de picos de fotoemissão (Co 2p_{3/2} e Co 2p_{1/2})

foram observados devido ao acoplamento spin-orbita. Os picos ocorridos em 780,0 e 794,9 eV foram atribuídos a Co^{3+} (7,6 at.%), enquanto os picos em 782,4 e 797,2 eV foram atribuídos a Co^{2+} (9,5 at.%) [135]. No caso de Fe 2p na Figura 42(d), os picos que aparecem em 709,5 e 723,7 eV são atribuídos a Fe^{3+} (3,4 at.%), enquanto o componente em 711,7 e 726,4 eV são atribuídos a Fe^{4+} (9.3 at.%) [135]. O pico satélite observado em 718,4 eV indica um estado de valência Fe^{3+} [136]. Desta forma, foi confirmado um estado misto de valências de $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ (1,25%) e $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ (0,37%) na amostra GdSrFeCoO_6 .

4.2.4 Propriedades Magnéticas

A dependência da suscetibilidade magnética (χ) com a temperatura da amostra GdSrCoFeO_6 foi determinada experimentalmente nos protocolos de resfriamento de campo (FC) e resfriamento de campo zero (ZFC) na faixa de temperatura de 1,8-300 K em diferentes campos aplicados $H = 50$ Oe, 500 Oe e 5 kOe, conforme mostra a Figura 43(a). Como pode ser observado, χ aumenta gradualmente com a diminuição da temperatura, comportamento também observado para outras perovskitas duplas como $\text{Gd}_2\text{ZnTiO}_6$ [3], A_2GdSbO_6 (A = Ba, Sr e Ca) [13], $\text{Nd}_2\text{MgRuO}_6$ [202] e $\text{RE}_2\text{CuMnO}_6$ (RE = Gd, Dy, Ho e Er) [203]. No entanto, exibe um pequeno pico pronunciado em torno da temperatura de Curie $T_C \sim 65$ K. Nota-se que esse pico em ~ 65 K é praticamente destruído com o aumento do campo magnético até 5 kOe, o que pode ser atribuído a uma tendência de orientação completa dos spins, ou seja, um subconjunto de spins ainda desacoplados se alinham antiferromagneticamente na direção do campo e induz uma diminuição da magnetização. Há ainda uma pequena diferença entre as curvas ZFC/FC, com uma temperatura de irreversibilidade (T_{irr}) em torno de T_C . Este comportamento é uma característica típica da transição de fase de segunda ordem (SOPT), da ordem ferro/ferrimagnética para o estado paramagnético [5].

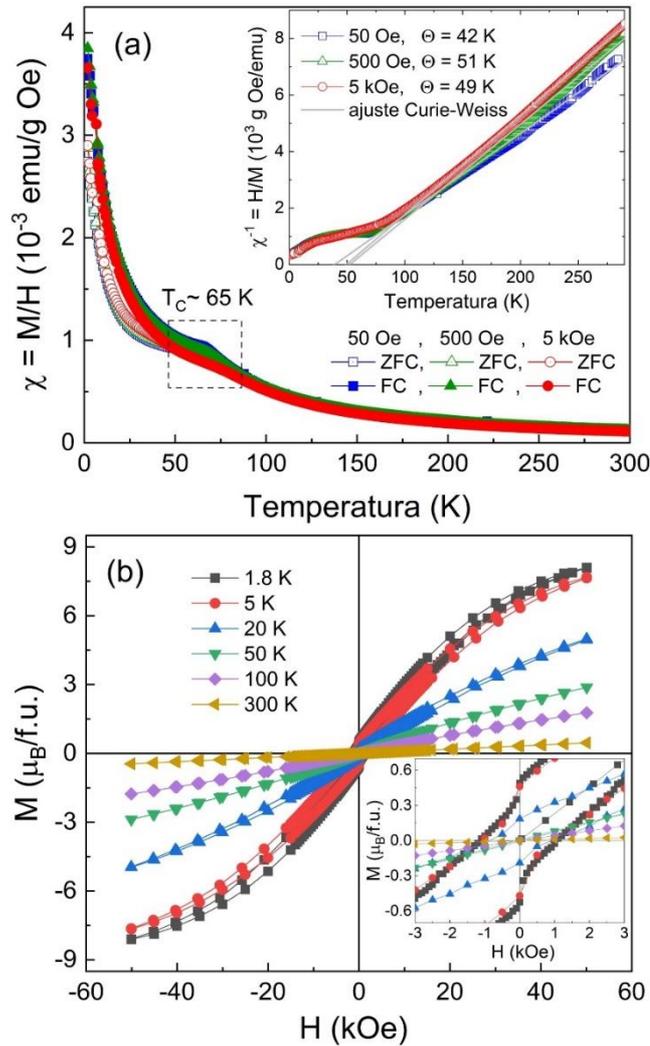


Figura 43: (a) Dependência da magnetização com a temperatura (M - T) para GdSrCoFeO_6 medida em $H_{dc} = 50, 500$ e 5 kOe sob condições de resfriamento de campo zero (ZFC) e resfriamento de campo (FC). A inserção mostra o ajuste de Curie-Weiss na região paramagnética da susceptibilidade inversa ($\chi^{-1} = H/M$) em função da temperatura. (b) Curvas isotérmicas $M(H)$ em diferentes temperaturas de 1.8 a 300 K sob um campo magnético externo de $H = 0$ até ± 50 kOe.

A temperatura de 65 K é bem próxima da observada pela análise DRXS dependente da temperatura em ~ 70 K (ver Figura 40), que caracteriza o efeito magnetoelástico. Na região de baixas temperaturas (< 70 K), as interações Co/Fe-O-Co/Fe e Gd-O-Gd de curto e longo alcance tendem a ser mais fortes devido aos comprimentos médios de ligação $\langle (\text{Co/Fe})-\text{O} \rangle$ e $\langle (\text{Gd/Sr})-\text{O} \rangle$ menores na estrutura (principalmente na direção dos eixos b e c). À medida que a temperatura aumenta (> 70 K), os comprimentos de ligação aumentam consideravelmente após a expansão térmica da rede e, evidentemente, as interações de curto e longo alcance são

enfraquecidas em GdSrCoFeO_6 , resultando na transição magnética da ordem FM/FiM para o estado PM em $T_C \approx 65$ K.

As curvas de suscetibilidade inversa $\chi^{-1}(T)$ com campos aplicados de 50 Oe, 500 Oe e 5 kOe são mostradas na inserção da Figura 43(a). Claramente, as curvas seguem a lei C-W: $\chi = C/T - \Theta$ em alta temperatura ($T > 150$ K). No entanto, abaixo de 100 K, as curvas se desviam completamente da lei C-W formando uma cauda tipo paramagnética com um aumento de intensidade provavelmente associado à contribuição magnética fornecida pelos íons Gd^{3+} [204].

Os ajustes lineares produzem valores positivos Θ_{Weiss} de 42 K (50 Oe), 51 K (500 Oe) e 49 K (5 kOe), o que indica a predominância de interações FM/FiM acima de T_C . Também observa-se que o fator de frustração definido como $f_{\text{frus}} = |\Theta|/T_C$ [205] obtido foi $f_{\text{frus}} = 0,65$; 0,78 e 0,75; respectivamente. Esses valores são menores que 1 e indicam que o sistema não é frustrado geometricamente [189,206,207]. Os momentos paramagnéticos observados μ_{eff} foram 11,1; 10,4 e 10,2 $\mu_B/\text{f.u.}$ para os três campos mencionados (50, 500 Oe e 5 kOe), respectivamente.

O momento magnético efetivo total de GdSrCoFeO_6 foi calculado usando as composições atômicas estimadas a partir da análise XPS como $\mu_{\text{total}} \approx [(\mu_{\text{Gd}^{3+}})^2 + 0.9(\mu_{\text{Co}^{2+}})^2 + 0.2(\mu_{\text{Co}^{3+}})^2 + 0.3(\mu_{\text{Fe}^{3+}})^2 + 0.6(\mu_{\text{Fe}^{4+}})^2]^{1/2} \mu_B$, resultando em $\mu_{\text{total}} = 9,1 \mu_B$, considerando os valores de momentos magnéticos no estado de alto Spin (HS) para Gd^{3+} ($J = 7/2$, $g_J = 2$, $\mu = g_J J \mu_B = 7,0 \mu_B$), Co^{2+} ($S = 3/2$, $\mu = 3,87 \mu_B$), Co^{3+} ($S = 2$, $\mu = 4,9 \mu_B$), Fe^{3+} ($S = 5/2$, $\mu = 5,92 \mu_B$), e Fe^{4+} ($S = 1$, $\mu = 2,82 \mu_B$). Naturalmente, este valor é um pouco menor do que o teoricamente esperado de $\mu_{\text{theo}} = 11,05 \mu_B$ considerando apenas valência 3+ para os íons Co e Fe. Isso se deve à presença de Sr^{2+} compartilhando o mesmo sítio Gd^{3+} , o que enfraquece as interações de curto alcance $\text{Gd}^{3+}\text{-O-Gd}^{3+}$ e resulta em um momento magnético menor em GdSrCoFeO_6 .

O ordenamento magnético de GdSrCoFeO_6 também foi caracterizado através de curvas de magnetização isotérmica $M(H)$ realizadas em diferentes temperaturas de 1,8; 5; 20; 50; 100 e 300 K sob um campo magnético aplicado de $H = 0$ até ± 50 kOe, conforme mostrado na Figura 43(b). Observa-se que o momento magnético diminui gradualmente com o aumento da temperatura de 1,8 até 300 K. Além disso, a magnetização em baixas temperaturas (< 20 K) tende a saturar até 50 kOe, enquanto em $T > 20$ K as curvas são linhas retas típicas de um

comportamento PM. O comportamento de insaturabilidade está relacionado à presença de desordem antissítio [208,209], que favorece as interações de supertroca antiferromagnéticas Fe–O–Fe e Co–O–Co presentes nas cadeias octaédricas e dificulta a ordenação FM completa da amostra GdSrCoFeO₆ até o campo aplicado de 50 kOe. Notou-se ainda que o valor do momento magnético observado de 7,88 μ_B /f.u. da curva M(H) a 1,8 K (ver a Figura 43(b)), está de acordo com o calculado teoricamente apenas para íons Gd³⁺ de 7,0 μ_B , indicando que a magnetização em baixas temperaturas se deve principalmente aos íons Gd. Por fim, o valor de $\mu_{\text{total}} = 9,1 \mu_B$ acima de T_C é maior que o momento efetivo do íon Gd³⁺ (7,0 μ_B) no estado PM, sugerindo que o magnetismo de GdSrCoFeO₆ resulta da contribuição dos íons de Gd³⁺ ($J = 7/2$), quanto dos íons Co^{2+/3+} ($S = 3/2$, $S = 2$) e Fe^{3+/4+} ($S = 5/2$, $S = 1$).

Além disso, foram realizadas medidas de calor específico (C_p) em função da temperatura nos campos de 0 e 9 T, conforme mostra a Figura 44(a). Em geral, a curva $C_p(T)$ mostra um pico em torno da temperatura de transição magnética. Curiosamente, não há transição perceptível na curva $C_p(T)$ perto de T_C para a amostra GdSrCoFeO₆. No entanto, as curvas C_p/T vs. T , mostradas na inserção superior esquerda da Figura 44(a), revelam uma curvatura larga pronunciadamente convexa em ~18 K e outra menos larga para cima em ~5 K. O pico em ~5 K (curva em 9 T) corresponde ao início da ordenação AFM dos momentos magnéticos de Gd³⁺; enquanto que, em ~18 K, é atribuído à contribuição de Schottky que surge de transições de campo cristalino relacionadas, principalmente, aos elétrons f de Gd³⁺. Comportamento semelhante é comumente observado em outros compostos de perovskita dupla [42,156,165]. Essas anomalias são características de sistemas desordenados, para os quais, as interações magnéticas concorrentes levam a correlações de curto alcance [18].

A inserção inferior direita na Figura 44(a) mostra a curva da temperatura de Debye (θ_D) em função da temperatura. Como pode ser visto, a curva segue uma certa linearidade até ~18 K, resultando em θ_D de ~ 270 e 220 K para os campos 0 e 9 T, respectivamente. Em seguida, mostra uma tendência de saturação até 180 K, resultando em $\theta_D \sim 518$ K. Valores semelhantes foram observados para outros materiais [210]. Esse alto valor de θ_D pode favorecer um melhor efeito magnetocalórico apresentando uma baixa entropia de rede durante os ciclos recuperativos [39].

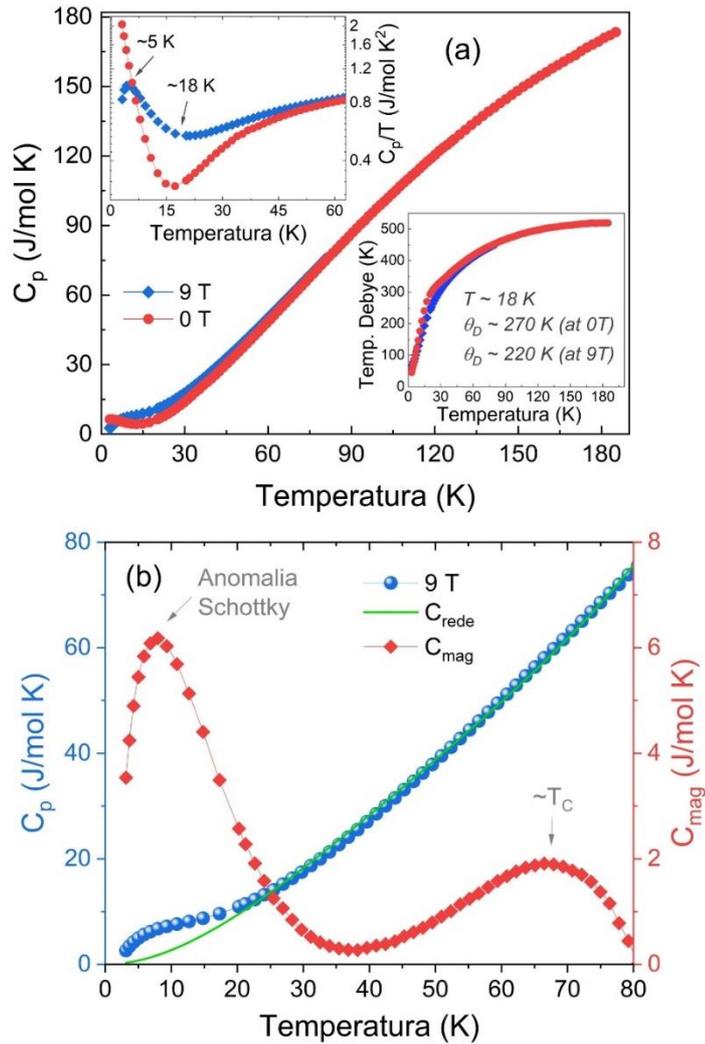


Figura 44: (a) Curvas de calor específico $C_p(T)$ em 0 e 9 T. (b) Curvas $C_{mag}(T)$ e $C_{rede}(T)$ a 9 T extraídas através das equações (37) e (38).

A Figura 44(b) mostra a curva $C_p(T)$ em 9 T no intervalo de 2 até 80 K (bolas azuis), onde é possível notar claramente uma característica em forma de corcova estendendo-se de 2 até 20 K. Geralmente, isso é atribuído a uma contribuição magnética (C_{mag}) em $C_p(T)$, pois a contribuição de elétrons é muito fraca em baixa temperatura. Assumindo que a contribuição de elétrons é desprezível em baixa temperatura, o método para separar o C_{mag} de $C_p(T)$ consiste na subtração a contribuição da rede (C_{rede}) da capacidade calorífica de C_p , seguindo a relação [13]:

$$C_{mag}(T, H) = C_{total}(T, H) - C_{rede}(T, H), \quad (37)$$

onde C_{rede} pode ser ajustado através dos dados C_p vs. T com a equação polinomial:

$$C_{rede} = aT^3 + bT^5 + cT^7, \quad (38)$$

onde a , b e c são constantes a serem ajustadas. O ajuste de C_{rede} pela equação (38) é mostrado também na Figura 44(b) como uma linha verde. Na curva $C_{mag}(T)$ da Figura 44(b) (curva vermelha), dois picos amplos e bem definidos estão centrados em ~ 10 e ~ 70 K. O primeiro combina muito bem com a anomalia Schottky relacionada principalmente aos íons Gd [211], enquanto que o segundo pode ser associado à temperatura de transição magnética T_C da ordem FM/FiM para o estado PM.

Para investigar um possível comportamento de Spin-Glass (SG) em GdSrCoFeO_6 , medidas de susceptibilidade magnética ac (χ_{ac}') na parte real foram realizadas em uma faixa de temperatura de 5 a 150 K sob um campo de condução $H_{ac} = 1$ Oe em diferentes frequências de 100 Hz até 10 kHz, como mostrado na Figura 45. O ombro de baixa intensidade em ~ 68 K não revela uma dependência de frequência significativa, o que indica a ausência de qualquer comportamento de SG em GdSrCoFeO_6 . Recentemente, comportamento semelhante foi observado em $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CoNbO}_6$ [212] e $\text{Gd}_2\text{CoMnO}_6$ [213].

Por outro lado, o valor da temperatura do ombro de ~ 68 K coincide perfeitamente com a temperatura T_C , anteriormente mostrada pelas curvas $\chi(T)$ e $C_{mag}(T)$. Além disso, $\chi_{ac}'(T)$ sob diferentes campos magnéticos externos de $H = 0,0; 0,5; 5,0$ e 15 kOe (inserção da Figura 45) não revelam qualquer dependência significativa, mas apenas uma intensidade de pico decrescente com o aumento do campo. Portanto, nenhuma evidência de natureza semelhante a SG foi observada para a amostra GdSrCoFeO_6 .

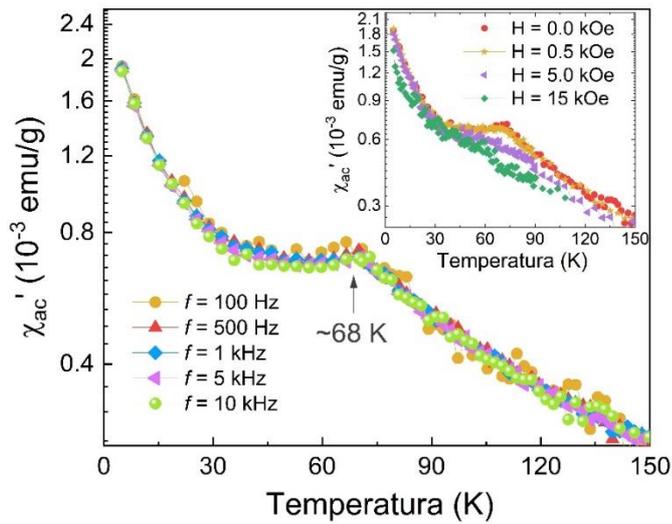


Figura 45: Dependência de χ_{ac}' com a temperatura medida em diferentes frequências de $f = 100 \text{ Hz}$ a 10 kHz para a amostra de GdSrCoFeO_6 . A inserção mostra as curvas $\chi_{ac}'(T)$ sob diferentes campos de $H = 0,0; 0,5; 5,0$ e 15 kOe .

4.2.5 Comportamento Crítico e Efeito Magnetocalórico

Para investigar o comportamento crítico e o Efeito Magnetocalórico (MCE) em GdSrCoFeO_6 , uma série de curvas de magnetização isotérmica $M(H)$ foram realizadas com aplicação de campo de H até 70 kOe na faixa de temperatura de 5 a 155 K com intervalo $\Delta T = 3 \text{ K}$, como mostrado na Figura 46(a). Como observado, $M(H)$ mostra uma tendência de saturação abaixo de T_C , enquanto acima de T_C aumenta quase linearmente até 70 kOe , caracterizando um estado fundamental PM.

Especificamente, o efeito MCE dos óxidos magnéticos tem uma forte relação com a transição de fase magnética [16], portanto, é crucial confirmar o tipo de ordem magnética de GdSrCoFeO_6 . Para isso, isotermas $M(H)$ foram transformadas em gráficos de Arrott (H/M vs. M^2), mostrados na inserção da Figura 46(a), com base no critério de Banerjee [111] para o modelo de campo médio ($\beta = 0,5$ e $\gamma = 1,0$). Como pode ser observado, as inclinações de todas as curvas são positivas, o que confirma um tipo de transição de fase magnética de segunda ordem (SOPT) em GdSrCoFeO_6 e, portanto, justifica uma análise crítica posterior.

Além disso, o gráfico de Arrott deveria produzir um conjunto de linhas retas paralelas em que a isoterma em T_C deveria cruzar a origem das coordenadas [112,113]. No entanto, em

nosso caso, esse comportamento não foi observado, indicando que o modelo de campo médio não pode caracterizar a tendência crítica de GdSrCoFeO_6 .

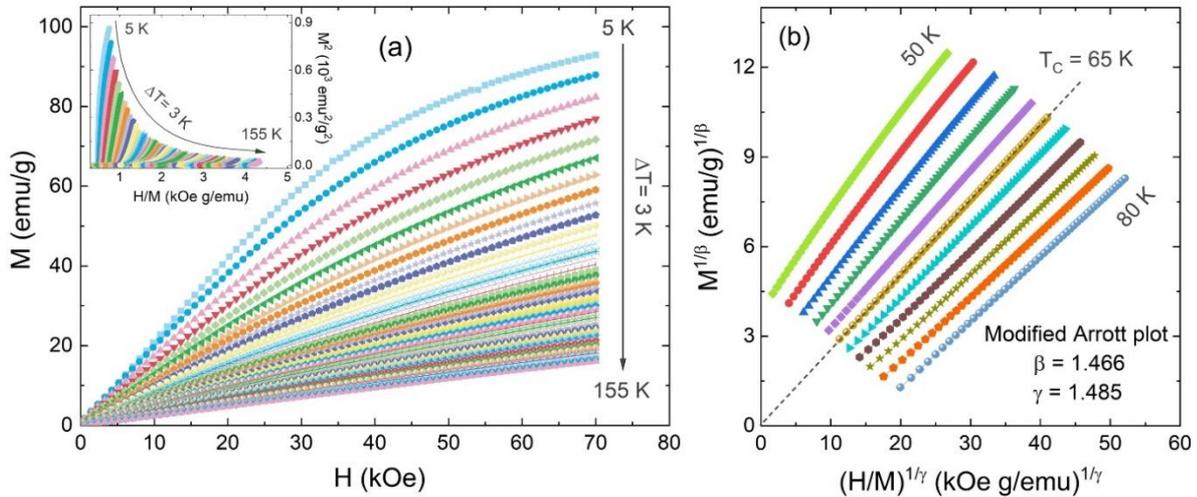


Figura 46: (a) Isotérmicas $M(H)$ medidas em diferentes temperaturas de 5 a 155 K. A inserção mostra o gráfico de Arrott (M^2 vs. H/M). (b) Gráfico de Arrott modificado (M) $^{1/\beta}$ vs. $(H/M)^{1/\gamma}$ construído a partir de dados $M(H)$ com expoentes críticos $\beta = 1,466$ e $\gamma = 1,485$.

Portanto, para investigar detalhadamente o comportamento crítico caracterizado pelos expoentes críticos em GdSrCoFeO_6 , utilizamos vários métodos de análise.

Em primeiro lugar, selecionando adequadamente os expoentes β e γ através do ajuste MAP pelas curvas $(M)^{1/\beta}$ vs. $(H/M)^{1/\gamma}$, um conjunto de linhas retas paralelas na faixa de temperatura de 50 até 80 K é observada em altos campos, conforme mostrado na Figura 46(b), resultando em $\beta = 1,466$ e $\gamma = 1,485$. Os valores obtidos seguem uma relação $\beta \approx \gamma$, bastante distinta de qualquer classe de universalidade convencional.

Em segundo lugar, separados pela isoterma crítica em 65 K, M_S e χ_0^{-1} foram extraídos e plotados em função da temperatura conforme mostrado na Figura 47(a), e analisados conforme as Equações (21) e (23). Os melhores ajustes resultaram em valores de $\beta = 1,468$ com $T_C = 65,13$ K e $\gamma = 1,457$ com $T_C = 65,21$ K. Esses valores são muito consistentes com os obtidos a partir do gráfico de MAP.

Ainda, utilizando a relação de escala de Widom $\delta = 1 + \gamma/\beta$ [18], obteve-se $\delta = 1,993$, que como mostrado na inserção da Figura 47(a), a curva $\ln M$ vs. $\ln H^{1/\delta}$ para a isoterma em T_C

= 65 K obedece à linearidade prevista pela Equação (22). Por outro lado, utilizando-se os valores de β e γ obtidos pelo ajuste MAP na Figura 46(b), revela-se $\delta = 2,013$.

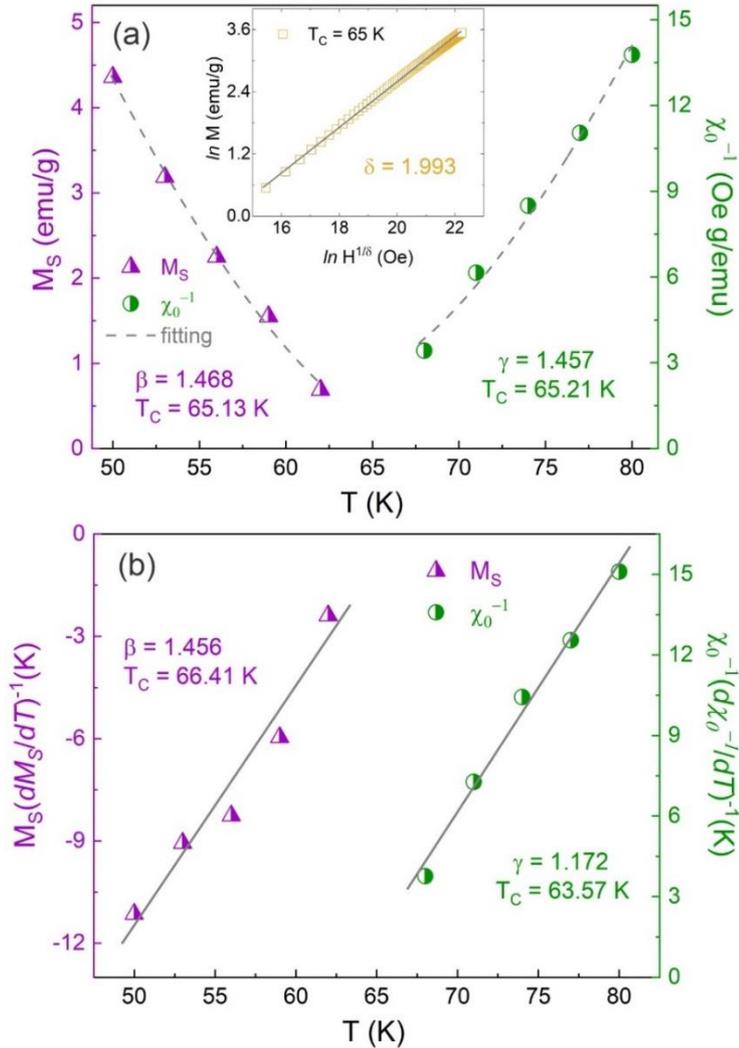


Figura 47: (a) Magnetização espontânea M_S e suscetibilidade magnética inicial inversa χ_0^{-1} dependente da temperatura obtida a partir da extrapolação em campo alto do gráfico de Arrott modificado. A inserção mostra o gráfico $\ln M$ vs. $\ln H^{1/\delta}$ da isoterma em $T_C = 65$ K. (b) Gráfico de Kouvel-Fisher para dados de $M_S(T)$ e $\chi_0^{-1}(T)$.

Em terceiro lugar, os expoentes críticos também podem ser determinados pelo método de Kouvel-Fisher (KF) [214], descrito como:

$$\frac{M_S(T)}{dM_S(T)/dT} = \frac{T-T_C}{\beta} \quad (39)$$

$$\frac{\chi_0^{-1}(T)}{d\chi_0^{-1}(T)/dT} = \frac{T-T_C}{\gamma} \quad (40)$$

Notavelmente, as curvas $M_S(T)[dM_S(T)/dT]^{-1}$ e $\chi_0^{-1}(T)[d\chi_0^{-1}(T)/dT]^{-1}$ dependente da temperatura mostradas na Figura 47(b) produzem linhas retas com inclinações de $1/\beta$ e $1/\gamma$, respectivamente, e as intercepções nos eixos da temperatura são iguais a T_C . Desta forma, os ajustes produzem valores de $\beta = 1,456$ com $T_C = 66,41$ K e $\gamma = 1,172$ com $T_C = 63,57$ K, respectivamente. Evidentemente, os expoentes críticos do método KF são consistentes com os obtidos pelo MAP, o que indica sua autoconsistência.

Os expoentes críticos obtidos por ambos os métodos MAP e KF para a amostra GdSrCoFeO₆ também estão mostrados na Tabela 9, em comparação com os valores para outros compostos com estrutura DP e modelos teóricos.

Tabela 9: Comparação dos expoentes críticos obtidos para GdSrCoFeO₆ pelos métodos MAP e KF com outros compostos DP e modelos teóricos.

composição	método	T_C (K)	β	γ	δ	referência
GdSrCoFeO ₆	MAP	65	1,466	1,485	2,013	este trabalho
	KF	64,99	1,456	1,172	1,805	
Gd ₂ CoMnO ₆	MAP	123	1,18	0,65	1,55	[18]
Nd ₂ CoMnO ₆	MAP	156	0,545	1,131	3,075	[187]
	KF	155,9	0,498	1,190	3,389	
Nd ₂ CrMnO ₆	MAP	80	0,704	0,712	2,01	[113]
	KF	80,3	0,694	0,706	2,02	
mean field			0,5	1,0	3,0	[110]
tricritical mean field			0,25	1,0	5,0	[110]
3D Ising			0,325	1,24	4,82	[110]
3D Heisenberg			0,365	1,386	4,8	[110]
3D xy			0,345	1,316	4,81	[110]

Nas proximidades do ponto de SOPT, o comprimento de correlação divergente leva às leis de escala universal para a magnetização espontânea (M_S), suscetibilidade inicial (χ_0) e magnetização em T_C através de um conjunto de expoentes críticos β , γ e δ [18].

Para certificar a confiabilidade dos expoentes críticos obtidos, a hipótese de escala foi analisada através da Equação (25). Usando os valores de β , δ e T_C obtidos de MAP, representamos o gráfico $M|\epsilon|^{-\beta}$ vs. $H|\epsilon|^{-(\beta+\delta)}$ e o mesmo gráfico na escala logarítmica,

conforme mostrado na Figura 48. As curvas mostram uma tendência colapsada em duas curvas universais diferentes, uma para $T > T_C$ (vermelha) e outra para $T < T_C$ (azul), o que demonstra que os expoentes críticos obtidos aqui são confiáveis e estão de acordo com a hipótese de escala.

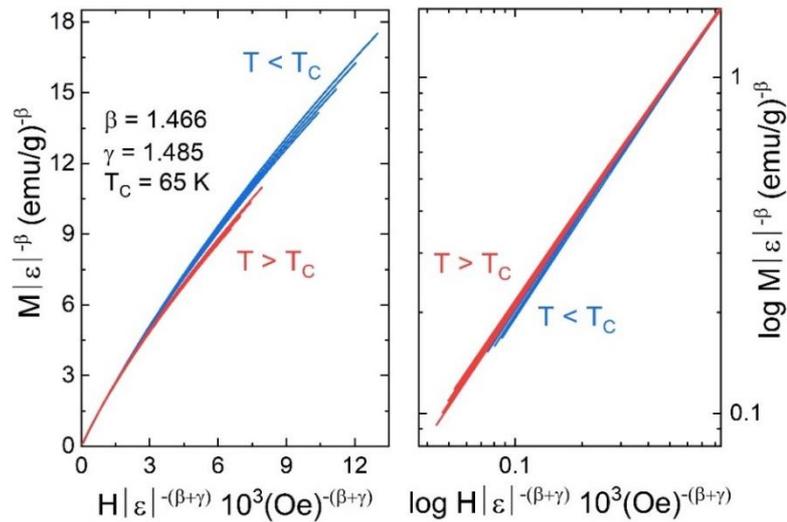


Figura 48: Gráfico da hipótese de escala para curvas em $T < T_C$ e $T > T_C$, e o mesmo gráfico na escala $\log\text{-}\log$.

O MCE foi investigado através da mudança de entropia magnética (ΔS_M) sob diferentes variações de campo magnético (ΔH) obtida a partir da magnetização isotérmica usando a relação aproximada de ΔS_M (magnetização discreta) conforme descrita na Equação (20).

As curvas $-\Delta S_M(T)$ obtidas para GdSrCoFeO_6 sob vários ΔH típicos até 7 T estão apresentadas na Figura 49(a). Todas as curvas mostram valores positivos em toda a faixa de temperatura medida, aumentando progressivamente com a diminuição da temperatura e aumentando gradativamente com o aumento de ΔH , o que está de acordo com o comportamento usual do MCE. Os picos pronunciados em torno de 8 K apresentam um valor máximo de mudança de entropia $-\Delta S_M^{\text{max}}$ de 0,76; 2,91; 5,88; 8,90; 10,77; 12,12 e 12,98 J/kg K para ΔH variando de 0-1 até 0-7 T, respectivamente. Essa ocorrência de $-\Delta S_M^{\text{max}}$ abaixo da T_C pode estar associada a um ordenamento AFM incompleto dos íons Gd^{3+} [20,156].

Comparativamente, o valor ΔS_M^{max} de 12,98 J/kg K em 0-7 T para GdSrCoFeO_6 é maior do que o observado para outras DP como $\text{Er}_2\text{FeCoO}_6$ e $\text{Gd}_2\text{FeCoO}_6$, apresentando valores de 8,85 e 7,82 J/kg K [30], respectivamente. Além disso, o valor obtido para GdSrCoFeO_6 é cerca

de 33,8% da famosa granada de gadolínio gálio ($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ - GGO) comercializada há muito tempo e considerada como material magnetocalórico criogênico de referência com um $\Delta S_M^{max} = 38,4 \text{ J/kg K}$ sob $\Delta H = 0-7 \text{ T}$ em torno de 2 K [180,215]. Por outro lado, ainda está muito abaixo da limitação teórica ($-\Delta S_{M-limit}$) que normalmente é produzida usando a contribuição dos íons Gd^{3+} desacoplados e pode ser aproximadamente avaliada por $-\Delta S_{M-limit} = R \ln(2S + 1)$, onde R apresenta a constante de gás e S apresenta o orbital 4f meio preenchido de íons Gd^{3+} com um grande momento de spin $J = 7/2$ [16]. O $-\Delta S_{M-limit}$ calculado para GdSrCoFeO_6 foi de $75,89 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$. Essa discrepância provavelmente está relacionada à perda adicional de entropia interna da contribuição de fônon, bem como à limitação do valor de ΔH nas medidas, o que poderia levar as curvas $M(H)$ à saturação, e consequentemente maiores $-\Delta S_M^{max}$ poderiam ser alcançados.

Além disso, observamos que $-\Delta S_M^{max}$ segue uma lei de potência como $-\Delta S_M^{max} \approx H^n$, conforme ilustrado na inserção da Figura 49(a), obtendo através do ajuste um valor de $n = 0,75$. Notavelmente, n se desvia do valor de um ferromagneto de campo médio $n = 2/3$ [41], o que pode ser consequência da existência de heterogeneidades locais ou domínios magnéticos na vizinhança da temperatura de ordenação. Valores semelhantes foram relatados para as perovskitas duplas $\text{RE}_2\text{NiMnO}_6$ ($\text{RE} = \text{Ru}, \text{Gd}$ e Tb) [216]. A existência da competição magnética FM/AFM, AFM inclinado e ordenação de longo alcance de íons Gd^{3+} [177,178] pode ser uma possível razão para tal valor de $-\Delta S_M^{max}$ observado em GdSrCoFeO_6 .

Adicionalmente, para esclarecer melhor a natureza da transição de fase FM, analisamos o MCE através de uma curva universal normalizadora, construída fenomenologicamente escalando todas as curvas $-\Delta S_M$ contra o respectivo máximo $-\Delta S_M^{max}$ ($\Delta S_M/\Delta S_M^{max}$), e a temperatura reduzida θ_{\pm} conforme definido nas seguintes equações [110,217]:

$$\theta_- = (T_{pico} - T)/(T_{r1} - T_{pico}), \quad T < T_{pico} \quad (41)$$

$$\theta_+ = (T - T_{pico})/(T_{r2} - T_{pico}), \quad T > T_{pico} \quad (42)$$

onde T_{r1} e T_{r2} são as temperaturas de dois pontos de referência determinados por $\Delta S_M(T_{r1}, T_{r2}) = \frac{1}{2} \Delta S_M^{max}$.

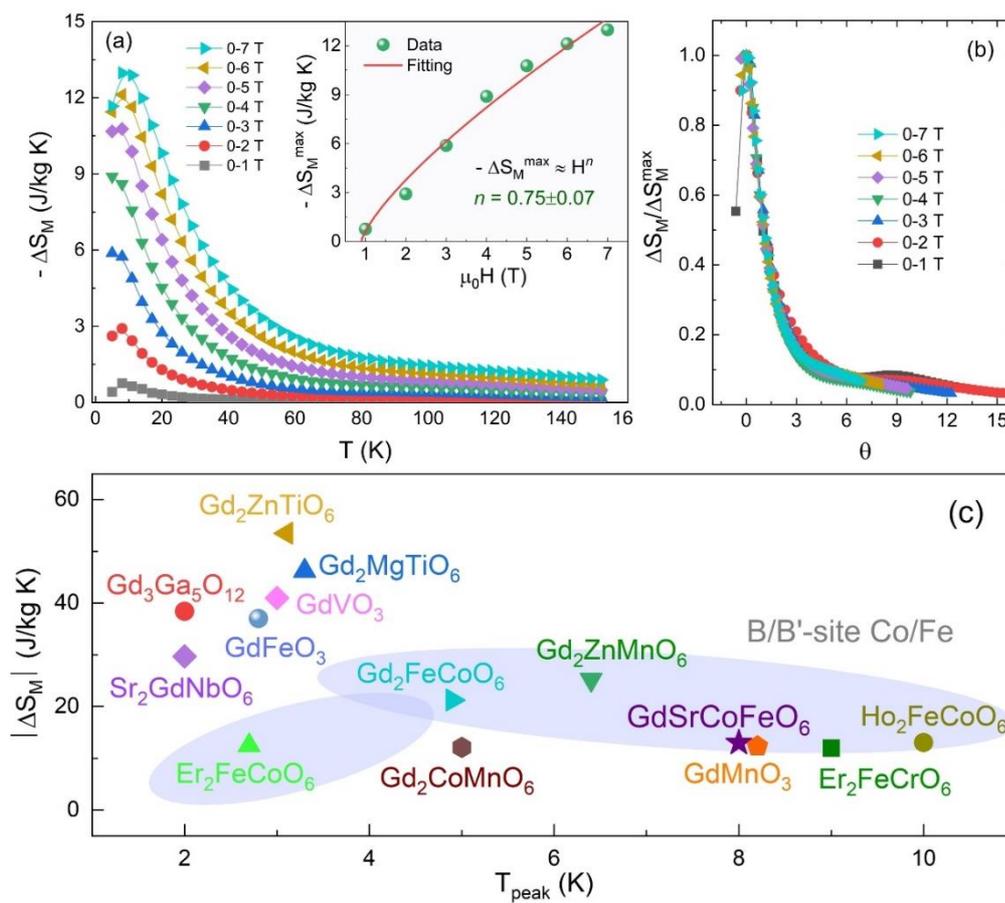


Figura 49: (a) Curvas $-\Delta S_M(T)$ em campos magnéticos variando de 0-1 a 0-7 T para a amostra GdSrCoFeO_6 . (b) Curvas $(\Delta S_M/\Delta S_M^{\max})$ versus temperatura reescalada (θ). (c) comparação do valor $|\Delta S_M|$ de GdSrCoFeO_6 com alguns materiais MCE criogênicos recentemente relatados.

Aplicando este método, todas as curvas $\Delta S_M/\Delta S_M^{\max}(\theta)$ para os campos magnéticos de 0 a 7 T são redimensionadas e colapsadas em uma única curva, conforme mostra a Figura 49(b). Este comportamento é semelhante ao de materiais típicos com SOPT [16,217], o que confirma a observação de um FM-SOPT para nossa amostra GdSrCoFeO_6 . As curvas não colapsadas em $\theta < 0$ são atribuídas à falta de uma temperatura de referência sólida.

A Figura 49(c) resume uma comparação do valor $|\Delta S_M|$ de GdSrCoFeO_6 com alguns materiais MCE criogênicos relatados recentemente [3,5,16,30,31,181,218,219] sob campos de 5 e 7 T, com temperatura de trabalho abaixo de 10 K. De fato, o valor ΔS_M de GdSrCoFeO_6 está bem longe dos melhores valores reportados, devendo ser melhorado para competir com outros materiais considerados bons para aplicações magnetocalóricas criogênicas. No entanto,

sua temperatura de trabalho se move para valores adequados para aplicação em liquefação de hidrogênio [1].

4.2.6 Conclusões Parciais

A análise estrutural revela que a amostra GdSrCoFeO_6 cristaliza em uma estrutura ortorrômbica desordenada ($Pnma$) à temperatura ambiente, na qual os íons $\text{Gd}^{3+}/\text{Sr}^{2+}$ e $\text{Co}^{2+/3+}/\text{Fe}^{3+/4+}$ estão distribuídos aleatoriamente nos seus respectivos sítios. As medidas magnéticas sugerem a presença de ordem predominantemente Ferro/Ferrimagnética abaixo de $T_C \sim 65$ K com interações de supertroca Co/Fe-O-Fe/Co devido a desordem antissítio dos íons Co/Fe , embora o magnetismo seja principalmente contribuído por íons Gd^{3+} . A análise de calor específico revela dois picos largos bem definidos centrados em ~ 10 e ~ 70 K, o que combina muito bem com uma anomalia Schottky (relacionada principalmente a íons Gd) e à transição magnética da ordem FM/FiM para PM, respectivamente. Curiosamente, o acoplamento magnetoelástico observado em torno de 60 K pela análise de DRXS dependente da temperatura coincide com a temperatura de transição magnética T_C . Além disso, estabeleceu-se a natureza da transição de fase magnética usando análise de expoente crítico produzindo valores de $\beta = 1,46(6)/1,45(6)$, $\gamma = 1,48(5)/1,17(2)$ e $\delta = 2,01(3)/1,80(5)$ deduzidas pelo gráfico de Arrott modificado e Kouvel-Fisher, respectivamente. Finalmente, a análise do efeito magnetocalórico mostra um $\Delta S_M^{max} \approx 13 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ em ~ 8 K sob um campo de 0–7 T, que é 33.8% do valor da granada gadolínio-gálio comercializada ($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ - GGO), revelando uma possível alternativa para aplicações magnetocalóricas criogênicas em uma faixa de temperatura de trabalho de liquefação de hidrogênio.

5. Conclusão

Nesta tese, as perovskitas duplas desordenadas em dois sítios, NdSrCoFeO_6 e GdSrCoFeO_6 , foram ineditamente sintetizadas com sucesso utilizando dois métodos de síntese distintos. Através de um estudo detalhado combinando as técnicas de Difração de raios X, Difração de raios X Síncrotron, refinamento Rietveld, Espectroscopia de fotoelétrons de raios X e Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta resolução, as características estruturais e eletrônicas destas perovskitas duplas foram elucidadas.

O estudo aprofundado experimental das propriedades magnéticas por meio de diferentes técnicas como Magnetometria e Espectroscopia Mössbauer, demonstraram que essas perovskitas duplas apresentam características magnéticas multifuncionais e fascinantes. Ao mesmo tempo, se faz necessário avançar ainda mais nesses estudos, principalmente no que diz respeito à natureza magnética microscópica.

Do ponto de vista de aplicabilidade, este trabalho conseguiu desenhar um caminho para possíveis candidatos em aplicações de refrigeração magnética, revelando através da análise de efeito magnetocalórico que, essas perovskitas duplas podem ser arquitetadas magneticamente em ambos os sítios, com elementos terras-raras ou metais de transição, os quais podem influenciar diretamente na resposta magnetocalórica e/ou na temperatura de trabalho.

Finalmente, o comportamento crítico sistematicamente analisado por meio dos expoentes críticos e hipótese de escala para ambas as perovskitas duplas, mostraram que estas não seguem qualquer classe de universalidade convencional. Além disso, esta análise foi fundamental para o entendimento da natureza da transição de fase magnética.

Portanto, as observações e resultados alcançados são fundamentais para o entendimento do comportamento magnético destes materiais, contribuindo para o avanço científico dentro do campo de Física da Matéria Condensada.

Referências

- [1] X. Tang, H. Sepehri-Amin, N. Terada, A. Martin-Cid, I. Kurniawan, S. Kobayashi, Y. Kotani, H. Takeya, J. Lai, Y. Matsushita, T. Ohkubo, Y. Miura, T. Nakamura, and K. Hono, *Magnetic Refrigeration Material Operating at a Full Temperature Range Required for Hydrogen Liquefaction*, Nat. Commun. **13**, 1 (2022).
- [2] A. Gschneidner, V. K. Pecharsky, and A. O. Tsokol, *Recent Developments in Magnetocaloric Materials*, Reports on Progress in Physics, Rep. Prog. Phys. **68**, 1479 (2005).
- [3] Z. Yang, J. Y. Ge, S. Ruan, H. Cui, and Y. J. Zeng, *Cryogenic Magnetocaloric Effect in Distorted Double-Perovskite Gd_2ZnTiO_6* , J. Mater. Chem. C **9**, 6754 (2021).
- [4] V. Franco, J. S. Blázquez, J. J. Ipus, J. Y. Law, L. M. Moreno-Ramírez, and A. Conde, *Magnetocaloric Effect: From Materials Research to Refrigeration Devices*, Prog. Mater. Sci. **93**, 112 (2018).
- [5] P. Xu, Z. Ma, P. Wang, H. Wang, and L. Li, *Excellent Cryogenic Magnetocaloric Performances in Ferromagnetic Sr_2GdNbO_6 Double Perovskite Compound*, Mater. Today Phys. **20**, 100470 (2021).
- [6] V. Franco, J. Y. Law, A. Conde, V. Brabander, D. Y. Karpenkov, I. Radulov, K. Skokov, and O. Gutfleisch, *Predicting the Tricritical Point Composition of a Series of $LaFeSi$ Magnetocaloric Alloys via Universal Scaling*, J. Phys. D: Appl. Phys. **50**, 414004 (2017).
- [7] J. Y. Law, V. Franco, L. M. Moreno-Ramírez, A. Conde, D. Y. Karpenkov, I. Radulov, K. P. Skokov, and O. Gutfleisch, *A Quantitative Criterion for Determining the Order of Magnetic Phase Transitions Using the Magnetocaloric Effect*, Nat. Commun. **9**, 2680 (2018).
- [8] V. Provenzano, A. J. Shapiro, and R. D. Shull, *Reduction of Hysteresis Losses in the Magnetic Refrigerant $Gd_5Ge_2Si_2$ by the Addition of Iron*, Nat. **429**, 853 (2004).
- [9] L. Li and M. Yan, *Recent Progresses in Exploring the Rare Earth Based Intermetallic Compounds for Cryogenic Magnetic Refrigeration*, J. Alloys Compd. **823**, 153810 (2020).
- [10] N. Terada and H. Mamiya, *High-Efficiency Magnetic Refrigeration Using Holmium*, Nat. Commun. **12**, 1212 (2021).
- [11] J. Lyubina, *Magnetocaloric Materials for Energy Efficient Cooling*, J. Phys. D **50**, 053002 (2017).
- [12] Y. Yuan, Y. Wu, X. Tong, H. Zhang, H. Wang, X. J. Liu, L. Ma, H. L. Suo, and Z. P. Lu, *Rare-Earth High-Entropy Alloys with Giant Magnetocaloric Effect*, Acta Mater. **125**, 481 (2017).
- [13] E. C. Koskelo, C. Liu, P. Mukherjee, N. D. Kelly, and S. E. Dutton, *Free-Spin Dominated Magnetocaloric Effect in Dense Gd^{3+} Double Perovskites*, Chem. Mater. **34**, 3440 (2022).
- [14] A. Zeleňáková, P. Hrubovčák, A. Berkutova, O. Šofranko, N. Kučerka, O. Ivankov, A. Kuklin, V. Girman, and V. Zeleňák, *Gadolinium-Oxide Nanoparticles for Cryogenic Magnetocaloric Applications*, Sci. Rep. **12**, 1 (2022).
- [15] M. Falsaperna and P. J. Saines, *Development of Magnetocaloric Coordination Polymers for Low Temperature Cooling*, Dalt. Trans. **51**, 3394 (2022).
- [16] Y. Zhang, Y. Tian, Z. Zhang, Y. Jia, B. Zhang, M. Jiang, J. Wang, and Z. Ren, *Magnetic Properties and Giant Cryogenic Magnetocaloric Effect in B-Site Ordered Antiferromagnetic Gd_2MgTiO_6 Double Perovskite Oxide*, Acta Mater. **226**, 117669 (2022).
- [17] R. C. Sahoo, Y. Takeuchi, A. Ohtomo, and Z. Hossain, *Exchange Bias and Spin Glass States Driven by Antisite Disorder in the Double Perovskite Compound $LaSrCoFeO_6$* , Phys. Rev. B **100**, 214436 (2019).
- [18] M. Das, P. Sarkar, and P. Mandal, *Non-Griffiths-like Cluster Formation in the Double-Perovskite Gd_2CoMnO_6 : Evidence from Critical Behavior*, Phys. Rev. B **101**, 144433 (2020).
- [19] A. Pal, P. Singh, V. K. Gangwar, S. Ghosh, P. Prakash, S. K. Saha, A. Das, M. Kumar, A. K. Ghosh, and S. Chatterjee, *B-Site Disorder Driven Multiple-Magnetic Phases: Griffiths Phase, Re-Entrant Cluster Glass, and Exchange Bias in Pr_2CoFeO_6* , Appl. Phys. Lett. **114**, 252403 (2019).
- [20] D. Mazumdar and I. Das, *Structural, Magnetic, and Magnetocaloric Properties of the Multiferroic Host Double Perovskite Compound Pr_2FeCrO_6* , Phys. Chem. Chem. Phys. **23**, 5596 (2021).
- [21] T. Saha-Dasgupta, *Ferroic Properties in Bi-Component Perovskites: Artificial Superlattices and Naturally Forming Compounds*, J. Phys. Condens **26**, 193201 (2014).
- [22] K. Zhao, J. Chen, H. Li, A. Zheng, and F. He, *Effects of Co-Substitution on the Reactivity of Double Perovskite Oxides $LaSrFe_{2-x}Co_xO_6$ for the Chemical-Looping Steam Methane Reforming*, J. Energy Inst. **92**, 594 (2019).
- [23] S. U. Costilla-Aguilar, M. J. Escudero, R. F. Cienfuegos-Pelaes, and J. A. Aguilar-Martínez, *Double Perovskite $La_{1.8}Sr_{0.2}CoFeO_{5+\delta}$ as a Cathode Material for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells*, J. Alloys Compd. **862**, 158025 (2021).

- [24] S. Ben Hammouda, F. Zhao, Z. Safaei, D. L. Ramasamy, B. Doshi, and M. Sillanpää, *Sulfate Radical-Mediated Degradation and Mineralization of Bisphenol F in Neutral Medium by the Novel Magnetic Sr₂CoFeO₆ Double Perovskite Oxide Catalyzed Peroxymonosulfate: Influence of Co-Existing Chemicals and UV Irradiation*, Appl. Catal. B Environ. **233**, 99 (2018).
- [25] H. Wu, X.-L. Shi, W.-D. Liu, M. Li, H. Gao, W. Zhou, Z. Shao, Y. Wang, Q. Liu, and Z.-G. Chen, *Double Perovskite Pr₂CoFeO₆ Thermoelectric Oxide: Roles of Sr-Doping and Micro/Nanostructuring*, Chem. Eng. J. **425**, 130668 (2021).
- [26] P. Singh, M. Alam, S. Kumar, K. Anand, V. K. Gangwar, S. Ghosh, M. Sawada, K. Shimada, R. K. Singh, A. K. Ghosh, and S. Chatterjee, *Roles of Re-Entrant Cluster Glass State and Spin-Lattice Coupling in Magneto-Dielectric Behavior of Giant Dielectric Double Perovskite La_{1.8}Pr_{0.2}CoFeO₆*, J. Phys. Condens. Matter **32**, 445801 (2020).
- [27] G. R. HariPriya, T. W. Heitmann, D. K. Yadav, G. C. Kaphle, M. P. Ghimire, R. Pradheesh, J. Joshi, P. Vora, K. Sethupathi, V. Sankaranarayanan, and H. S. Nair, *Spin Reorientation in Antiferromagnetic Dy₂FeCoO₆ double Perovskite*, J. Phys. Condens. Matter **33**, 025802 (2020).
- [28] M. Balli, S. Jandl, P. Fournier, and A. Kedous-Lebouc, *Advanced Materials for Magnetic Cooling: Fundamentals and Practical Aspects*, Appl. Phys. Rev. **4**, 021305 (2017).
- [29] R. S. Silva, C. Santos, M. T. Escote, B. F. O. Costa, N. O. Moreno, S. P. A. Paz, R. S. Angélica, and N. S. Ferreira, *Griffiths-like Phase, Large Magnetocaloric Effect, and Unconventional Critical Behavior in the NdSrCoFeO₆ Disordered Double Perovskite*, Phys. Rev. B **106**, 1 (2022).
- [30] Z. Dong and S. Yin, *Structural, Magnetic and Magnetocaloric Properties in Perovskite RE₂FeCoO₆ (RE = Er and Gd) Compounds*, Ceram. Int. **46**, 1099 (2020).
- [31] M. Das and P. Mandal, *Nonlinear Magnetodielectric and Magnetocaloric Properties of Double Perovskite Ho₂FeCoO₆*, Phys. B Condens. Matter **571**, 32 (2019).
- [32] L. S. De Oliveira, F. P. Sabino, D. Z. De Florio, A. Janotti, G. M. Dalpian, and J. A. Souza, *Insulator-Metal Transition in the Nd₂CoFeO₆ Disordered Double Perovskite*, J. Phys. Chem. C **124**, 22733 (2020).
- [33] R. Pradheesh, H. S. Nair, C. M. N. Kumar, J. Lamsal, R. Nirmala, P. N. Santhosh, W. B. Yelon, S. K. Malik, V. Sankaranarayanan, and K. Sethupathi, *Observation of Spin Glass State in Weakly Ferromagnetic Sr₂FeCoO₆ Double Perovskite*, J. Appl. Phys. **111**, 053905 (2012).
- [34] A. Maignan, C. Martin, N. Nguyen, and B. Raveau, *Magnetoresistance in the Ferromagnetic Metallic Perovskite SrFe_{1-x}Co_xO₃*, Solid State Sci. **3**, 57 (2001).
- [35] A. Muñoz, J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, C. de la Calle, and M. T. Fernández-Díaz, *High Pressure Synthesis, Crystal, Magnetic Structure and Magnetotransport of SrFe_{0.5}Co_{0.5}O_{3-δ}*, J. Solid State Chem. **179**, 3365 (2006).
- [36] A. G. Silva, K. L. Salcedo Rodríguez, C. P. Contreras Medrano, G. S. G. Lourenco, M. Boldrin, E. Baggio-Saitovitch, and L. Bufaical, *Griffiths Phase and Spontaneous Exchange Bias in La_{1.5}Sr_{0.5}CoMn_{0.5}Fe_{0.5}O₆*, J. Phys. Condens. Matter **33**, 065804 (2020).
- [37] M. Nasir, M. Khan, S. A. Agbo, S. Bhatt, S. Kumar, and S. Sen, *Evidence of Cluster-Glass and Griffiths-like Phases in Partially Ordered La₂FeMnO₆ double Perovskite*, J. Phys. D. Appl. Phys. **53**, 375003 (2020).
- [38] H. G. Zhang, L. Xie, X. C. Liu, M. X. Xiong, L. L. Cao, and Y. T. Li, *The Reversal of the Spontaneous Exchange Bias Effect and Zero-Field-Cooling Magnetization in La_{1.5}Sr_{0.5}Co_{1-x}Fe_xMnO₆: The Effect of Fe Doping*, Phys. Chem. Chem. Phys. **19**, 25186 (2017).
- [39] Z. Yang, H. Zhang, M. Bai, W. Li, S. Huang, S. Ruan, and Y. J. Zeng, *Large Magnetocaloric Effect in Gadolinium Borotungstate Gd₃BWO₉*, J. Mater. Chem. C **8**, 11866 (2020).
- [40] K. Dey, A. Indra, S. Majumdar, and S. Giri, *Cryogenic Magnetocaloric Effect in Zircon-Type RVO₄ (R = Gd, Ho, Er, and Yb)*, J. Mater. Chem. C **5**, 1646 (2017).
- [41] R. C. Sahoo, S. Das, and T. K. Nath, *Role of Gd Spin Ordering on Magnetocaloric Effect and Ferromagnetism in Sr Substituted Gd₂CoMnO₆ Double Perovskite*, J. Appl. Phys. **124**, 103901 (2018).
- [42] J. Krishna Murthy, K. Devi Chandrasekhar, S. Mahana, D. Topwal, and A. Venimadhav, *Giant Magnetocaloric Effect in Gd₂NiMnO₆ and Gd₂CoMnO₆ Ferromagnetic Insulators*, J. Phys. D. Appl. Phys. **48**, 355001 (2015).
- [43] M. E. Zhitomirsky, *Enhanced Magnetocaloric Effect in Frustrated Magnets*, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **67**, 104421 (2003).
- [44] N. K. Chogondahalli Muniraju, R. Baral, Y. Tian, R. Li, N. Poudel, K. Gofryk, N. Barišić, B. Kiefer, J. H. Ross, and H. S. Nair, *Magnetocaloric Effect in a Frustrated Gd-Garnet with No Long-Range Magnetic Order*, Inorg. Chem. **59**, 15144 (2020).
- [45] L. L. de L. Sousa, *Estudo da Dupla Perovskita La₂MnFeO₆ Preparada por Reação de Estado Sólido*, Tese

- Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande Do Norte (2018).
- [46] M. T. Anderson, K. B. Greenwood, G. A. Taylor, and K. R. Poeppelmeier, *B-Cation Arrangements in Double Perovskites*, Prog. Solid. State Ch. **22**, 197 (1993).
- [47] M. A. Peña and J. L. G. Fierro, *Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides*, Chem. Rev. **101**, 1981 (2001).
- [48] N. A. Spaldin, *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*, Cambridge university press (2010).
- [49] W. D. D. Callister, *Materials Science and Engineering: An Introduction, 10th Australia and New Zealand Edition*, Vol. 12 (2019).
- [50] S. Ghorai, Direct and Indirect Magnetocaloric Properties of First- and Second-Order Phase Transition Materials, Tese de Doutorado, Acta Universitatis Upsaliensis, (2022).
- [51] A. G. Silva and A. G. Silva, *Caracterização Estrutural e Investigação Do Efeito Exchange Bias Espontâneo Na Perovskita Dupla*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Goiás (2021).
- [52] Lei Zhang, High-Pressure Synthesis, Crystal Structures and Physical Properties of Perovskites in R_2O_3 - Mn_2O_3 Systems (R = Rare Earth Elements), Tese de Doutorado, Hokkaido University (2018).
- [53] M. J. Jules, Magnetocaloric e Effect and Critical Behaviour near the Magnetic Phase Transition Temperature in Rare-Earth Compounds, Tese de Doutorado, University of the Western Cape (2018).
- [54] S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*, John Wiley & Sons: Chichester (2006).
- [55] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Vol. 1 (2015).
- [56] C. C. S. BARBOSA, Estudo Da Correlação Do Efeito de Exchange Bias Com a Magnetização Reversa Em Ortocromitas Do Tipo $Nd_{1-x}(Pr,Dy)_xCrO_3$, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Sergipe (2022).
- [57] J. B. Goodenough, *Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites [La,M(II)]MnO₃*, Phys. Rev. **100**, 564 (1955).
- [58] Vít Procházka, Study of Cobaltites and Manganites by NMR and EXAFS Department of Low Temperature Physics, Tese de Doutorado, Charles University in Prague (2009).
- [59] P. W. Anderson and H. Hasegawa, *Considerations on Double Exchange*, Phys. Rev. **100**, 675 (1955).
- [60] J. Kanamori, *Superexchange Interaction and Symmetry Properties of Electron Orbitals*, J. Phys. Chem. Solids **10**, 87 (1959).
- [61] R. PHATAK, Study of Crystal Structure and Magnetic Properties of Double Perovskite Oxides, Tese de Doutorado, Homi Bhabha National Institute (2017).
- [62] O. Domanov, E. Weschke, T. Saito, H. Peterlik, T. Pichler, M. Eisterer, and H. Shiozawa, *Exchange Coupling in a Frustrated Trimetric Molecular Magnet Reversed by a 1D Nano-Confinement*, Nanoscale **11**, 10615 (2019).
- [63] M. F. Liu, Z. Z. Du, Y. L. Xie, X. Li, Z. B. Yan, and J. M. Liu, *Unusual Ferromagnetism Enhancement in Ferromagnetically Optimal Manganite $La_{0.7-y}Ca_{0.3+y}Mn_{1-y}Ru_yO_3$ ($0 \leq y < 0.3$): The Role of Mn-Ru t_{2g} Super-Exchange*, Sci. Rep. **5**, 9922 (2015).
- [64] P. Orgiani, A. Galdi, C. Aruta, V. Cataudella, G. De Filippis, C. A. Perroni, V. Marigliano Ramaglia, R. Ciancio, N. B. Brookes, M. Moretti Sala, G. Ghiringhelli, and L. Maritato, *Multiple Double-Exchange Mechanism by Mn^{2+} Doping in Manganite Compounds*, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **82**, 205122 (2010).
- [65] R. S. Fishman, *Spin Dynamics of Double-Exchange Manganites with Magnetic Frustration*, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **70**, 012403 (2004).
- [66] G. Zhang, H. Chen, Z. Gu, P. Zhang, T. Zeng, and F. Huang, *Facile Synthesis, Magnetic and Electric Characterization of Mixed Valence $La_{0.75}K_{0.25}AMnTiO_6$ (A = Sr and Ba) Perovskites*, Inorg. Chem. **56**, 10404 (2017).
- [67] J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond* (Interscience Publishers, 1963).
- [68] J. W. G. Bos and J. P. Attfield, *Magnetic Frustration in $(LaA)CoNbO_6$ (A = Ca, Sr, and Ba) Double Perovskites*, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **70**, 174434 (2004).
- [69] E. N. Caspi, J. D. Jorgensen, M. V. Lobanov, and M. Greenblatt, *Structural Disorder and Magnetic Frustration in $ALaMnMoO_6$ (A = Ba, Sr) Double Perovskites*, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **67**, 134431 (2003).
- [70] J. E. Greedan, *Geometrically Frustrated Magnetic Materials*, J. Mater. Chem. **11**, 37 (2001).
- [71] L. Ortega-San Martin, J. P. Chapman, L. Lezama, J. J. Saiz Garitaonandia, J. Sánchez Marcos, J. Rodríguez-Fernández, M. I. Arriortua, and T. Rojo, *Spin-Glass Behaviour in the Double Perovskite " Sr_2FeTeO_6 " Due to Mis-Site Disorder and Cation Vacancy Formation*, J. Mater. Chem. **16**, 66 (2006).
- [72] A. Poddar, R. N. Bhowmik, I. P. Muthuselvam, and N. Das, *Evidence of Disorder Induced Magnetic Spin Glass Phase in Sr_2FeMoO_6 Double Perovskite*, J. Appl. Phys. **106**, 073908 (2009).
- [73] J. Vannimenus and G. Toulouse, *Theory of the Frustration Effect. II. Ising Spins on a Square Lattice*, J. Phys.

- C Solid State Phys. **10**, 537 (1977).
- [74] J. Villain, *Spin Glass with Non-Random Interactions*, J. Phys. C Solid State Phys. **10**, 1717 (1977).
- [75] E. Feng, *Magnetic Order and Excitation in Frustrated Pyrochlore 5d - Transition Metal Oxides*, Vol. 187 (2018).
- [76] R. Moessner and A. P. Ramirez, *Geometrical Frustration*, Phys. Today **59**, 24 (2006).
- [77] L. Balents, *Spin Liquids in Frustrated Magnets*, Nat. **464**, 199 (2010).
- [78] J. Drisko, T. Marsh, and J. Cumings, *Topological Frustration of Artificial Spin Ice*, Nat. Commun. **8**, 14009 (2017).
- [79] A. B. Kademane, *Investigation of Crystal Field, Magnetic Frustration and Magnetization Reversal Effects in 4f and 3d Oxides*, University in Stavanger (2022).
- [80] A. P. Ramirez, *Strongly Geometrically Frustrated Magnets*, Annu. Rev. Mater. Sci. **24**, 453 (1994).
- [81] P. Papon, J. Leblond, and P. H. E. Meijer, *The Physics of Phase Transitions: Concepts and Applications*, Springer-Verlag, Berlin and Heidelberg (2002).
- [82] F. P. Fernandes, *Estudo Do Comportamento Crítico Do Modelo Blume-Capel Spin-1 Nas Redes Aleatórias de Voronoi-Delaunay*, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Sergipe (2015).
- [83] S. Saha, A. Dutta, S. Gupta, S. Bandyopadhyay, and I. Das, *Origin of the Griffiths Phase and Correlation with the Magnetic Phase Transition in the Nanocrystalline Manganite $La_{0.4}(Ca_{0.5}Sr_{0.5})_{0.6}MnO_3$* , Phys. Rev. B **105**, 1 (2022).
- [84] R. B. Griffiths, *Nonanalytic Behavior above the Critical Point in a Random Ising Ferromagnet*, Phys. Rev. Lett. **23**, 17 (1969).
- [85] P. Tong, B. Kim, D. Kwon, T. Qian, S. I. Lee, S. W. Cheong, and B. G. Kim, *Griffiths Phase and Thermomagnetic Irreversibility Behavior in Slightly Electron-Doped Manganites $Sm_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($0.80 \leq x \leq 0.92$)*, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **77**, 184432 (2008).
- [86] A. K. Pramanik and A. Banerjee, *Griffiths Phase and Its Evolution with Mn-Site Disorder in the Half-Doped Manganite $Pr_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{1-y}Ga_yO_3$ ($Y=0.0, 0.025, \text{ and } 0.05$)*, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **81**, 024431 (2010).
- [87] D. Nozadze and T. Vojta, *Quantum Griffiths Singularities in Ferromagnetic Metals*, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **85**, 174202 (2012).
- [88] N. Markovic, *Randomness Rules: Disorder Can Have Dramatic Effects on Quantum Transitions*, Sci. **350**, 509 (2015).
- [89] P. T. Phong, L. T. T. Ngan, N. V. Dang, L. H. Nguyen, P. H. Nam, D. M. Thuy, N. D. Tuan, L. V. Bau, and I. J. Lee, *Griffiths-like Phase, Critical Behavior near the Paramagnetic-Ferromagnetic Phase Transition and Magnetic Entropy Change of Nanocrystalline $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$* , J. Magn. Magn. Mater. **449**, 558 (2018).
- [90] K. Ghosh, C. Mazumdar, R. Ranganathan, and S. Mukherjee, *Griffiths Phase Behaviour in a Frustrated Antiferromagnetic Intermetallic Compound*, Sci. Rep. **5**, 15801 (2015).
- [91] I. N. Bhatti, I. N. Bhatti, R. N. Mahato, and M. A. H. Ahsan, *Magnetic Behavior, Griffiths Phase and Magneto-Transport Study in 3d Based Nano-Crystalline Double Perovskite Pr_2CoMnO_6* , Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys. **383**, 2326 (2019).
- [92] J. Deisenhofer, D. Braak, H. A. Krug Von Nidda, J. Hemberger, R. M. Eremina, V. A. Ivanshin, A. M. Balbashov, G. Jug, A. Loidl, T. Kimura, and Y. Tokura, *Observation of a Griffiths Phase in Paramagnetic $La_{1-x}Sr_xMnO_3$* , Phys. Rev. Lett. **95**, 257202 (2005).
- [93] R. S. Silva, J. F. D. Fontes, N. S. Ferreira, R. S. Gonçalves, M. E. H. M. da Costa, and P. Barrozo, *Structural Phase Transition and Suppressed Griffiths-like Phase Induced by Sr^{2+} -Doping in $LaCr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ Compound*, J. Magn. Magn. Mater. **546**, 168851 (2022).
- [94] W. Wang, J. Fan, X. Zhong, C. Ma, Y. E. Yang, D. Hu, F. Qian, Y. Zhu, C. Wang, and H. Yang, *Emergence of Griffiths Phase and Exploiting Magnetic Ordering State in the Intermetallic $LaCeCo_7$* , J. Magn. Magn. Mater. **529**, 167868 (2021).
- [95] K. Aswathi, J. P. Palakkal, and M. R. Varma, *Observation of Griffiths-like Phase in Y_2CrMnO_6 Perovskites*, J. Magn. Magn. Mater. **514**, 167276 (2020).
- [96] P. Weiss and A. Piccard, *Le Phénomène Magnétocalorique*, J. Phys. Théorique Appliquée **7**, 103 (1917).
- [97] E. Warburg, *Magnetische Untersuchungen*, Ann. Phys. **249**, 141 (1881).
- [98] L. M. Moreno-Ramírez, *Methods for the Analysis of Thermomagnetic Phase Transitions of Magnetocaloric Materials*, Univ. Sevilla 180 (2019).
- [99] V. Franco, J. S. Blázquez, and A. Conde, *Field Dependence of the Magnetocaloric Effect in Materials with a Second Order Phase Transition: A Master Curve for the Magnetic Entropy Change*, Appl. Phys. Lett. **89**, 222512 (2006).

- [100] R. Das, A. Midya, M. Kumari, A. Chaudhuri, X. Yu, A. Rusydi, and R. Mahendiran, *Enhanced Magnetocaloric Effect Driven by Hydrostatic Pressure in Na-Doped LaMnO₃*, *J. Phys. Chem. C* **123**, 3750 (2019).
- [101] S. Tillaoui, A. El Boubekri, A. Essoumhi, M. Sajjeddine, E. K. Hlil, R. Moubah, M. Sahlaoui, A. Razouk, and H. Lassri, *Structural, Magnetic, Magnetocaloric Properties and Critical Behavior of La_{0.62}Nd_{0.05}Ba_{0.33}MnO₃ Elaborated by Co-Precipitation Process*, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **266**, 115052 (2021).
- [102] S. Mondal, A. Midya, M. M. Patidar, V. Ganesan, and P. Mandal, *Magnetic and Magnetocaloric Properties of Layered van Der Waals CrCl₃*, *Appl. Phys. Lett.* **117**, 092405 (2020).
- [103] G. Oliveira, *Local Probing Spinel and Perovskite Complex Magnetic Systems*, Univ. Porto 262 (2017).
- [104] K. A. Gschneidner and V. K. Pecharsky, *Thirty Years of near Room Temperature Magnetic Cooling: Where We Are Today and Future Prospects*, *Int. J. Refrig.* **31**, 945 (2008).
- [105] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, *Giant Magnetocaloric Effect in Gd₅(Si₂Ge₂)*, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 9444 (1997).
- [106] Beth Brindle, *Magnetic Air Conditioners: A High Tech Way Of Keeping Cool*, <https://access-inc.com/the-future-of-air-conditioning/>.
- [107] H. E. Stanley and V. K. Wong, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, *Am. J. Phys.* **40**, 927 (1972).
- [108] B. Widom, *The Critical Point and Scaling Theory*, *Physica* **73**, 107 (1974).
- [109] L. Zhang, D. Menzel, C. Jin, H. Du, M. Ge, C. Zhang, L. Pi, M. Tian, and Y. Zhang, *Critical Behavior of the Single-Crystal Helimagnet MnSi*, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **91**, 024403 (2015).
- [110] X. Yang, J. Pan, S. Liu, M. Yang, L. Cao, D. Chu, and K. Sun, *Critical Behavior and Anisotropic Magnetocaloric Effect of the Quasi-One-Dimensional Hexagonal Ferromagnet PrCrGe₃*, *Phys. Rev. B* **103**, 104405 (2021).
- [111] A. Arrott and J. E. Noakes, *Approximate Equation of State for Nickel near Its Critical Temperature*, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 786 (1967).
- [112] A. Arrott and J. E. Noakes, *Approximate Equation of State for Nickel near Its Critical Temperature*, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 786 (1967).
- [113] Y. Jia, Y. Cheng, H. Wang, Z. Zhang, and L. Li, *Magnetocaloric Properties and Critical Behavior in Double Perovskite RE₂CrMnO₆ (RE = La, Pr, and Nd) Compounds*, *Ceram. Int.* **46**, 25043 (2020).
- [114] L. Zhang, H. Han, M. Ge, H. Du, C. Jin, W. Wei, J. Fan, C. Zhang, L. Pi, and Y. Zhang, *Critical Phenomenon of the near Room Temperature Skyrmion Material FeGe*, *Sci. Rep.* **6**, 22397 (2016).
- [115] J. Rodríguez-Carvajal, *Recent Developments of the Program FULLPROF* (2001).
- [116] M. Klinger and A. Jäger, *Crystallographic Tool Box (CrysTBox): Automated Tools for Transmission Electron Microscopists and Crystallographers*, *J. Appl. Crystallogr.* **48**, 2012 (2015).
- [117] R. A. Brand, *WinNormos Mössbauer Fitting Program*, Universität Duisburg (2002).
- [118] S. N. Qadri, S. B. Qadri, D. H. Wu, R. Goswami, and M. Osofsky, *Structural, Magnetic and Transport Properties of SmBa_xSr_{1-x}Co₂O_{5+δ} (0.1 ≤ x ≤ 0.5)*, *AIP Adv.* **8**, 105316 (2018).
- [119] J.-H. Kim, F. Prado, and A. Manthiram, *Characterization of GdBa_{1-x}Sr_xCo₂O_{5+δ} (0 ≤ x ≤ 1.0) Double Perovskites as Cathodes for Solid Oxide Fuel Cells*, *J. Electrochem. Soc.* **155**, 1023 (2008).
- [120] R. R. Das, P. N. Lekshmi, S. C. Das, and P. N. Santhosh, *Competing Short-Range Magnetic Correlations, Metamagnetic Behavior and Spin-Phonon Coupling in Nd₂CoMnO₆ Double Perovskite*, *J. Alloys Compd.* **773**, 770 (2019).
- [121] R. D. Shannon, *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751 (1976).
- [122] S. M. Borchani, W. C. R. Koubaa, and M. Megdiche, *Structural, Magnetic and Electrical Properties of a New Double-Perovskite LaNaMnMoO₆ Material*, *R. Soc. Open Sci.* **4**, 170920 (2017).
- [123] K. Momma and F. Izumi, *VESTA: A Three-Dimensional Visualization System for Electronic and Structural Analysis*, *J. Appl. Crystallogr.* **41**, 653 (2008).
- [124] N. Das, S. Singh, A. G. Joshi, M. Thirumal, V. R. Reddy, L. C. Gupta, and A. K. Ganguli, *Pr₂FeCrO₆: A Type i Multiferroic*, *Inorg. Chem.* **56**, 12712 (2017).
- [125] K. Aswathi, J. P. Palakkal, P. N. Lekshmi, and M. R. Varma, *A Griffiths-like Phase and Variable Range Hopping of Polarons in Orthorhombic Perovskite Pr₂CrMnO₆*, *New J. Chem.* **43**, 17351 (2019).
- [126] T. K. Mandal and J. Gopalakrishnan, *New Route to Ordered Double Perovskites: Synthesis of Rock Salt Oxides, Li₄MWO₆, and Their Transformation to Sr₂MWO₆ (M = Mg, Mn, Fe, Ni) via Metathesis*, *Chem. Mater.* **17**, 2310 (2005).
- [127] A. Muñoz, J. A. Alonso, M. T. Casais, M. J. Martínez-Lope, and M. T. Fernández-Díaz, *Crystal and Magnetic Structure of the Complex Oxides Sr₂MnMoO₆, Sr₂MnWO₆ and Ca₂MnWO₆: A Neutron Diffraction Study*, *J.*

- Phys. Condens. Matter **14**, 8817 (2002).
- [128] S. Zhao, L. Gao, C. Lan, S. S. Pandey, S. Hayase, and T. Ma, *Oxygen Vacancy Formation and Migration in Double Perovskite Sr_2CrMoO_6 : A First-Principles Study*, RSC Adv. **6**, 43034 (2016).
- [129] J. H. Kim and A. Manthiram, *Layered $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ Perovskite Cathodes for Solid Oxide Fuel Cells: An Overview and Perspective*, J. Mater. Chem. A **3**, 24195 (2015).
- [130] Y. R. Uhm, S. J. Kim, and C. S. Kim, *Charge Structure of the Combined System $(La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3)_{0.7}(La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_3)_{0.3}$ as Investigated by Mössbauer Spectroscopy*, J. Magn. **7**, 18 (2002).
- [131] T. C. Gibb, *Study of Magnetic Relaxation in the Perovskite $SrLaFeSnO_6$ by Mössbauer Spectroscopy*, J. Mater. Chem. **2**, 415 (1992).
- [132] R. Pradheesh, H. S. Nair, V. Sankaranarayanan, and K. Sethupathi, *Large Magnetoresistance and Jahn-Teller Effect in Sr_2FeCoO_6* , Eur. Phys. J. B **85**, 1 (2012).
- [133] T. R. Cummins and R. G. Egdell, *Electron Energy Levels in $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$: A Study by Valence- and Core-Level Photoemission Spectroscopy*, Phys. Rev. B **48**, 6556 (1993).
- [134] S. Raaen and R. D. Parks, *Shakedown Satellites near LIII Absorption Edges*, J. Magn. Mater. **47–48**, 595 (1985).
- [135] K. Tanwar, D. S. Gyan, S. Bhattacharya, S. Vitta, A. Dwivedi, and T. Maiti, *Enhancement of Thermoelectric Power Factor by Inducing Octahedral Ordering in $La_{2-x}Sr_xCoFeO_6$ Double Perovskites*, Phys. Rev. B **99**, 174105 (2019).
- [136] K. F. Hsu, C. L. Wu, S. C. Huang, C. M. Wu, J. R. Hsiao, Y. Te Yo, Y. H. Chen, A. L. Shiau, and C. Y. Chou, *Cathepsin L Mediates Resveratrol-Induced Autophagy and Apoptotic Cell Death in Cervical Cancer Cells*, Autophagy **5**, 451 (2009).
- [137] J. Haber and L. Ungier, *On Chemical Shifts of ESCA and Auger Lines in Cobalt Oxides*, J. Electron Spectros. Relat. Phenomena **12**, 305 (1977).
- [138] B. Liu, Y. Zhang, and L. Tang, *X-Ray Photoelectron Spectroscopic Studies of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ Cathode for Solid Oxide Fuel Cells*, Int. J. Hydrogen Energy **34**, 435 (2009).
- [139] J. Kuyyalil, D. Newby, J. Laverock, Y. Yu, D. Cetin, S. N. Basu, K. Ludwig, and K. E. Smith, *Vacancy Assisted SrO Formation on $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ Surfaces - A Synchrotron Photoemission Study*, Surf. Sci. **642**, 33 (2015).
- [140] J. Santiso, J. Fraxedas, and A. Figueras, *Study of Sr_2FeMoO_6 PLD Films by In Situ XPS*, Surf. Sci. Spectra **9**, 39 (2002).
- [141] J. Santiso, J. Fraxedas, L. Balcells, J. Fontcuberta, and A. Figueras, *In Situ Characterisation of Sr_2FeMoO_6 Films Prepared by Pulsed Laser Deposition*, in *Journal De Physique. IV : JP*, Vol. 11 (2001).
- [142] R. S. Silva, N. S. Ferreira, J. F. D. Fontes, M. E. H. Maia da Costa, and P. Barrozo, *Toward the Stabilization of Perovskite Phase at Low Temperature and Decrease of the Magnetic Ordering by Sr^{2+} -Doping in $LaCrO_3$* , Chem. Phys. Lett. **787**, 139278 (2022).
- [143] N. A. Merino, B. P. Barbero, P. Eloy, and L. E. Cadús, *$La_{1-x}Ca_xCoO_3$ Perovskite-Type Oxides: Identification of the Surface Oxygen Species by XPS*, Appl. Surf. Sci. **253**, 1489 (2006).
- [144] A. K. Opitz, C. Rameshan, M. Kubicek, G. M. Rupp, A. Nanning, T. Götsch, R. Blume, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, G. Rupprechter, B. Klötzer, and J. Fleig, *The Chemical Evolution of the $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\Delta}$ Surface Under SOFC Operating Conditions and Its Implications for Electrochemical Oxygen Exchange Activity*, Top. Catal. **61**, 2129 (2018).
- [145] P. A. W. Van Der Heide, *Systematic X-Ray Photoelectron Spectroscopic Study of $La_{1-x}Sr_x$ -Based Perovskite-Type Oxides*, Surf. Interface Anal. **33**, 414 (2002).
- [146] A. Yan, V. Maragou, A. Arico, M. Cheng, and P. Tsiakaras, *Investigation of a $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ Based Cathode SOFC. II. The Effect of CO_2 on the Chemical Stability*, Appl. Catal. B Environ. **76**, 64 (2007).
- [147] E. K. Abdel-Khalek, M. A. Motawea, M. A. Aboelnasr, and H. H. El-Bahnasawy, *Study the Oxygen Vacancies and Fe Oxidation States in $CaFeO_{3-\delta}$ Perovskite Nanomaterial*, Phys. B Condens. Matter **624**, 413415 (2022).
- [148] G. R. Haripriya, R. Pradheesh, M. N. Singh, A. K. Sinha, K. Sethupathi, and V. Sankaranarayanan, *Temperature Dependent Structural Studies on the Spin Correlated System A_2FeCoO_6 ($A = Sm, Eu, Dy$ and Ho) Using Synchrotron Radiation*, AIP Adv. **7**, 055826 (2017).
- [149] J. P. Bolletta, F. Pomiro, R. D. Sánchez, V. Pomjakushin, G. Aurelio, A. Maignan, C. Martin, and R. E. Carbonio, *Spin Reorientation and Metamagnetic Transitions in $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ Perovskites ($R = Tb, Dy, Ho, Er$)*, Phys. Rev. B **98**, 134417 (2018).
- [150] R. Pradheesh, H. S. Nair, G. R. Haripriya, A. Senyshyn, T. Chatterji, V. Sankaranarayanan, and K. Sethupathi, *Magnetic Glass State and Magnetoresistance in $SrLaFeCoO_6$ Double Perovskite*, J. Phys. Condens. Matter **29**, 095801 (2017).

- [151] W. K. Zhu, C. K. Lu, W. Tong, J. M. Wang, H. D. Zhou, and S. X. Zhang, *Strong Ferromagnetism Induced by Canted Antiferromagnetic Order in Double Perovskite Iridates $(La_{1-x}Sr_x)_2ZnIrO_6$* , Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **91**, 144408 (2015).
- [152] L. Zhang, T. L. Shi, J. J. Cao, S. M. Yan, Y. Fang, Z. D. Han, B. Qian, X. F. Jiang, and D. H. Wang, *Critical Behavior and Magnetocaloric Effect in the Multiferroic Double Perovskite Lu_2NiMnO_6* , J. Alloys Compd. **763**, 613 (2018).
- [153] D. Yang, T. Yang, P. Mukherjee, S. E. Dutton, D. Huo, and M. A. Carpenter, *Strain Coupling and Acoustic Attenuation Associated with Glassy Magnetic Phase Transitions in the Disordered Double Perovskite La_2FeMnO_6* , Phys. Rev. B **99**, 1 (2019).
- [154] A. Haque, R. Das, D. Ghosh, M. Vasundhara, A. Gayen, A. K. Kundu, and M. M. Seikh, *Observation of Predominant Long-Range Ordering by Overcoming the Magnetic Frustration in Cu-Doped La_2MnCoO_6* , J. Phys. Chem. C **125**, 3088 (2021).
- [155] R. C. Sahoo, S. K. Giri, D. Paladhi, A. Das, and T. K. Nath, *Evidence of Cluster-Glass-like State at Low Temperature in Anti-Site Disordered $La_{1.5}Ca_{0.5}CoMnO_6$ Double Perovskite*, J. Appl. Phys. **120**, 033906 (2016).
- [156] J. Y. Moon, M. K. Kim, D. G. Oh, J. H. Kim, H. J. Shin, Y. J. Choi, and N. Lee, *Anisotropic Magnetic Properties and Giant Rotating Magnetocaloric Effect in Double-Perovskite Tb_2CoMnO_6* , Phys. Rev. B **98**, 174424 (2018).
- [157] J. Krishna Murthy, K. D. Chandrasekhar, H. C. Wu, H. D. Yang, J. Y. Lin, and A. Venimadhav, *Antisite Disorder Driven Spontaneous Exchange Bias Effect in $La_{2-x}Sr_xCoMnO_6$ ($0 \leq x \leq 1$)*, J. Phys. Condens. Matter **28**, 086003 (2016).
- [158] S. K. Upadhyay, K. K. Iyer, S. Rayaprol, V. Siruguri, and E. V. Sampathkumaran, *Re-Entrant Spin-Glass Freezing and Magneto-Dielectric Behaviour of Li_3NiRuO_5 , a Layered Rock-Salt Related Oxide*, J. Mater. Chem. C **5**, 5163 (2017).
- [159] P. N. Lekshmi, G. R. Raji, M. Vasundhara, M. R. Varma, S. S. Pillai, and M. Valant, *Re-Entrant Spin Glass Behaviour and Magneto-Dielectric Effect in Insulating Sm_2NiMnO_6 Double Perovskite*, J. Mater. Chem. C **1**, 6565 (2013).
- [160] J. Liu, J. Luo, Q. Han, J. Cao, L. Chen, Y. Song, and L. Chen, *Coexistence of Long-Range Ferromagnetic Ordering and Spin-Glass Behavior Observed in the First Inorganic-Organic Hybrid 1-D Oxalate-Bridging Nona-MnII Sandwiched Tungstoantimonate Chain*, J. Mater. Chem. C **5**, 2043 (2017).
- [161] P. Anil Kumar, R. Mathieu, P. Nordblad, S. Ray, O. Karis, G. Andersson, and D. D. Sarma, *Reentrant Superspin Glass Phase in a $La_{0.82}Ca_{0.18}MnO_3$ Ferromagnetic Insulator*, Phys. Rev. X **4**, 011037 (2014).
- [162] S. Lin, D. F. Shao, J. C. Lin, L. Zu, X. C. Kan, B. S. Wang, Y. N. Huang, W. H. Song, W. J. Lu, P. Tong, and Y. P. Sun, *Spin-Glass Behavior and Zero-Field-Cooled Exchange Bias in a Cr-Based Antiperovskite Compound $PdNCr_3$* , J. Mater. Chem. C **3**, 5683 (2015).
- [163] J. P. Palakkal, C. Raj Sankar, and M. R. Varma, *Multiple Magnetic Transitions, Griffiths-like Phase, and Magnetoresistance in La_2CrMnO_6* , J. Appl. Phys. **122**, 073907 (2017).
- [164] S. Pal, S. Jana, S. Govinda, B. Pal, S. Mukherjee, S. Keshavarz, D. Thonig, Y. Kvashnin, M. Pereiro, R. Mathieu, P. Nordblad, J. W. Freeland, O. Eriksson, O. Karis, and D. D. Sarma, *Peculiar Magnetic States in the Double Perovskite Nd_2NiMnO_6* , Phys. Rev. B **100**, 045122 (2019).
- [165] J. Y. Moon, M. K. Kim, Y. J. Choi, and N. Lee, *Giant Anisotropic Magnetocaloric Effect in Double-Perovskite Gd_2CoMnO_6 Single Crystals*, Sci. Rep. **7**, 16099 (2017).
- [166] I. Fita, I. O. Troyanchuk, T. Zajarniuk, P. Iwanowski, A. Wisniewski, and R. Puzniak, *Exchange Bias Effect and Griffiths Phase Coexistence in the Disordered Cobaltite $Gd_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$* , Phys. Rev. B **98**, 214445 (2018).
- [167] D. Bhoi, N. Khan, A. Midya, M. Nandi, A. Hassen, P. Choudhury, and P. Mandal, *Formation of Nanosize Griffiths-like Clusters in Solid Solution of Ferromagnetic Manganite and Cobaltite*, J. Phys. Chem. C **117**, 16658 (2013).
- [168] A. Pal, P. Singh, V. K. Gangwar, A. G. Joshi, P. Khuntia, G. D. Dwivedi, P. K. Gupta, M. Alam, K. Anand, K. Sethupathi, A. K. Ghosh, and S. Chatterjee, *Probing the Griffiths like Phase, Unconventional Dual Glassy States, Giant Exchange Bias Effects and Its Correlation with Its Electronic Structure in $Pr_{2-x}Sr_xCoMnO_6$* , J. Phys. Condens. Matter **32**, 215801 (2020).
- [169] W. Liu, L. Shi, S. Zhou, J. Zhao, Y. Li, and Y. Guo, *Griffiths Phase, Spin-Phonon Coupling, and Exchange Bias Effect in Double Perovskite Pr_2CoMnO_6* , J. Appl. Phys. **116**, 193901 (2014).
- [170] X. M. Xu, L. Shi, S. Y. Pan, J. Y. Zhao, and R. X. Tong, *Strain-Controlled Oxygen Content and the Cationic Electronegativity in $LaBaCo_2O_{5.5+\delta}$ thin Films*, J. Appl. Phys. **129**, 175301 (2021).
- [171] C. Zobel, M. Kriener, D. Bruns, J. Baier, M. Grüninger, T. Lorenz, P. Reutler, and A. Revcolevschi, *Evidence*

- for a Low-Spin to Intermediate-Spin State Transition in LaCoO_3 , *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **66**, 1 (2002).
- [172] M. Korotin, S. Y. Ezhov, I. Solovyev, V. Anisimov, D. Khomskii, and G. Sawatzky, *Intermediate-Spin State and Properties of LaCoO_3* , *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **54**, 5309 (1996).
- [173] S. Pal, Sharada Govinda, M. Goyal, S. Mukherjee, B. Pal, R. Saha, A. Sundaresan, S. Jana, O. Karis, J. W. Freeland, and D. D. Sarma, *Effect of Anti-Site Disorder on Magnetism in $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$* , *Phys. Rev. B* **97**, 165137 (2018).
- [174] J. P. Palakkal, C. R. Sankar, A. P. Paulose, and M. R. Varma, *Hopping Conduction and Spin Glass Behavior of $\text{La}_2\text{FeMnO}_6$* , *J. Alloys Compd.* **743**, 403 (2018).
- [175] S. Kivelson, *Electron Hopping in a Soliton Band: Conduction in Lightly Doped (CH)X*, *Phys. Rev. B* **25**, 3798 (1982).
- [176] A. Arrott, *Criterion for Ferromagnetism from Observations of Magnetic Isotherms*, *Phys. Rev.* **108**, 1394 (1957).
- [177] D. Mazumdar and I. Das, *Role of 3d-4f Exchange Interaction and Local Anti-Site Defects in the Magnetic and Magnetocaloric Properties of Double Perovskite $\text{Ho}_2\text{CoMnO}_6$ compound*, *J. Appl. Phys.* **129**, 063901 (2021).
- [178] J. Krishnamurthy and A. Venimadhav, *Magnetic Field-Induced Metamagnetic, Magnetocaloric and Pyrocurrent Behaviors of $\text{Eu}_2\text{CoMnO}_6$* , *J. Magn. Magn. Mater.* **500**, 166387 (2020).
- [179] C. L. Li, L. G. Wang, X. X. Li, C. M. Zhu, R. Zhang, H. W. Wang, and S. L. Yuan, *Magnetic Field-Induced Metamagnetism and Magnetocaloric Effect in Double Perovskites $\text{Re}_2\text{CoMnO}_6$ (Re = Sm, Dy)*, *Mater. Chem. Phys.* **202**, 76 (2017).
- [180] Y. Zhang, H. Li, Dan Guo, L. Hou, X. Li, Z. Ren, and G. Wilde, *Cryogenic Magnetic Properties and Magnetocaloric Performance in Double Perovskite $\text{Pr}_2\text{NiMnO}_6$ and $\text{Pr}_2\text{CoMnO}_6$ Compounds*, *Ceram. Int.* **44**, 20762 (2018).
- [181] L. Li, P. Xu, S. Ye, Y. Li, G. Liu, D. Huo, and M. Yan, *Magnetic Properties and Excellent Cryogenic Magnetocaloric Performances in B-Site Ordered $\text{RE}_2\text{ZnMnO}_6$ (RE = Gd, Dy and Ho) Perovskites*, *Acta Mater.* **194**, 354 (2020).
- [182] B. Wu, D. Guo, Y. Wang, and Y. Zhang, *Crystal Structure, Magnetic Properties, and Magnetocaloric Effect in B-Site Disordered $\text{RE}_2\text{CrMnO}_6$ (RE = Ho and Er) Perovskites*, *Ceram. Int.* **46**, 11988 (2020).
- [183] A. K. Pramanik and A. Banerjee, *Critical Behavior at Paramagnetic to Ferromagnetic Phase Transition in $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$: A Bulk Magnetization Study*, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **79**, 214446 (2009).
- [184] Y. Liu and C. Petrovic, *Three-Dimensional Magnetic Critical Behavior in CrI_3* , *Phys. Rev. B* **97**, 014420 (2018).
- [185] L. Su, X. Q. Zhang, Q. Y. Dong, Y. J. Ke, K. Y. Hou, C. S. Liu, and Z. H. Cheng, *Magnetocaloric Effect and Critical Behaviors of R_2NiMnO_6 (R = Eu and Dy) Double Perovskite Oxides*, *J. Alloys Compd.* **746**, 594 (2018).
- [186] M. Jeddi, J. Massoudi, H. Gharsallah, S. I. Ahmed, E. Dhahri, and E. K. Hlil, *Impact of Synthesis Route on Structural, Magnetic, Magnetocaloric and Critical Behavior of $\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ manganite*, *RSC Adv.* **11**, 7238 (2021).
- [187] Y. Li, Q. Lv, S. Feng, K. M. Ur Rehman, X. Kan, and X. Liu, *A Comparative Investigation of B-Site Ordering and Structure, Magnetic, Magnetocaloric Effect, Critical Behavior in Double Perovskite Nd_2BMnO_6 (B = Co and Ni)*, *Ceram. Int.* **47**, 32599 (2021).
- [188] H. Yanagihara, W. Cheong, M. B. Salamon, S. Xu, and Y. Moritomo, *Critical Behavior of Single-Crystal Double Perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$* , *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **65**, 092411 (2002).
- [189] R. P. Madhogaria, R. Das, E. M. Clements, V. Kalappattil, M. H. Phan, H. Srikanth, N. T. Dang, D. P. Kozlenko, and N. S. Bingham, *Evidence of Long-Range Ferromagnetic Order and Spin Frustration Effects in the Double Perovskite $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$* , *Phys. Rev. B* **99**, 104436 (2019).
- [190] K. Ghosh, C. J. Lobb, R. L. Greene, S. G. Karabashev, D. A. Shulyatev, A. A. Arsenov, and Y. Mukovskii, *Critical Phenomena in the Double-Exchange Ferromagnet $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$* , *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4740 (1998).
- [191] N. Khan, A. Midya, K. Mydeen, P. Mandal, A. Loidl, and D. Prabhakaran, *Critical Behavior in Single-Crystalline $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{CoO}_3$* , *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **82**, 064422 (2010).
- [192] A. Rahman, M. U. Rehman, D. Zhang, M. Zhang, X. Wang, R. Dai, Z. Wang, X. Tao, L. Zhang, and Z. Zhang, *Critical Behavior in the Half-Metallic Heusler Alloy Co_2TiSn* , *Phys. Rev. B* **100**, 214419 (2019).
- [193] S. Medling, Y. Lee, H. Zheng, J. F. Mitchell, J. W. Freeland, B. N. Harmon, and F. Bridges, *Evolution of Magnetic Oxygen States in Sr-Doped LaCoO_3* , *Phys. Rev. Lett.* **109**, 157204 (2012).
- [194] M. Chennabasappa, E. Petit, and O. Toulemonde, *Toward Oxygen Fully Stoichiometric $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0.5 \leq x \leq 0.9$) Perovskites: Itinerant Magnetic Mechanism More than Double Exchange One's*, *Ceram. Int.* **46**,

6067 (2020).

- [195] P. M. Raccach and J. B. Goodenough, *A Localized-Electron to Collective-Electron Transition in the System (La, Sr)CoO₃*, *J. Appl. Phys.* **39**, 1209 (1968).
- [196] V. Pralong, V. Caignaert, S. Hébert, C. Marinescu, B. Raveau, and A. Maignan, *Electrochemical Oxidation and Reduction of the La_{0.2}Sr_{0.8}CoO_{3-δ} Phases: Control of Itinerant Ferromagnetism and Magnetoresistance*, *Solid State Ionics* **177**, 815 (2006).
- [197] J. T. Mefford, X. Rong, A. M. Abakumov, W. G. Hardin, S. Dai, A. M. Kolpak, K. P. Johnston, and K. J. Stevenson, *Water Electrolysis on La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} Perovskite Electrocatalysts*, *Nat. Commun.* **7**, 11053 (2016).
- [198] Y. Li, J. Cheng, J. Song, J. A. Alonso, M. T. Fernández-Díaz, and J. B. Goodenough, *Characterization of the Double Perovskite Ba₂Bi_xSc_{0.2}Co_{1.8-x}O_{6-δ} (x = 0.1, 0.2)*, *Chem. Mater.* **24**, 4114 (2012).
- [199] N. Biškup, I. Álvarez-Serrano, M. Veiga, A. Rivera-Calzada, M. Garcia-Hernandez, S. J. Pennycook, and M. Varela, *Mapping Chemical Disorder and Ferroelectric Distortions in the Double Perovskite Compound Sr_{2-x}Gd_xMnTiO₆ by Atomic Resolution Electron Microscopy and Spectroscopy*, *Microsc. Microanal.* **20**, 731 (2014).
- [200] K. Wandelt and C. R. Brundle, *The Interaction of Oxygen with Gadolinium: UPS and XPS Studies*, *Surf. Sci.* **157**, 162 (1985).
- [201] S. P. Kowalczyk, N. Edelstein, F. R. McFeely, L. Ley, and D. A. Shirley, *X-Ray Photoemission Spectra of the 4d Levels in Rare-Earth Metals*, *Chem. Phys. Lett.* **29**, 491 (1974).
- [202] M. P. Sharannia, P. Kayser, S. S. Pillai, B. J. Kennedy, M. Avdeev, R. Nirmala, and P. N. Santhosh, *Observation of Nd Ordering in a Novel Double Perovskite Nd₂MgRuO₆ with Weak Exchange Interaction at B-Site*, *J. Solid State Chem.* **259**, 73 (2018).
- [203] Y. Zhang, B. Zhang, S. Li, J. Zhu, B. Wu, J. Wang, and Z. Ren, *Cryogenic Magnetic Properties and Magnetocaloric Effects (MCE) in B-Site Disordered RE₂CuMnO₆ (RE = Gd, Dy, Ho and Er) Double Perovskites (DP) Compounds*, *Ceram. Int.* **47**, 18205 (2021).
- [204] M. C. Silva-Santana, C. A. Dasilva, P. Barrozo, E. J. R. Plaza, L. De Los Santos Valladares, and N. O. Moreno, *Magnetocaloric and Magnetic Properties of SmFe_{0.5}Mn_{0.5}O₃ Complex Perovskite*, *J. Magn. Magn. Mater.* **401**, 612 (2016).
- [205] M. A. Laguna-Marco, E. Arias-Egido, V. Cuartero, J. Herrero-Albillos, P. Kayser, J. A. Alonso, G. Fabbris, D. Haskel, and T. Irifune, *Probing the Tunability of Magnetism with External Pressure in Metastable Sr₂NiIrO₆ Double Perovskite*, *Phys. Rev. B* **105**, 064421 (2022).
- [206] M. Das, S. Roy, N. Khan, and P. Mandal, *Giant Magnetocaloric Effect in an Exchange-Frustrated GdCrTiO₅ Antiferromagnet*, *Phys. Rev. B* **98**, 104420 (2018).
- [207] M. Goto, T. Oguchi, and Y. Shimakawa, *Geometrical Spin Frustration and Monoclinic-Distortion-Induced Spin Canting in the Double Perovskites Ln₂LiFeO₆ (Ln = La, Nd, Sm, and Eu) with Unusually High Valence Fe⁵⁺*, *J. Am. Chem. Soc.* **143**, 19207 (2021).
- [208] M. García-Hernández, J. L. Martínez, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casais, and J. A. Alonso, *Finding Universal Correlations between Cationic Disorder and Low Field Magnetoresistance in FeMo Double Perovskite Series*, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2443 (2001).
- [209] S. Majumder, M. Tripathi, R. Raghunathan, P. Rajput, S. N. Jha, D. O. de Souza, L. Olivi, S. Chowdhury, R. J. Choudhary, and D. M. Phase, *Mapping the Magnetic State as a Function of Antisite Disorder in Sm₂NiMnO₆ Double Perovskite Thin Films*, *Phys. Rev. B* **105**, 024408 (2022).
- [210] R. Pässler, *Non-Debye Heat Capacity Formula Refined and Applied to GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb*, *AIP Adv.* **3**, 082108 (2013).
- [211] R. L. Vasile, A. A. Godoy, I. Puente Orench, N. M. Nemes, V. A. De La Peña O'Shea, E. Gutiérrez-Puebla, J. L. Martínez, M. Á. Monge, and F. Gándara, *Influence of the Synthesis and Crystallization Processes on the Cation Distribution in a Series of Multivariate Rare-Earth Metal-Organic Frameworks and Their Magnetic Characterization*, *Chem. Mater.* **34**, 7029 (2022).
- [212] A. Kumar, B. Schwarz, H. Ehrenberg, and R. S. Dhaka, *Evidence of Discrete Energy States and Cluster-Glass Behavior in Sr_{2-x}La_xCoNbO₆*, *Phys. Rev. B* **102**, 184414 (2020).
- [213] J. K. Murthy and A. Venimadhav, *4f-3d Exchange Coupling Induced Exchange Bias and Field Induced Hopkinson Peak Effects in Gd₂CoMnO₆*, *J. Alloys Compd.* **719**, 341 (2017).
- [214] J. S. Kouvel and M. E. Fisher, *Detailed Magnetic Behavior of Nickel near Its Curie Point*, *Phys. Rev.* **136**, 1626 (1964).
- [215] J. A. Barclay and W. A. Steyert, *Materials for Magnetic Refrigeration between 2 K and 20 K*, *Cryogenics (Guildf)*. **22**, 73 (1982).
- [216] K. P. Shinde, E. J. Lee, M. Manawan, A. Lee, S. Y. Park, Y. Jo, K. Ku, J. M. Kim, and J. S. Park, *Structural,*

- Magnetic, and Magnetocaloric Properties of R_2NiMnO_6 ($R = Eu, Gd, Tb$)*, Sci. Rep. **11**, 20206 (2021).
- [217] V. Franco and A. Conde, *Scaling Laws for the Magnetocaloric Effect in Second Order Phase Transitions: From Physics to Applications for the Characterization of Materials*, Int. J. Refrig. **33**, 465 (2010).
- [218] Y. Yin, F. Shi, G. Q. Liu, X. Tan, J. Jiang, A. Tiwari, and B. Li, *Spin-Glass Behavior and Magnetocaloric Properties of High-Entropy Perovskite Oxides*, Appl. Phys. Lett. **120**, 082404 (2022).
- [219] I. N. Bhatti and I. N. Bhatti, *Spin Glass Behavior and Critical Analysis across the Magnetic Phase Transition in Gd_2CoMnO_6 : Dc Magnetization and Ac Susceptibility Study*, Curr. Appl. Phys. **39**, 97 (2022).

Produção Científica

Publicações relacionadas ao projeto do Doutorado:

1. **Silva Jr, R. S.**; Santos, C.; Escote, M. T.; Costa, B. F. O.; Moreno, N. O.; Paz, S. P. A.; Angélica, R. S.; Ferreira, N. S. "Griffiths-like phase, large magnetocaloric effect, and unconventional critical behavior in the NdSrCoFeO₆ disordered double perovskite". *PHYSICAL REVIEW B*, 106, 134439 (2022). DOI: [10.1103/PhysRevB.106.134439](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.106.134439).
2. **Silva Jr, R. S.**; Gainza, J.; Santos, C., Rodrigues, J. E.; Dejoie, C.; Huttel, Y.; Biskup, N.; Nemes, N. M.; Martínez, J. L.; Ferreira, N. S.; Alonso, J. A. "Magnetoelastic Coupling and Cryogenic Magnetocaloric Effect in Two-site Disordered GdSrCoFeO₆ Double Perovskite". *CHEMISTRY OF MATERIALS*, Aceito. DOI: [10.1021/acs.chemmater.2c03574](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c03574).
3. **Silva Jr, R. S.**; Gainza, J.; Rodrigues, J. E.; Martínez, L.; Céspedes, E.; Nemes, N. M.; Martínez, J. L.; Alonso, J. A. "High-pressure synthesis, spin-glass behaviour, and magnetocaloric effects in Fe_xTi₂S₄ heideite sulphides". *JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY C*, 10, 15929-15940 (2022). DOI: [10.1039/D2TC02160A](https://doi.org/10.1039/D2TC02160A).

Outras publicações no período do Doutorado:

4. Rodrigues, J. E.; Gainza, J.; Serrano-Sánchez, F.; **Silva Jr, R. S.**; Dejoie, C.; Nemes, N. M.; Dura, O. J.; Martínez, J. L.; Alonso, J. A. "Thermal expansion and rattling behavior of Gd-filled Co₄Sb₁₂ skutterudite determined by high-resolution synchrotron X-ray diffraction." *MATERIALS*, 16(1), 370 (2023). DOI: [10.3390/ma16010370](https://doi.org/10.3390/ma16010370).
5. Matos, R. S.; Attah-Baah, J. M.; Monteiro, M. D.; Costa, B. F.; Mâcedo, M. A.; **Silva Jr, R. S.**; Filho, H. D. F.; Oliveira R. M. P. B.; Ferreira, N. S. "Effect of the amapá-latex chelating agent contents on the microstructure and photocatalytic properties of ZnO nanoparticles." *JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH AND TECHNOLOGY-JMR&T*, 22, 2673-2689 (2023). DOI: [10.1016/j.jmrt.2022.12.119](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.12.119).
6. **Silva Jr, R. S.**; Fontes, J. F. D.; Ferreira, N. S.; Gonçalves, R. S.; Da Costa, M. E. H. M.; Barrozo, P. "Structural phase transition and suppressed Griffiths-like phase induced by Sr²⁺-doping in LaCr_{0.5}Mn_{0.5}O₃ compound". *JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS*, 546, 168851 (2022). DOI: [10.1016/j.jmmm.2021.168851](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168851).
7. **Silva Jr, R. S.**; Ferreira, N. S.; Fontes, J. F. D.; Da Costa, M. E. H. M.; Barrozo, P. "Toward the stabilization of perovskite phase at low temperature and decrease of the magnetic ordering

- by Sr²⁺-doping in LaCrO₃". *CHEMICAL PHYSICS LETTERS*, 787, 139278 (2022). DOI: [10.1016/j.cplett.2021.139278](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.139278).
8. Moraes, C. G. P.; Matos, R. S.; Santos, C.; Talu, S.; Attah-Baah, J. M.; **Silva Jr, R. S.**; Silva, M. S.; Rezende, M. V. S.; Silva, R. S.; Ferreira, N. S. "Investigating the Correlation between the Microstructure and Electrical Properties of FeSbO₄ Ceramics". *MATERIALS*, 15, 6555 (2022). DOI: [10.3390/ma15196555](https://doi.org/10.3390/ma15196555).
 9. Matos, R. S.; Monteiro, M. D. S.; **Silva Jr, R. S.**; Macêdo, M. A.; Paz, S. P. A.; Aangélica, R. S.; Oliveira, R. M. P. B.; Ferreira, N. S. "Novel Amapá latex-mediated synthesis of defective α -Fe₂O₃ nanoparticles with enhanced ferromagnetism and sunlight photocatalytic activity". *CERAMICS INTERNATIONAL*, 48, 28496-28511 (2022). DOI: [10.1016/j.ceramint.2022.06.164](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.06.164).
 10. Ferreira, N. S.; Sasaki, J. M.; **Silva Jr, R. S.**; Attah-Baah, J. M.; Macêdo, M. A. "Visible-Light-Responsive Photocatalytic Activity Significantly Enhanced by Active [V_{Zn} + V_O⁺] Defects in Self-Assembled ZnO Nanoparticles". *INORGANIC CHEMISTRY*, 60, 4475-4496 (2021). DOI: [10.1021/acs.inorgchem.0c03327](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03327).
 11. **Silva Jr, R. S.**; Otsuka, A. M.; Ferreira, Nilson S. "Al³⁺-doping dependence on structural phase evolution in the LaCrO₃ compound studied using atomistic simulation". *JOURNAL OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS*, 148, 109734 (2021). DOI: [10.1016/j.jpics.2020.109734](https://doi.org/10.1016/j.jpics.2020.109734).
 12. Otsuka, A. M.; **Silva Jr, R. S.**; Santos, C.; Ferreira, N. S.; Rezende, M. V. S.; Santos, M. A. C. "Effect of chemical and hydrostatic pressures on the structural and mechanical properties of orthorhombic rare-earth". *COMPUTATIONAL MATERIALS SCIENCE*, 197, 110691 (2021). DOI: [10.1016/j.commatsci.2021.110691](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110691).
 13. **Silva Jr, R. S.**; Matos, R. S.; Andrade, R.; Oliveira, R. M. P. B.; Resende, C. X.; Paz, S. P. A.; Angélica, R. S.; Ferreira, N. S. "Green synthesis of LaCrO₃ powder mediated by the extract of the Amazon rain forest native plant Himatanthus drasticus (Mart.) Plumel and their photocatalytic activity". *JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH AND TECHNOLOGY-JMR&T*, 13, 2006-2011 (2021). DOI: [10.1016/j.jmrt.2021.05.099](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.05.099).